

**BİYOKÜTLE ESASLI KARBON KÖPÜK
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Murat KILIÇ

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mart-2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1106F117.**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Murat KILIÇ'ın “**Biyokütle Esaslı Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu**” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi 23.03.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN	
Üye : Prof. Dr. YUDA YÜRÜM	
Üye : Prof. Dr. HÜSNÜ ATAKÜL	
Üye : Prof. Dr. ENDER SUVACI	
Üye : Yrd. Doç. Dr. ESİN APAYDIN VAROL	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BİYOKÜTLE ESASLI KARBON KÖPÜK ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Murat KILIÇ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN
2015, 183 sayfa

Bu çalışmada, ileri karbon malzemeler arasında önemli bir yere sahip olan ve genellikle fosil ziftlerden elde edilen karbon köpüğün biyokütle esaslı üretimi araştırılmıştır. Bu amaçla, biyokütle katranından elde edilen biyo-zift, karbon köpük üretiminde yeni bir karbon kaynağı olarak kullanılmıştır.

Üç aşamadan oluşan çalışmaların ilk aşamasında yedi farklı biyokütlenin (çam ağacı, meşe ağacı, fındık kabuğu, badem kabuğu, kozalak, çam talaşı ve *Euphorbia rigida*) pirolizi ile katran üretimi, ikinci aşamasında katrandan vakum distilasyonu ile biyo-zift üretimi, üçüncü aşamasında ise elde edilen biyo-ziftten karbon köpük üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen karbon köpüklerin ısı yalıtım malzemesi ve gaz depolanması (CO₂) uygulamalarında kullanımları araştırılmıştır.

Biyo-zift kullanımı sonucunda mikro ve mezo gözenek dağılımına ve fosil ziftlerden üretilen karbon köpüklerden daha yüksek yüzey alanına sahip karbon köpük üretimi gerçekleştirilmiştir. Zift esaslı üretilen malzemelerin ekonomik, teknolojik ve ekolojik dengesi göz önüne alındığında biyokütle katranından elde edilen biyo-ziftin, fosil ziftlere göre ileri karbon malzemelerin üretiminde verimli, düşük maliyetli, çevreye dost ve alternatif bir başlangıç malzemesi olarak etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Piroliz, Katran, Biyo-zift, Karbon Köpük.

ABSTRACT

PhD Dissertation

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIOMASS BASED CARBON FOAM

Murat KILIÇ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN
2015, 183 pages**

In this study, biomass based production of carbon foam which has an important place among advanced carbon materials and is usually derived from fossil pitch was investigated. For this purpose, bio-pitch obtained from biomass tar, was used as a new carbon source for producing carbon foam.

In the first part of the study, consisting from three parts, tar production from seven different biomass (pine, oak, hazelnut shell, almond shell, pine cone, saw dust, and *Euphorbia rigida*) by pyrolysis, in the second part bio-pitch production from tar by vacuum distillation, and in the third part production of carbon foam from the obtained bio-pitch was carried out. Usage of produced carbon foams as heat insulation material and in gas storage applications (CO₂) were investigated.

Carbon foam having micro and meso pore distribution and surface area higher than fossil pitch derived carbon foams were produced with the use of bio-pitch. Considering the economical, technological, and ecological balance of pitch based produced materials, it can be concluded that, bio-pitch obtained from biomass tar could be used as effective, low-cost, environmentally friendly, and alternative starting material in producing advanced carbon materials instead of fossil pitches.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, Bio-oil, Bio-pitch, Carbon Foam.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanını, ilgisini, bilgisini ve tecrübesini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, deneysel çalışmalarım süresince bilgisini ve ilgisini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ender SUVACI ve Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a,

Çalışmalarımla ilgilenip, destek veren hocalarım Prof. Dr. Ersan PÜTÜN ve Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a,

Doktora eğitimim boyunca dostluklarıyla yanımda olan arkadaşlarım Özkan KURUKAVAK, Özge ÇEPELİOĞULLAR, Özlem YAŞAR, Gamzenur ÖZSİN, Çisem KIRIBIYIK ve Murat AKDOĞAN'a,

Çalışmamın karakterizasyon aşamasında laboratuvarlarının kullanımı için gerekli izni veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığı ve Seramik Araştırma Merkezine ve NMR çekimlerinde yardımcı olan Gökhan DİKMEN'e,

Desteği ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren değerli eşim Zuhal KILIÇ'a, yaşamım boyunca her konuda bana güvenen ve destek veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat KILIÇ

Mart, 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON HAKKINDA GENEL BİLGİ	3
3. İLERİ KARBON MALZEMELER	10
3.1. Aktif Karbon	11
3.2. Karbon Fiber	13
3.3. Karbon Nanotüp	15
3.4. Grafen.....	16
3.5. Karbon Köpük	18
4. KARBON KÖPÜK	19
4.1. Karbon Köpüğün Tarihçesi	19
4.2. Karbon Köpüğün Özellikleri	20
4.3. Karbon Köpüğün Yapısı.....	21
4.4. Karbon Köpük Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	22
4.5. Karbon Köpük Üretim Aşamaları	23
4.6. Karbon Köpük Oluşum Mekanizması	25
4.7. Karbon Köpük Oluşum Termodinamiği	27
4.8. Karbon Köpüğün Kullanım Alanları.....	30
5. ZİFTLER	33
5.1. Ziftlerin Yapısı	33
5.2. Zift Çeşitleri	36

5.2.1. Kömür katranı zifti	36
5.2.2. Petrol zifti	36
5.2.3. Mezofaz zift.....	37
5.2.4. Biyo-zift	38
5.3. Ziftlerde İzotropik ve Anizotropik Yapı	39
6. BİYOKÜTLE VE BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ	42
6.1. Biyokütle Kaynakları	42
6.1.1. Bitkisel kaynaklar	43
6.1.2. Hayvansal artıklar	43
6.1.3. Şehir ve endüstri atıkları	43
6.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı	44
6.2.1. Selüloz.....	44
6.2.2. Hemiselüloz	45
6.2.3. Lignin	46
6.2.4. Ekstraktifler.....	47
6.2.5. İnorganik bileşikler	47
6.3. Biyokütle Enerjisi.....	48
6.4. Biyokütlenin Pirolizi	49
6.4.1. Selüloz pirolizi	50
6.4.2. Hemiselüloz pirolizi.....	51
6.4.3. Lignin pirolizi	52
6.5. Pirolizden Elde Edilen ürünler	52
6.5.1. Katı Ürün	53
6.5.2. Gaz Ürün.....	53
6.5.3. Sıvı Ürün.....	53
6.6. Biyokütle Sıvı Ürününün Zift Üretiminde Değerlendirilmesi	54
7. ÇALIŞMADA KULLANILAN HAMMADDELER HAKKINDA BİLGİ	56
7.1. Çam Ağacı.....	56
7.2. Meşe Ağacı.....	58
7.3. Badem Kabuğu.....	58

7.4. Fındık Kabuğu	60
7.5. Kozalak	61
7.6. Çam Talaşı	62
7.7. Euporbia rigida	63
8. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR	65
8.1. Fosil Yakıtlardan Zift Üretimi	65
8.2. Biyokütle Sıvı Ürününden Zift Üretimi	72
8.3. Fosil Ziftten Karbon Köpük Üretimi	74
8.4. Biyo-ziftten Karbonlu Malzeme Üretimi	81
9. DENEYSEL YÖNTEM	85
9.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler	87
9.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	87
9.1.2. Yığın yoğunluğu tayini	87
9.1.3. Nem miktar tayini	88
9.1.4. Kül miktar tayini	88
9.1.5. Uçucu madde miktar tayini	89
9.1.6. Sabit Karbon miktarı	89
9.1.7. Ekstraktif miktar tayini	89
9.1.8. Hemiselüloz miktar tayini	90
9.1.9. Lignin miktar tayini	90
9.1.10. Selüloz miktar tayini	91
9.1.11. Hammaddelerin elementel analizi	91
9.1.12. Hammaddelerin üst ısı değeri (HHV) tayini	92
9.1.13. Hammaddelerin termal analizi	92
9.2. Hammaddelerin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolyzi	94
9.3. Pirolyz Sıvı Ürünlerinin ¹ H-NMR Spektrumları	95
9.4. Katrandan Biyo-zift Üretimi	95
9.4.1. Biyo-zift verimi	97
9.4.2. Yumuşama noktası tayini	97
9.4.3. Tolüende çözünmeyen madde miktarı	98
9.4.4. Kül tayini	98

9.4.5. Üst ısı değeri (HHV) tayini.....	99
9.4.6. Yoğunluk tayini	99
9.4.7. Biyo-ziftlerin termal analizi	99
9.4.8. Elementel analiz.....	99
9.5. Biyo-ziftten Karbon Köpük Üretimi	100
9.5.1. Karbon köpük verimi	101
9.5.2. Basma dayanımı analizi	101
9.5.3. Gerçek (iskelet) yoğunluk tayini.....	101
9.5.4. Yığın (bulk) yoğunluğu tayini	101
9.5.5. Porozite tayini	102
9.5.6. Elementel analiz.....	102
9.5.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	102
9.5.8. Yüzey alanı ve gözenek analizi.....	103
9.6. Karbon Köpük İçin Potansiyel Uygulama Alanlarının Araştırılması	103
9.6.1. Isıl iletkenlik katsayısı tayini	103
9.6.2. Gaz depolama çalışmaları	104

10. DENEYSEL SONUÇLAR 105

10.1. Hammaddelerin Özellikleri	105
10.2. Hammaddelerin Termal Davranışları.....	106
10.3. Uygun Hammaddelerin Belirlenmesi.....	108
10.4. Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi	111
10.5. Katalitik Piroliz ile Aromatikliğin Arttırılması.....	116
10.6. Hammadde ve Katranların Elementel Analizi.....	120
10.7. Biyo-zift Üretim Sonuçları.....	121
10.7.1. Biyo-ziftlerin özellikleri.....	121
10.7.2. Biyo-ziftlerin termal davranışları.....	124
10.7.3. Biyo-zift özelliklerinin literatürle karşılaştırılması.....	129
10.8. Karbon Köpük Üretim Sonuçları	130
10.8.1. Sıcaklık ve basıncın karbon köpük oluşumuna etkisi	131
10.8.2. Karbon köpüklerin özellikleri	133
10.8.3. Karbon köpüklerin gözenek yapısı	135

10.8.4.Karbon köpüğü uygulama sonuçları	149
10.8.5.Karbon köpük özelliklerinin literatürle karşılaştırılması	152
11. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	153
KAYNAKLAR	156

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Amorf karbon	5
2.2. Karbonun allotropları	5
2.3. a) Grafitize edilemeyen, b) kısmen grafitize edilebilen, c) grafitize edilebilen karbon yapı modelleri	7
2.4. Karbonizasyon/grafitizasyon işleminde Marsh-Griffiths modeli.....	8
3.1. Aktif karbon ve gözenek yapısı.....	12
3.2. Karbon fiber ve yapısı.....	14
3.3. a) Tek duvarlı b) çok duvarlı karbon nanotüpler	15
3.4. Grafen'in molekül yapısı.....	17
4.1. Karbon köpük yapısı ve kullanılan terminoloji.....	22
4.2. Karbon köpük oluşum mekanizması.....	25
4.3. Termodinamik çevrim gerçekleştiren köpükleşme işleminin diyagramı	28
4.4. Karbon köpük oluşumunun blok diyagramı.....	29
5.1. Katran ve Zift örnekleri.....	33
5.2. Doğal zift yapısı	37
5.3. Biyo-ziftin temekl fonksiyonel gruplara göre yapı formülü	39
5.4. Mezofaz zift yapısı a) petrol zifti, b) AR mezofaz zifti	40
6.1. Selülozun kimyasal yapısı.....	45
6.2. Hemiselülozun kimyasal yapısı.....	46
6.3. Ligninin kimyasal yapısı	47
7.1. Badem bitkisi ve kabukları.....	60
7.2. Fındık bitkisi ve kabukları	61
7.3. Kızılçam kozalağı.....	62
7.4. Çam talaşı.....	63
7.5. Euphorbia rigida.....	64
9.1. Deneysel yöntem genel akış diyagramı.....	85
9.2. Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği	94
9.3. Vakum distilasyonunda kullanılan basınç-sıcaklık nomografi	96
9.4. Vakum distilasyonu deney düzeneği.....	97
9.5. Köpükleşme işleminde kullanılan alüminyum kalıp.....	100

10.1. Hammaddelere ait a) ağırlık kaybı-sıcaklık ve b) DTG eğrileri	106
10.2. Azot ortamı deney sonuçları	111
10.3. Statik ortam deney sonuçları	111
10.4. Fındık kabuğu için aromatikliğin ve sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi	112
10.5. Fındık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları	112
10.6. Meşe ağacı için aromatikliğin ve sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi. 113	
10.7. Meşe ağacının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları	113
10.8. Çam talaşı için aromatikliğin ve sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi.. 114	
10.9. Çam talaşının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları	114
10.10. Fındık kabuğunun katalitik piroliz sonuçları	119
10.11. Meşe ağacının katalitik piroliz sonuçları	119
10.12. Çam talaşının katalitik piroliz sonuçları	119
10.13. Biyokütle katranından elde edilen biyo-zift örneği.....	121
10.14. Fındık kabuğundan üretilen biyo-ziftin termal davranışı.....	126
10.15. Meşe ağacından üretilen biyo-ziftin termal davranışı.....	127
10.16. Çam ağacından üretilen biyo-ziftin termal davranışı	128
10.17. Biyo-ziftten üretilen karbon köpük örneği.....	130
10.18. Sıcaklığın karbon köpük verimine etkisi.....	131
10.19. Basıncın karbon köpük verimine etkisi.....	131
10.20. Basıncın poroziteyle olan ilişkisi	132
10.21. Eriyik ziftte kabarcık oluşum	136
10.22. Biyo-ziftten 500°C sıcaklık ve 10 bar basınçta üretilen karbon köpüklerin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve DFT metoduna göre gözenek dağılımları	138
10.23. Meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XY düzlemi.....	140
10.24. Meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XZ düzlemi.....	141
10.25. Meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-YZ düzlemi.....	142

10.26. Fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XY düzlemi	143
10.27. Fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XZ düzlemi.....	144
10.28. Fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-YZ düzlemi.....	145
10.29. Çam ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XY düzlemi	146
10.30. Çam ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XZ düzlemi.....	147
10.31. Çam ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-YZ düzlemi	148
10.32. Biyo-ziftten üretilen karbon köpüklerin CO ₂ tutma kapasiteleri	151

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Karbon elementinin özellikleri.....	3
2.2. Karbonun farklı kristal form özellikleri	7
4.1. Farklı hammaddelerden üretilen karbon köpüklerin özellikleri.....	21
4.2. Karbon köpüğün uygulama alanları	31
5.1. Ziftlerin yapısında belirlenen kimyasal bileşenler	35
5.2. Karbonlu malzemelerde yapısal düzenlik spektrumu	41
10.1. Hammaddelerin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça (%)	105
10.2. Biyokütlelerin azot ortamı piroliz sonuçları	110
10.3. Biyokütlelerin statik ortamı piroliz sonuçları	110
10.4. Fındık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları	112
10.5. Meşe ağacının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları	113
10.6. Çam talaşının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları	114
10.7. Fındık kabuğunun katalitik piroliz sonuçları	118
10.8. Meşe ağacının katalitik piroliz sonuçları	118
10.9. Çam talaşının katalitik piroliz sonuçları	118
10.10. Hammadde ve katranların elementel analiz sonuçları	120
10.11. Üretilen biyo-ziftlerin özellikleri	122
10.12. Üretilen biyo-ziftlerin elementel analiz sonuçları.....	123
10.13. Biyo-ziftlerin literatürde yer alan ziftlerle karşılaştırılması.....	130
10.14. Üretilen karbon köpüklerin özellikleri	134
10.15. Üretilen karbon köpüklerin yapısal karakterizasyon sonuçları.....	137
10.16. Üretilen karbon köpüklerin gözenek dağılımı.....	139
10.17 Karbon köpüklerin ısı iletkenlik katsayıları.....	149
10.18. Deneysel sonuçların literatürle karşılaştırılması	151
10.19. Karbon köpüklerin literatürle karşılaştırılması	152

1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknolojiye yüksek dayanımlı, düşük yoğunluklu, hafif ve ekonomik malzeme gereksinimi sürekli artmaktadır. Son yıllarda bilim ve teknoloji alanında yeni ve ileri malzemelerin üretimi ve özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır [1]. Bu malzemeler arasında karbon fiber, karbon köpük, aktif karbon, karbon nanotüp, grafen gibi gelişmiş karbon malzemeler kendilerine özgü mikro yapıları, birçok alandaki potansiyel uygulamaları ve beraberinde getirdiği yenilikler nedeniyle dünya çapında ilgi çekmektedir [2,3]. Yapılan çalışmalar karbonlu malzemelerin kendi alanlarındaki uygulamalarda yüksek sertlik, iletkenlik, özel dayanım, düşük yoğunluk, yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri ve bu sıcaklıklarda oksitlenmeme gibi avantajları nedeniyle diğer malzemelere göre ön plana çıktıklarını göstermektedir [4].

İleri malzemeler arasında ön plana çıkan karbon malzemelerin üretim yöntemlerine yönelik yapılan araştırmalar incelendiğinde, kullanılan hammaddelerin genellikle kömür, petrol, asfaltit ve petrol şeyli olduğu görülmüştür [5]. Aktif karbon, karbon fiber, karbon köpük vb. malzemeler, bu kaynakların katranından elde edilen ziftler ve sentetik mezofaz ziftlerden üretilmiştir [6]. Fakat fosil kaynakların ülkelere göre dağılımının kısıtlı olması, yakın bir gelecekte tükenme olasılığının bulunması, bu kaynaklardan elde edilen ziftlerin özelliklerini geliştirmek için ek ısı ve kimyasal işlemlerin gerekmesi, sürekli artan malzeme ihtiyacının karşılanmasında yaşanan zorluklar nedeniyle karbon malzemelerin üretiminde alternatif hammadde arayışının ve kullanımının önemi giderek artırmıştır.

Fosil kaynaklara alternatif ve ekonomik olarak biyokütlenin pirolizi ile elde edilen katranın önemi bilinen ve yaygınlaşan çalışmaların başında gelmektedir [7]. Fosil kaynaklara benzer olarak biyokütle de kompleks bir yapıya sahiptir. Ancak fosil yakıtlar belirli kaynaklardan elde edilirken, biyokütlenin en önemli özelliği, doğada kendi kendine yetişebilmesi, zararsız, ekonomik ve kolay bulunabilir olmasıdır. Ayrıca kompleks yapıları enerji, kimyasal ve hammadde üretimi gibi önemli alanlarda kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle

çoğunlukla yakılarak değerlendirilen biyokütle için yararlı kullanım alanı oluşturulması ve bundan katma değeri yüksek ürünler elde edilmesi oldukça önem kazanmıştır.

Teknolojik gelişmeye ve sanayileşmeye paralel olarak yaşanan hızlı kentleşme ve nüfus artışı ülkemizde de yeni ve ileri malzemelerin kullanımı ve üretimine yönelik talepleri arttırmıştır. Türkiye değerlendirebileceği farklı hammadde kaynakları ve kullanabileceği çevreye dost çevrim teknolojileri açısından önemli bir konumdadır [8]. Birincil enerji kaynakları rezervleri bakımından zengin olmayan, yakıt ve teknoloji bakımından genelde dışa bağımlı olan Türkiye, biyokütle kaynakları ve çeşitliliği açısından ise oldukça büyük bir potansiyele sahiptir [9]. Türkiye için kendi yenilenebilir kaynak potansiyelini değerlendirebileceği üretim teknolojilerine yönelmenin ülke çıkarları açısından hem ekonomik hem de ekolojik olarak büyük gelişmeler sağlayacağı bir gerçektir. Bu nedenle biyokütle kaynaklarının sıvı yakıt ve kimyasal ürünlere dönüştürülmesi için yapılacak çalışmaların ülke açısından büyük bir fırsat olacağı araştırmacılar tarafından öngörülmektedir. Türkiye'nin uzun vadede mevcut fosil kaynak durumu değişmeyeceği ve artan talepler nedeniyle araştırmacıların doğal kaynakları daha yoğun kullanması kaçınılmaz hale gelecektir [10].

Yukarıda anlatılanlara bağlı olarak yapılan bu tez çalışmasında, ileri karbon malzemelerin üretiminde kullanılan fosil ziftin yerine ucuz, kolay ve bol bulunabilen biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen sıvı üründen biyo-zift ve biyo-ziftten karbon köpük üretimi araştırılmıştır. Genel olarak üç aşamadan oluşan çalışmaların ilk aşamasında yedi farklı biyokütlenin (çam ağacı, meşe ağacı, fındık kabuğu, badem kabuğu, kozalak, çam talaşı, *Euphorbia rigida*) pirolizi ile katran üretimi, ikinci aşamasında katrandan vakum distilasyonuyla biyo-zift üretimi ve üçüncü aşamasında ise elde edilen biyo-ziftten karbon köpük üretimi yapılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda en iyi özellikleri gösteren karbon köpüklerin ısı yalıtım malzemesi ve son dönemlerde artan ilgiyle gözenekli malzemelere gaz depolanması (CO₂) uygulamalarında kullanımları araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların her bir aşamasının ardından elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

2. KARBON HAKKINDA GENEL BİLGİ

Latince kok kömürü anlamını taşıyan *carbo* kelimesinden gelen karbon, doğada yaygın olarak bulunan ve ametal özelliklere sahip bir elementtir [11]. Canlıların temel taşı olan ve evrende bolluk bakımından altıncı sırada yer alan karbonun, Dünyada bulunan toplam kütlesi yaklaşık olarak $7,5 \times 10^{19}$ kg olarak hesaplanmıştır. Bu miktar ağırlık olarak yerkabuğunun yaklaşık % 0,2'sini oluşturmaktadır [12].

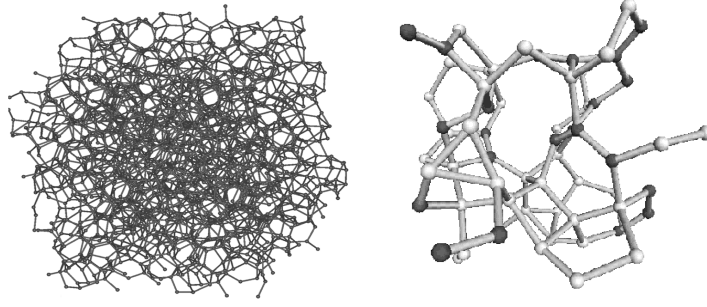
Genel özellikleri Çizelge 2.1'de verilen karbon, periyodik cetvelin IVA grubunda silisyum, germanyum, kalay ve kurşun elementleriyle birlikte yer alır [13]. Periyodik çizelgedeki başka birçok grubun tersine, IVA grubu elementleri, kimyasal özellikleri bakımından birbirinden çok farklıdır. Grubu temsil edici davranışı en az gösteren element ise karbondur. Grubun en hafif ve en az metalik elementi olmasına rağmen diğer elementlere göre birçok üstün özelliğe sahiptir [14,15]. Yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği yalnızca karbondadır. Karbon, bilinen elementlerin en çok yönlü olanıdır. Bileşiklerin % 94'ü (4 milyondan çoğu) karbon içerir. Belirli karbon bileşikleri, canlılardaki maddenin yaklaşık % 18'ini oluşturur (geri kalanı çoğunlukla sudur). Bu bileşikler, canlı hücrelerin planı olarak, hücre yapımında kullanılan yapıtaşları olarak işlev görürler. Yakıt işlevi gören başka karbon bileşikleri de, yeşil bitkilerde sürekli olarak yenilenir [16].

Çizelge 2.1. Karbon elementinin özellikleri [16]

Simgesi	C
Atom numarası	6
Atom ağırlığı	12,011 g/mol
Elektron dizilimi	$1s^2 2s^2 2p^2$
Yoğunluk	$2,267 \text{ g/cm}^3$
Erime noktası	3550°C (3823 K)
Kaynama noktası	3825°C (4098 K)
Erime ısısı	100 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	120 kJ/mol

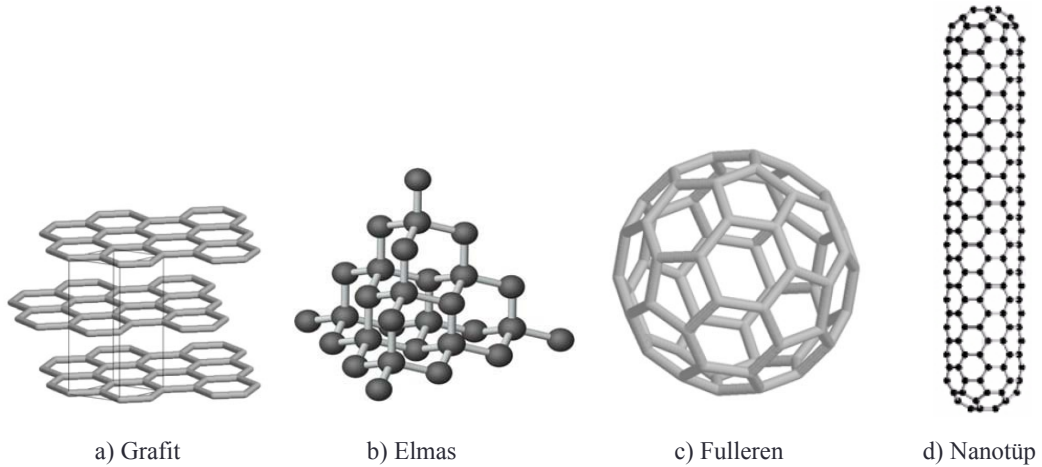
Karbon elementinin doğada en fazla bilinen üç farklı izotopu ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C 'tür. Bunların arasında ^{12}C ve ^{13}C en kararlı izotoplarıdır. Karbonun en bol bulunan ve atom ağırlığı konusunda uluslararası standart olarak kullanılan izotopu, doğal karbonun %98,89'unu oluşturan ^{12}C 'dir [17]. Doğal karbonun %1,11'ini oluşturan ^{13}C ise ikinci kararlı izotoptur ve doğada karbon izotoplarının ayrıştırılmasında ve nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi analitik işlemlerde prob olarak kullanılmaktadır. Yarılanma ömrü 5730 yıl gibi çok uzun bir süre olan diğer izotop ^{14}C ise karbonun beş radyoaktif izotopu arasında en kararlı ve en yararlı olanıdır [18,19]. Organizma öldüğü zaman, çevreyle karbon alışverişi durmakta ve geriye kalan radyoaktif ^{14}C izotopu miktarı, biyolojik kökenli maddelerin yaşını belirlemekte kullanılmaktadır [20].

Karbonun en düşük enerji seviyesindeki elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde olup, karbon hibritleşme sonucunda sp^3 , sp^2 ve sp^1 hibrit bağlarını oluşturabilmektedir. Karbonun bu özelliği, karbon atomuna kendisi ve diğer elementler ile tekli, çiftli ve üçlü bağ yapabilme yeteneğini sağlayabilmektedir. Bu nedenle karbon atomlarının oluşturduğu uzun zincirli moleküllerden oluşan sayısız kimyasal bileşik ve bu bileşiklerin çok farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri gözlenebilmektedir. Karbonun bu bağlanma özelliği aynı zamanda organik kimyanın da temelini oluşturmaktadır [21]. Karbon atomunun bu çeşitliliği farklı formlara sahip olmasına ve buna bağlı olarak da birçok allotropunun oluşmasını sağlamıştır. Yunancada öteki/diğer anlamına gelen “allos” ve biçim anlamına gelen “trop” kelimelerinden türetilen allotrop, aynı elementin farklı şekilde dizilerek doğada oluşturdukları farklı formlarına denmektedir [22]. Farklı dizilişleri ve yapılarından dolayı allotroplar farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir [23]. Karbonun farklı allotropları kristal ve amorf formunda bulunmaktadır. Karbonun belirgin, kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir (Şekil 2.1). Antrasit, bitümlü kömür, turba ve linyit bilinen karbonun amorf formlarıdır [24, 25].



Şekil 2.1. Amorf karbon [26,27]

Grafit, elmas, fulleren ve nanotüp kristal formundaki karbonun bilinen allotroplarıdır. karbon atomunun kristallerdeki dağılımına bağlı olarak oluşan allotropik formları, bu atomlardan oluşan farklı modifikasyonlara ve özelliklere sahip karbonlu malzemeler ile sonuçlanmıştır (Şekil 2.2) [28].



Şekil 2.2. Karbonun allotropları [29]

Grafit genel olarak yumuşak, yağlı, kâğıtta iz bırakan, siyah renkli bir katı maddedir. Bir grafit katmanında (grafen) her bir karbon atomu diğer üç karbon atomuna sp^2 hibritleşmesi ile hegzagonal bir yapı oluşturarak bağlanırken grafit tabakaları da iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanır. Çok kararlı, güçlü ve esnek bir yapıda olan her bir grafen katmanı kendi başına da kararlılığını koruyabildiğinden, komşu katmanlara çok zayıf bağlarla bağlanır. Bu nedenle tabakalar birbiri üzerinde kolayca kayabilirler [29]. Grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği buradan kaynaklanmaktadır. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince grafen katmanlarının grafitten ayrılarak kâğıdın üzerinde birikmesidir [30]. Grafit, yağ haline getirilip makinelerde, çalışan parçaların

birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. İçerisine kil katılıp biraz sertleştirilip kurşun kalemlerde uç olarak kullanılan malzeme de grafitir. Çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir ve aynı zamanda iyi bir elektrik iletkenidir. Bu nedenle, çamaşır makinesi ve elektrikli süpürge gibi cihazların elektrik motorlarının fırçaları grafitten yapılmaktadır. Son dönemlerde ise uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da kullanılmaya başlanmıştır [17,31,32].

Karbonun bir diğer allotropu olan elmas ise grafitin tersine bilinen en sert malzemedir. Elmasta bir karbon atomu diğer dört karbon atomuna sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral bir düzen oluşturarak bağlanır. Karbon atomları arasındaki bu bağların çok kuvvetli olması ve ortaklaşa bağlarla kenetlenmiş yapısı nedeniyle elmas çok sert ve kararlı bir yapıya sahiptir. Bu özellikleriyle elmas ısıya ve elektriğe karşı oldukça yüksek bir direnç gösterir ve iyi bir yalıtkan duruma geçer. 1955'e kadar, yanardağ kökenli doğal yataklar tek elmas kaynağıyken, o tarihten bu yana aletlerde ve pikap iğnelerinde kullanılan elmaslar, grafitin yüksek basınçlara ve sıcaklıklara uğratılmasıyla yapay olarak üretilmektedir [12, 33].

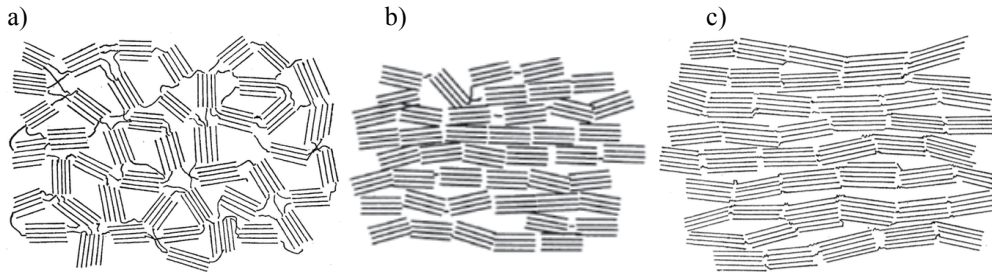
Kısa bir süre öncesine kadar karbonun grafit ve elmas dışında başka bir allotropu olduğu bilinmiyordu. Ancak son yıllardaki önemli gelişmelerle birlikte karbonun önemi daha da artmıştır. Bu gelişmelerin en önemlisi 1985 yılında Kroto ve ark. [34] tarafından grafitin lazerle buharlaştırılması sonucunda 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “buckminster fullerene” molekülünün keşfidir. Bu molekülün keşfi 1996 yılında Harold Kroto, Robert Curl ve Richard Smalley'e kimya dalında Nobel ödülünü getirmiştir [35,36]. Literatürde C_{60} şeklinde de sıkça anılan fulleren karbonun çok farklı bir allotropudur. Fullerenin yapısındaki bütün karbon atomları sp^2 hibritleşmesine yakın bir yapıdadır ama açılarının tamamı sp^2 hibritindeki gibi 120° değildir [37]. Genellikle altı karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanarak oluşturduğu içi boş küresel, silindirik ve halkasal yapılardır. Beşli veya yedili halkalar şeklinde birleştiği zaman yapı düzlemsellikten uzaklaşır. Futbol topuna benzeyen en küçük yapısı 60 karbonludur [38].

Fullerenlerin keşfinden sonra bir diğer önemli gelişme 1991 yılında Iijima [39] tarafından fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olan ve fullerenlerden daha üstün özellikler gösteren karbon nanotüplerin keşfi olmuştur [40]. Karbon atomlarının bal peteği şeklinde oluşturduğu levhanın silindirik şekilde sarılması ile meydana gelen karbon nanotüp yapılarında atomlar birbirleri ile sp^2 şeklinde (grafit plakada olduğu gibi) bağlanır, atomlar sadece altıgen geometri oluşturur ve her atomun sadece üç komşusu bulunur [41]. Karbonun dört allotropuna ait genel özellikler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Karbonun farklı kristal form özellikleri [21,42,43]

	Fulleren	Nanotüp	Grafit	Elmas
Bağ şekli	sp^2	$sp^2(sp^1)$	sp^2	sp^3
Bağ uzunluğu (Å)	1,46 (C=C)	1,44 (C=C)	1,42 (C=C)	1,54 (C-C)
Yoğunluk (g/cm ³)	1,72	1,40	2,26	3,52
Isıl iletkenlik (W/m.K)	0,4	3500	2800	15000
Elastite modülü (GPa)	16	1000	1054	1020
Erime noktası (K)	1180	4800	4450	4500
Elektronik özellikleri	Yarı iletken	İletken	İletken	Yalıtkan

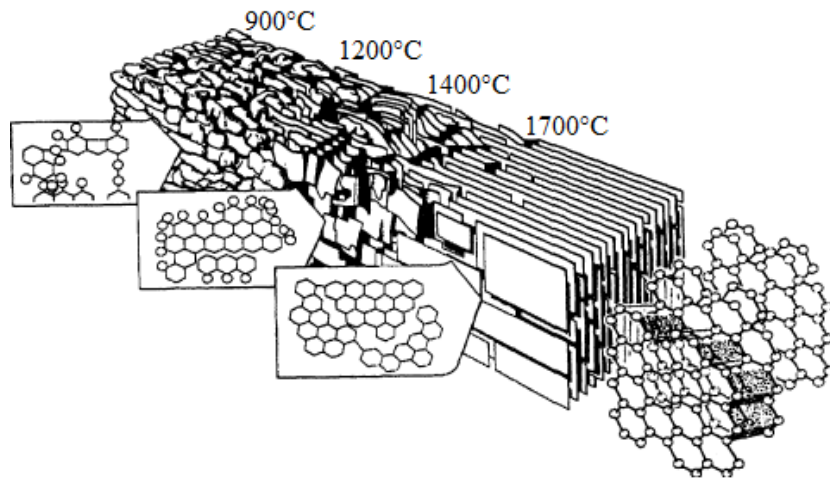
Karbon için yapılan bir başka sınıflandırma ise Franklin [44] tarafından ortaya atılan grafitize edilebilen ve grafitize edilemeyen karbonlar olmak üzere yapılan iki sınıflandırmadır. Grafitize edilemeyen yapılar izotropik karbonlar, grafitize edilebilen yapılar ise anizotropik karbonlar olarak tanımlanmıştır [45]. Bu yapılara ait dizilimler Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3. a) Grafitize edilemeyen, b) kısmen grafitize edilebilen, c) grafitize edilebilen karbon yapı modelleri [46]

Grafitize edilen karbon yapıları yüksek veya düşük basınçlarda 1700 ile 3000°C arasına ısıtıldıklarında üç boyutlu sürekli ve homojen yönlenmiş grafitik karbonlara dönüşürler. Grafitize edilen karbonlar, daha düzenli yapılara sahip oldukları için grafitik karbonlara dönüştürülürken daha az enerjiye gereksinim duymaktadırlar. Isıl işlem sonucunda birbirine paralel olarak yerleşmiş grafen katmanları meydana gelmektedir [44]. Bu da grafitik tabakaların birbiri üzerinde kaymasında daha az enerji ihtiyacına yol açmaktadır. Daha düzensiz yapılar ise grafitik tabakaların oluşturulmasında yüksek enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Diğer yandan, yapının daha düzensiz kısımları alifatik özellikteyken düzenli kısımları ise aromatik bileşiklere sahiptir [16]. Anizotropik özellik gösteren grafitize edilebilen karbonlar naftalin gibi aromatik hidrokarbonlardan üretilen mezofaz ziftler ile kömür katranı ve petrol ziftinden üretilmektedir [31].

Grafitize edilemeyen karbonlar ise 3000°C'nin üzerine çok yüksek basınçlar altında ısıtılmış olsa da homojen yönlenmiş grafitik karbonlara dönüştürülemeyen yapılardır. İzotropik özellik gösteren grafitize edilemeyen karbon yapıları odun ve fındık kabukları gibi biyolojik kaynakların selüloz veya lignininden üretilmektedir [47]. Ancak bazı durumlarda düşük ranklı kömürlerde çok yüksek basınç altında 2000°C'nin üzerine ısıtılan birçok grafitize edilemeyen karbonların çok az bir kısmının grafitize olabildiği belirlenmiştir [46]. Sıcaklık arttıkça değişen ve daha düzenli bir hale geçen kristal yapı Şekil 2.4'de gösterilmektedir [48].



Şekil 2.4. Karbonizasyon/grafitizasyon işleminde Marsh-Griffiths modeli [49]

Karbon esaslı malzemelerin üretimi ve kullanımı bir çok ülkede yaşam düzeyini etkilemiştir. Kalkınmış ülkelerin ekonomileri incelendiğinde büyük bir bölümünün karbon içeren yakıtların, polimerlerin, kimyasal maddelerin, dokumaların ve ilaçların işlenmesine ve üretimine dayandığı görülmektedir [16]. Günümüzde ise, üstün özelliklere sahip ileri teknoloji malzemelere olan gereksinim, karbon esaslı malzemelerin daha da dikkat çekmesine neden olmaktadır. Karbon esaslı malzemeler eşsiz özellikleri ve gün geçtikçe artan potansiyel uygulama ve araştırma alanları sayesinde dünya çapında büyük ilgi çekmeye devam etmektedir [50].

3. İLERİ KARBON MALZEMELER

Karbonlu malzemelerin sentezi ve uygulamaları çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Örneğin, 3000 yıl öncesinde, yakıtça zengin ortamda gerçekleştirilen kısmi yanma işlemi sonucunda üretilen karbon siyahı mürekkep, pigment ve dövme yapımında kullanılmaktaydı. Karbon bilimi ve karbon malzemelere olan ilgi özellikle 1985 yılında fullerenlerin [34] ve 1991 yılında ise karbon nanotüplerin [39] icadı ile artmış ve Curl, Kroto ve Smalley'e fullerenlerin keşfinden dolayı verilen 1996 Nobel Bilim Ödülü ile daha da büyümüştür [51].

Karbonlu malzemeler insanlık için her zaman önemli olmuştur. Tarih öncesi çağlardan beri ısı kaynağı ve adsorban olarak kullanılan kok kömürleri, kurşun kalem yapımında ve iletişim tekniklerinin geliştirilmesinde siyah mürekkebin içine katılan doğal grafit tozu, çelik üretiminde kullanılan grafit elektrotları, lastiklerin geliştirilmesinde takviye amaçlı kullanılan karbon siyahı, daha ince ve hafif bilgisayar ve kontrol panellerinin yapımında kullanılan grafit membran anahtarları, plastiklerin takviyesinde kullanılan karbon fiberler, nükleer reaktörlerde kullanılan yüksek saflıktaki grafit blokları, birincil lityum pillerin yapımında florin ile birlikte kullanılan grafit bileşikler, ikincil lityum-iyon pillerin yapımında kullanılan grafitler gibi karbon esaslı malzemeler günümüze kadar başarıyla kullanılmıştır [52].

Karbon malzemeler, gelişme dönemleri temel alınarak klasik karbonlar, yeni karbonlar ve nano karbonlar olmak üzere üç kategoride sınıflandırılmaktadır. Klasik karbonlar; elektrot olarak kullanılan sentetik grafit bloklar, karbon siyahı ve aktif karbonlar gibi üretim prosedürleri 1960'lardan önce geliştirilen yapıları içermektedir. 1960'larda ise bu klasik karbonlardan farklı karbonlu malzemeler üretilmiştir. Farklı hammaddelerden üretilen karbon fiberler, kimyasal buhar birikimi yöntemiyle pirolitik karbonlardan üretilen fiberler, yüksek sertlik ve gaz sızdırmazlığı sağlayan camsı karbonlar, yüksek-yoğunluklu izotropik karbonlar, yüksek elektrik iletkenliği gibi farklı işlevselliklere sahip ara bileşikler, karbon köpükler ve şeffaf karbon levhaların yapımında kullanılan elmas benzeri karbonlar gibi geliştirilen malzemeler yeni karbonlar sınıfı olarak adlandırılmıştır. 1990'lardan günümüze kadar kapalı kabuk yapısına sahip fullerenlerin,

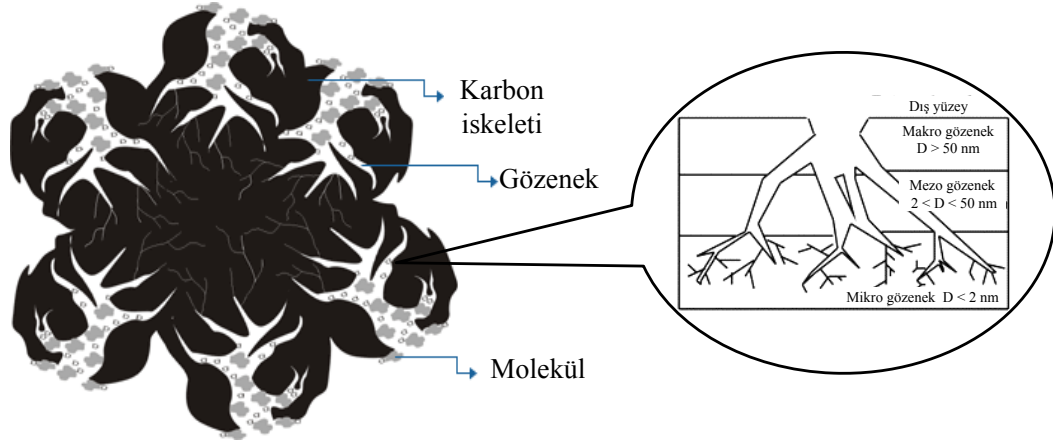
nanotüplerin ve grafenin keşfiyle ileri karbon malzemelere olan ilgi artmış ve nanoteknoloji alanında büyük bir dikkat çekmişlerdir. Bu dönemde keşfedilen fulleren, karbon nanotüp ve grafen ise nano karbonlar olarak sınıflandırılmıştır [52].

Farklı boyut, şekil ve kimyasal bileşime sahip amorf, gözenekli veya kristalin yapıdaki karbonlu malzemelerin hazırlanması karbonizasyon, grafitizasyon, yüksek gerilimli ark elektrik yöntemi, lazer yöntemi, hidrotermal karbonizasyon vb. farklı üretim yöntemleri ile mümkün olabilmektedir [53]. Belirtilen yöntemlerin her birinin kendine özgü üretim dinamiği ve kendine özgü avantaj ve dezavantajı olmasıyla birlikte üretim sonucu oluşan ürünler de farklılaşmaktadır [54]. İleri karbon malzemeler arasında aktif karbon, karbon fiber, karbon köpük, karbon nanotüp ve grafen günümüzde popülerliğini yitirmeyen, özelliklerini geliştirmeye ve potansiyel uygulama alanlarını genişletmeye yönelik çalışmaları artarak devam eden malzemelerdir.

3.1. Aktif Karbon

Gözenekli karbon malzemeler karbon esaslı malzemelerde önemli bir sınıf olarak bilinmekle birlikte çok çeşitli formlarda üretilebilmektedir. Bu malzemeler özellikle gaz ayırma işlemlerinde, sulardan safsızlıkların ayrıştırılmasında, katalizör destek maddesi olarak, elektrotların yapımında ve yakıt hücrelerinde olmak üzere pek çok yerde uygulama alanına sahiptirler [55]. Bunların arasında aktif karbon bilinen üretim yöntemleri ve uygulama alanları ile günümüze kadar varlığını sürdürmeyi başararak, araştırmacılar tarafından hala geliştirilen gözenekli karbon malzemelerinden biri olmuştur.

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir [56]. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi sayesinde, ticari anlamda en popüler adsorban olan aktif karbon, basitçe yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip amorf bir karbonlu malzeme olarak da tanımlanabilmektedir (Şekil 3.1). Çözeltideki molekül ve iyonları, gözenekleri aracılığıyla iç yüzeylerine doğru çektiklerinden dolayı daha çok adsorban olarak değerlendirilmektedir [57].



Şekil 3.1. Aktif karbon ve gözenek yapısı [58,59]

Aktif karbonlar, spesifik olmayan adsorbanlar olup yüksek gözenekli yapıları ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılmaktadırlar. Aktif karbon gerek sıvı faz, gerekse gaz faz uygulamalarında insan sağlığına zararsız olması nedeniyle endüstriyel boyutta havalandırma proseslerinde, gaz maskelerinde, tıp ve eczacılıkta, katalizör olarak sentez sanayinde, renk koku, tat ve diğer organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santrallerde, emisyon ortamındaki SO_2 'nin gideriminde, kimyasal ve farmasotik ilaçların saflaştırılmasında, altın ve gümüşün geri kazanımında ve elektrik-elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [60].

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık % 24'ü içme suyu arıtma işlemlerinde kullanılır. Nehirler, göller ve kuyular gibi içme suyu kaynaklarının çoğu bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler ve uçucu organik bileşiklerle kirlenmiş durumdadır. Aktif karbon ile toksik maddelerin uzaklaştırılması ve sudaki kötü kokuların giderilmesi sağlanır [61,62].

Gaz fazı uygulamalarında aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır. Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım

alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, karbondioksit ve karbon monoksit gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir [62,63].

Aktif karbon üretiminde, lignoselülozik temelli tarımsal atıklar, petrol türevi polimerik materyaller ve fosil yakıtlar hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir [64].

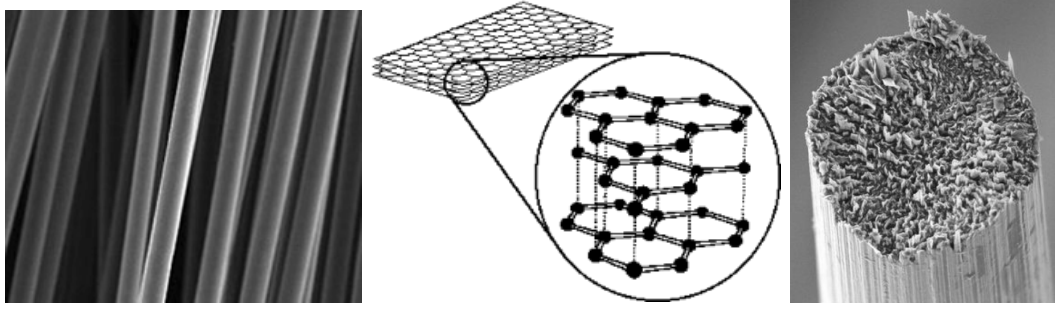
3.2. Karbon Fiber

Edison, pamuk ve bambu lifinden ürettiği karbon fiberlerin elektrik ampullerinde kullanılabileceğini 1879 yılında aldığı patentte göstermiştir. Bu patent karbon fiberlerin varlığını gösteren ilk belge olmuştur. İlk fiber yapısı ise 1889 yılında oluşturulmuştur. 1990'lı yıllarda petrol fiyatlarının hızla düşmesi ve uygun özellikleri nedeniyle karbon fiberlerin kullanımı hızla artmıştır [65].

Karbon fiber; çapı 0,005-0,010 mm olan son derece ince liflerden oluşan ve çoğunlukla karbon atomlarından oluşan ve kimyasal yapılarında %90'dan fazla karbon ile değişen oranlarda azot, oksijen ve hidrojen elementlerini içeren malzemelerdir. Karbon fiber epoksi matriksler ile birleştirildiğinde olağanüstü dayanıklılık ve sertlik özellikleri gösterir. Karbon fiber üreticileri devamlı bir gelişim içerisinde çalışmalarından dolayı, karbon fiberlerin çeşitleri sürekli değişmektedir [66]. Hafif ve iyi mekanik özelliklere sahip oldukları için otomotiv, denizcilik ve savunma sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Karbon fiberler, son yıllarda yüksek performanslı kompozitlerin hazırlanmasında en çok kullanılan takviye elemanlarından biridir. Lastik, kaporta koltuk, tampon, gösterge paneli, yelkenli gövdesi gibi birçok parça karbon fiber veya karbon fiber esaslı kompozitler kullanılarak yapılmaktadır [67,68].

Karbon fiberin SEM görüntüsü ve yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir. Karbon fiberler, paralel karbon tabakaları yerine fiber eksenine paralel iki boyutlu karbon şeritler içerirler. Bu şeritler, fiber yüzeyine paraleldir. Karbon şeritlerin bazıları fiber eksenini boyunca uzanırken, bazıları düzensiz bir şekilde yönelir. Karbon

fiberde, fiber eksenine boyunca uzanan tabakalar kompleks bir biçimde birbirlerine bağlıdır. Karbon fiberlerin mükemmel mukavemete sahip olmasının nedeni, karbon şeritlerinin iç kısımlarda kıvrılması ve birbirine güçlü molekül içi bağlar ile bağlı olmasıdır. Bu yüzden, karbon fiberlerde karbon tabakaları grafitte olduğu gibi birbiri üzerinden kayamaz [69].



Şekil 3.2. Karbon fiber ve yapısı [70-72]

Karbon fiber üretiminde Poliakrilonitril (PAN), kömür ve petrol katranlarından üretilen ziftler, naftalinden üretilen sentetik mezofaz ziftler, selüloz ve fenolik reçine, polivinildenklorür veya polivinildenklorür kopolimerleri ve polimidin yaygın olarak kullanılmaktadır. PAN esaslı karbon fiberler, ziftten elde edilen fiberlere göre daha iyi mekanik özelliklere sahiptir. Bu yüzden, birçok uygulama alanında ve endüstride PAN esaslı karbon fiberlerin kullanımı tercih edilir [73]. Ancak en büyük dezavantajı pahalı ve düşük darbe dayanımına sahip olması ve atmosfer ortamında 450°C'nin üzerinde oksitlenmesidir. Buna karşın kömür ve petrolden elde edilen ziftten daha ekonomik ve yüksek performanslı karbon fiberler üretilmektedir. Genel olarak izotropik ziftten yüksek performans karbon fiber ve mezofaz ziftten genel amaçlı karbon fiberler ve aktif karbon fiberler üretilir. Katran ve ziftin ekonomik olmasının nedenleri ise şöyle sıralanmaktadır:

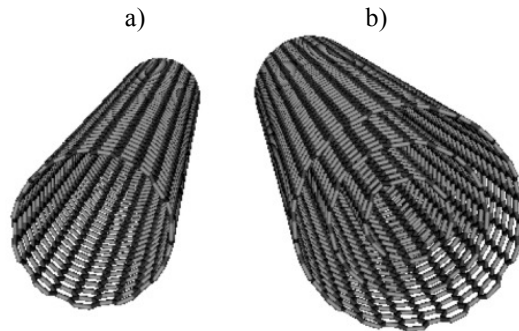
1. Hammadde olarak kullanılan zift, poliakrilonitril liflerinden %40-50 daha ucuzdur.
2. Ziftten elde edilen karbon fiberlerin yapısı grafit yapısına, PAN liflerinden elde edilenlerden daha yakındır ve bu nedenle daha az enerji ile grafit haline getirilebilmekte, daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede karbonize edilebilmektedir.

3. Zift PAN'dan daha az miktarda azot, hidrojen ve diğer elementlerden içerdiği için karbonizasyon sırasında üretilen karbon miktarı daha fazladır. PAN liflerinden %40-45 oranında karbon fiber elde edilirken, bu oran katran ve zift kullanıldığında %75 olmaktadır [74].

3.3. Karbon Nanotüp

İleri karbonlu malzeme denilince akla ilk gelen malzemelerden biri karbon nanotüplerdir. 1991 yılında Japon bilim adamı Sumio Iijima [39] tarafından fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olan ve fullerenlerden daha üstün özellikler gösteren çok duvarlı karbon nanotüplerin keşfiyle birlikte, özellikle nanobilim olmak üzere birçok farklı alanda yoğun biçimde araştırılmaya başlanmıştır [75].

Karbon nanotüp ismi sadece birkaç nanometre genişliğindeki boyutlarından gelmektedir. Diğer bir ifadeyle karbon nanotüpler özellikleriyle kendilerini elektronik ve mekaniksel uygulamalarda kullanışlı yapan silindirik karbon molekülleridir. Karbon nanotüpler bir kristalin grafit tabakasının (grafen) silindir şeklinde kesiksiz olarak sarılmış şeklidir. Bu yapılar üretim yöntemine bağlı olarak tek veya çok duvarlı, açık veya kapalı uçlu, düz veya spiral şeklinde olabilmektedir (Şekil 3.3). Karbon nanotüpler; yalıtkanlık, yarı iletkenlik veya süper iletkenlik gibi çok değişik elektronik özellikleri ile sertlik, elastiklik veya dayanıklılık açısından farklı davranış özellikleri göstermektedir. Karbon nanotüplerin 2800°C'da bile kararlı yapısının devam ettiği, elektrik iletkenliği özelliğinin korunduğu ve bu şartlarda bakır tellerden bin kat daha iletken olduğu tespit edilmiştir [76].



Şekil 3.3. a) Tek duvarlı b) çok duvarlı karbon nanotüpler [77]

Karbon nanotüpler 1991 yılından beri, moleküler elektronik, nanoprob, sensör üretimi, kompozit malzeme üretimi ve enerji depolama alanlarında kullanılmıştır. Moleküler elektronik ürünlerin üretimi amacı ile ağırlıklarının düşük olması, yüksek elastik modülü ve dayanımları ile birlikte metalik ve yarı metalik özellik gösteren nanotüplerin kullanımı giderek artmıştır. Özellikle düz panel ekranlar, elektron mikroskoplarında elektron tabancası, mikro dalga amplifikatörü gibi alanlarda ve nanoboyutta transistör yapımında kullanımları araştırılmaktadır [78]. Ancak nanotüplerin uygulamalarının en büyük sorunlarından birisi yüksek miktarlarda üretimlerinden sonra safsızlıkların uzaklaştırılmasıdır. Geliştirilecek tekniklerle karbon nanotüp yapılarının çok daha saf biçimde elde edilmesi mümkün olup potansiyel uygulama alanlarının genişlemesine yardımcı olacaklardır [79]. Kaydedilen ilerlemeler sonucunda karbon nanotüpler birçok alanda önemini koruyan bir malzeme konumuna gelmiştir [80].

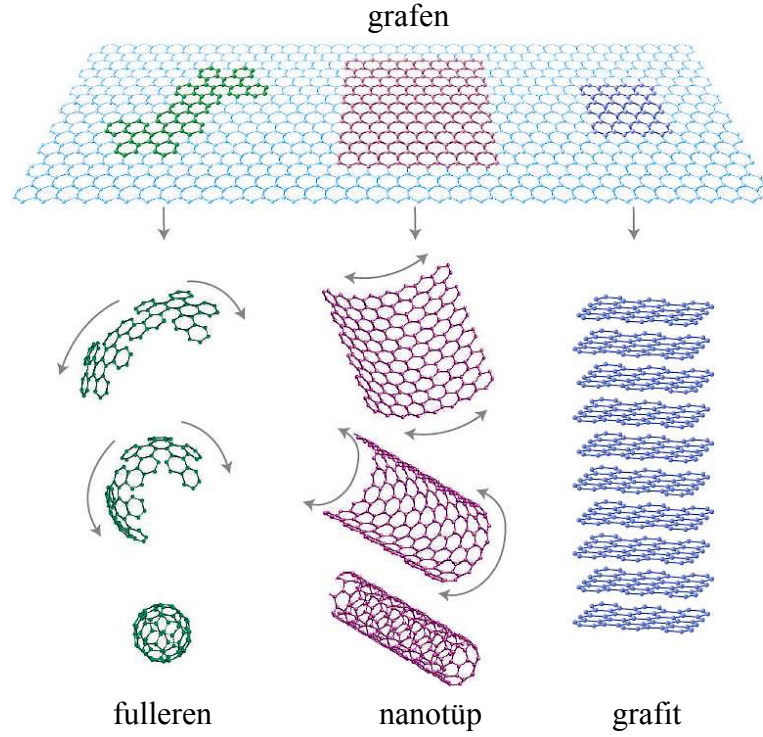
3.4. Grafen

2004 yılında, İngiltere’de Manchester Üniversitesi’ndeki iki bilim adamı, grafen adı verilen ve ilginç özelliklere sahip olan karbon bazlı bir madde üretmiştir. Araştırmacı Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından [81] “21. Yüzyılın en ilginç maddesi” olarak tanımlanan bu buluş, 2010 yılında fizik alanında Nobel ödülü kazanmalarını sağlamıştır [82].

Bal peteği kristal yapısında, sp^2 melezleşmesi yapan; grafitin, nanotübün ve fulleren’in (C_{60}) ana yapıtaşı olan grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender örneklerinden birisidir. Bir başka tanımla grafitin, yalnızca bir atom kalınlığında tabakalara ayrılmış halidir. Karbon atomları 1s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp^2 melezleşmesi yaparken boşta kalan p_z orbitalleri de grafen malzemesine sıradışı özellikler kazandırmaktadır. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma (çelikten 200 kat daha güçlü) özelliğini kazandırmıştır [83].

İki boyutlu malzeme olan grafen, diğer tüm boyutlardaki grafitik materyaller için bir yapıtaşı olarak düşünülebilir. Grafen temel yapısı kullanılarak farklı malzemeler geliştirilebilmektedir (Şekil 3.4). Grafen temelli malzemeler

içerisinde en çok bilinenleri fulleren, karbon nanotüp ve grafitir. Grafen kendi içerisinde küp oluşturacak şekilde katlanırsa sıfır boyutlu yapı olarak bilinen fulleren elde edilir. Eğer grafen yapısı kendi eksenini etrafında sarılırsa bir boyutlu yapılar olarak bilinen nanotüpler oluşur. Birden fazla grafen tabakası üst üste dizilirse üç boyutlu bir yapılar olarak bilinen grafit elde edilir [84].



Şekil 3.4. Grafen'in molekül yapısı [81]

Özellikle grafen tabakasının farklı şekillerde katlanmasıyla elde edilen sıfır, bir ve iki boyutlu yapılar kuantum sınırlama etkisine sahip olduklarından elektronik araştırma alanında oldukça yoğun ilgi görmektedirler. Grafen yüksek elektrik ve termal iletkenlikte, kuantum Hall etkisine sahip, yarı metal veya sıfır bant enerjili yarı iletken, transparan, esnek, hafif ve çok kuvvetli gibi daha bir çok araştırma konusu olan özelliklerinden dolayı, oldukça fazla kullanım alanına sahip gelecek için umut verici bir malzeme olarak değerlendirilmektedir [84].

Grafenin kendine özgü özelliği de oda sıcaklığında elektronların herhangi bir çarpışma olmadan oldukça uzun mesafeleri kat edebildiği bir malzeme olmasıdır. Karbon atomlarının bağ yapmak için dört elektronları vardır. İki boyutlu olan grafende üç bağ yaptıklarından, dördüncü elektron kristalde

serbestçe dolaşır ve grafene yüksek iletkenlik kazandırır [85,86]. Tek katmanlı grafen yüzeyler güneş hücreleri için elektrodlar oluşturma, algılayıcılarda kullanılma, lityum pillerde anod elektrod malzemesi ve etkili sıfır bant aralıklı yarı iletkenler olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Grafenleri elektronik uygulamalar için çekici yapan bir özellik, içinde elektronların fotonlar gibi davranabilmeleri ve saniyede 800 kilometre gibi yüksek bir hızla hareket edebilmeleridir. Yarı iletken endüstrisinin elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri alt sınıra ulaşılacak olmasıdır. Silikon tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman sadece tek bir atom kalınlığındaki grafen, bu soruna alternatif oluşturabilecek bir kapasiteye sahiptir. Bu sebepten INTEL ve IBM gibi dev teknoloji şirketleri grafen ile alakalı araştırmaları etkin bir biçimde desteklemektedirler [87-89].

3.5. Karbon Köpük

Bilgileri bir sonraki bölümde daha detaylı olarak verilecek olan gözenekli karbonlu malzemelerden bir diğeri de karbon köpüktür. İlk olarak 1960'ların sonlarında Walter Ford tarafından keşfedilmiş olup, üstün özellikleri olan bir malzemedir. Karbon köpüğü diğer gözenekli malzemelerden ayırt eden en önemli özelliği içten bağlantılı bir ağ yapısından oluşmasıdır. Karbon köpükler eşsiz özellikleri nedeniyle havacılık ve uzay sanayi, otomotiv sanayi, ısı koruma sistemleri, ısı transfer sistemleri, yakıt pilleri, izolasyon panelleri, katalitik konvertörler, medikal malzemeleri gibi bir çok kullanım alanlarına sahiptir. Keşfinin ardından birçok araştırmacı tarafından geliştirilen karbon köpük özellikleri ve üretim süreçleri halen birçok konuda barındırdığı bilimsel boşluktan ötürü, ilgi çekici ve üstün özellikli bir malzeme olarak betimlenebilir. 2000 yılında ise R&D dergisi tarafından yılın en önemli 100 inovatif ürününden biri olarak seçilen bu karbon esaslı malzeme, ucuz bir şekilde üretimi sağlandığı zaman piyasada çok daha fazla uygulama alanına sahip olacaktır [90].

4. KARBON KÖPÜK

Sıvı ya da katı faz içinde dağılan bir çok gaz kabarcığının yakalanmasıyla oluşan yapı olarak tanımlanan köpük, düşük yoğunluğa sahip gözenekli malzemeleri tanımlamada kullanılan bir terimdir [91]. 20. yüzyılın başlarından itibaren çeşitli yöntemlerle üretilen katı köpükler, yüksek dayanım ve hafiflik özellikleriyle pek çok alanda kullanılmaya başlanan önemli bir mühendislik malzemesidir [27]. Farklı tipteki köpük malzemeleri arasında karbon köpük, sahip olduğu eşsiz özellikleriyle yeni nesil bir karbonlu malzeme olmuştur.

4.1. Karbon Köpüğün Tarihçesi

Karbon köpük terimi ilk olarak Walter D. Ford [92] tarafından 1960'lı yıllarda polimerik köpüklerin karbonizasyonu ile üretilen ağ şeklinde yapısı olan malzemeye camsı karbon köpük ismi verilmesiyle ortaya çıkmıştır. Bu çalışmanın ardından araştırmacılar karbon köpük için farklı kullanım alanları, değişik üretim yöntemleri ve alternatif hammadde arayışı üzerine odaklanarak karbon köpüğün özelliklerini geliştirmeye ve maliyetini düşürmeye çalışmışlardır [93].

1967 yılında Googin ve ark. [94] üretilen köpüğün polimerizasyonu ile karbon köpük üreterek, ilk defa köpüğün yapısının ve özelliklerinin başlangıç hammaddesi değiştirilerek kontrol edilebileceğini keşfetmişlerdir.

1976 yılında Raley ve ark. [95] sigara dumanına karşı filtre malzemesi olarak kullanılmak üzere vinilidin klorür polimer ve amonyağı birlikte kullanarak karbon köpük üretmişlerdir.

1981 yılında Bonzom ve ark. [96] farklı hammaddeler kullanarak petrol ve kömür katranı ziftlerinden ısı ve ses yalıtımında kullanmak üzere karbon köpük üretmişlerdir.

1988 yılında Hopper ve Pekala [97] toksik ve zararlı gazların emilmesinde kullanılmak üzere sodyum klorit ve fenolik reçineyi tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözündürüp karıştırarak hazırladıkları malzemeyle karbonize edilebilir karbon köpük üretmişlerdir.

1990'lı yıllara kadar üretilen karbon köpükler grafitize edilemediği için genellikle ısı yalıtımı malzemesi olarak değerlendirilmiştir. Yeni nesil ileri karbon köpüklerin üretimi ise zift ve kömür gibi hammaddelerin kullanımıyla 1990'lı yıllarda başlamıştır. 1990'lı yılların başında Wright Patterson Hava Kuvvetleri Araştırma Laboratuvarındaki bilim adamları polimer esaslı köpüklere göre daha düşük maliyete sahip mezofaz türevli ziftten ilk grafitik karbon köpük üretmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda daha önce üretilen karbon köpüklere kıyasla daha hafif ve dayanıklı karbon köpük üretimi gerçekleştirmişlerdir [98].

Karbon köpük üretim maliyetinin azaltılması amacıyla Stiller tarafından West Virginia Üniversitesi'nde başlangıç maddesi kömür kullanılarak geliştirilen yöntemle mükemmel ısı yalıtkanlık ve çok yüksek dayanıklılığa sahip köpükler üretilmiştir [15].

1997 yılında ise Oak Ridge Ulusal Laboratuvarından (ORNL) araştırmacı James Klett'in [99-101] ilk defa naftalinden üretilen sentetik mezofaz ziftinin kullanımıyla üretilen grafitik karbon köpük, yüksek ısı iletimi (180 W/m.K) gibi sahip olduğu özellikler ve potansiyel uygulama alanları bakımından gözenekli karbon malzemeler arasında öne çıkan bir malzeme haline gelmiştir.

4.2. Karbon Köpüğün Özellikleri

Üretim sürecine ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak karbon köpüğün sahip olduğu özelliklerin başında düşük yoğunluk, yüksek mekanik dayanım, sıcaklıkla artan mekanik dayanım, sıcaklığa bağlı olarak farklılık gösteren yüksek termal iletkenlik, düşük ısı genleşme, gözenekli yapı, yüksek elektrik iletkenliği ve korozyon direnci ve kullanılacağı alana göre şekil alabilme gibi özellikler gelmektedir [102].

Genel olarak karbon köpük 1200°C'in altında üretilirse düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip, termal olarak yalıtkan bir malzeme elde edilirken, 2000°C'in üzerinde üretilirse, yüksek ısı iletkenlik katsayısına sahip termal olarak iletken bir malzeme elde edilir. Bunun nedeni, dağınık bir şekilde sıralanan aromatik halkaların sıcaklık arttıkça grafit benzer özellik gösteren düzenli bir kristal yapıya geçmesidir [103].

Farklı hammaddeler kullanılarak üretilen karbon köpüklerin özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Karbon köpüğün yoğunluk değerinin 0,2-0,7 g/cm³ arasında değişmesi oldukça hafif bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Gözenek boyutlarının ise genellikle 1000-7000 nm arasında değişmesi, aktif karbonlarla kıyaslandığında çok büyüktür [96]. Karbon köpüğün gelişimine paralel olarak grafitik karbonların üretilmesiyle elde edilen köpüklerin basma dayanımı ve ısı iletkenlik gibi özellikleri ise oldukça gelişmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı hammaddelerden üretilen karbon köpüklerin özellikleri

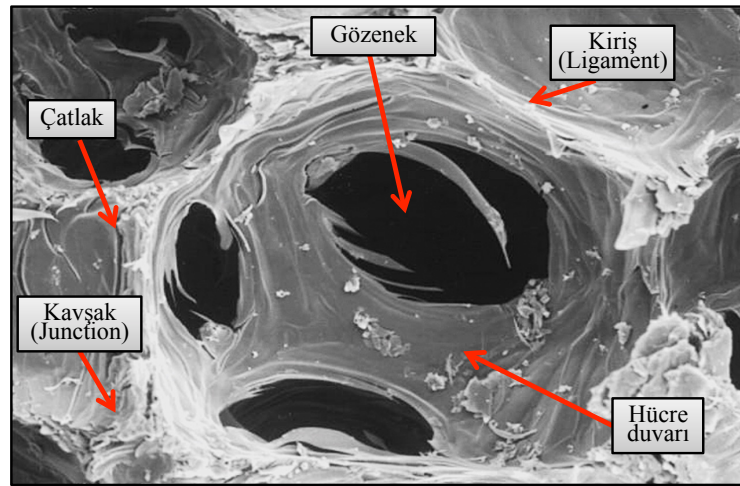
Karbon köpük tipi	Isıl iletkenlik (W/m.K)	Porozite (%)	Basma dayanımı (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm ³)	Kaynak
Ultramet’s RVC	0,085	-	0,763	0,042	[104]
ERG’s RVC	-	-	0,48	-	[104]
Touchstone	0,40	-	20,70	0,50	[104]
MER	0,05	-	7,00	0,62	[104]
ORLN	0,30	-	3,50	0,65	[104]
WVU	-	-	18,70	0,31	[105]
ChSF	-	-	17,40	0,59	[105]
MPCF-1	-	89,90	-	0,32	[106]
MPCF-2	-	72,70	-	0,51	[106]
PocoFoam	100	-	3,4	0,40	[107]

4.3. Karbon Köpüğün Yapısı

Karbon köpükler genel olarak aktif karbonlar tarafından temsil edilen gözenekli karbonlar sınıflandırmasında sözde-gözenekli karbonlar olarak adlandırılmaktadır. Ancak bu malzemelerin belirgin bir şekilde ayrımının yapılması gerekir. Aktif karbon mikro ve mezo gözenek gibi nanometre büyüklüğündeki gözeneklerle karakterize edilirken, karbon köpük mikrometre boyutlarında büyük gözeneklerle karakterize edilmektedir [52].

Karbon köpüğün yapısı ve bu yapıyı daha iyi açıklayabilmek için kullanılan terminoloji Şekil 4.1’de verilmiştir. Köpükler, gözenek yapıları temel alınarak açık hücreli ve kapalı hücreli köpükler olmak üzere iki ana grupta

sınıflandırılmaktadır. Açık hücreli köpüklerde, gözenekler birbirleriyle bağıntılıdır ve bu hücrelerde akışkan giriş çıkışı olmaktadır. Kapalı hücreli köpükler ise gözeneklerinin birbirleriyle hiçbir bağıntısı olmayan ve içerisinden herhangi bir akışkanın girip çıkmadığı tür köpükler olarak tanımlanmaktadır. Genellikle kapalı hücreli köpükler, açık hücreli köpüklere göre daha yüksek dayanıma sahiptirler. İki hücre duvarının birleştiği çizgi kiriş (ligament), en az üç hücrenin birleştiği nokta ise kavşak (junction) olarak adlandırılmaktadır. Duvarların içerisinde ise mikropor, mezopor ve hatta makrapor gözenekler içeren çatlaklar yer almaktadır. Bu gözenekler taramalı elektron mikroskobu altında görülemezken genellikle azot adsorpsiyonu analiziyle belirlenebilmektedir. Kısaca karbon köpük, kirişlerin birbiriyle içten bağlantılı bir ağ yapısını oluşturduğu gözenekli bir malzemedir [52].



Şekil 4.1. Karbon köpük yapısı ve kullanılan terminoloji [101, 108]

4.4. Karbon Köpük Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Karbon köpüğün uygulama alanları ve sahip olduğu özellikler karbon köpük yapımında kullanılan hammaddeye ve üretim metoduna göre farklılık göstermektedir. 1960’lardan günümüze kadar karbon köpük yapımında kullanılan hammaddeler kömür katranı [109,110] ve petrol [96,111-113] zifti, poliakrilonitril [114-117], vinilidin klorit polimeri [118-122], poliüretan [94,115,123-125],

sentetik mezofaz zift [126-128], fenolik polimer [129], kömür [130,131], asfaltit [132] ve pirolizlenebilir organik bileşikler [96] olmuştur.

Günümüzde verimlilik ve ekonomik olma açısından çalışmalar, daha çok kömür katranı ve petrolden elde edilen ziftler ile naftalinden üretilen sentetik mezofaz zifti üzerine yoğunlaşmıştır. Çünkü aromatik hidrokarbonların kompleks karışımlarından oluşan mezofaz esaslı ziftlerden üretilen karbon malzemenin yapısı grafit yapısına benzemektedir. Bu nedenle, maliyeti düşürmek amacıyla petrol ve kömür katranından mezofaz ziftler elde edilerek karbon köpük üretiminde kullanılmaktadırlar. Mitsubishi firması tarafında sentetik yollardan üretilen AR mezofaz zifti kömür katranı ve petrolden elde edilen ziftlere göre içerisinde safsızlıklar barındırmadığından köpüklemeye uygun başka bir zift olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında Türkiye’de farklı asfaltit ve bitümlü şist kaynakları kullanılarak petrol ve kömüre alternatif zift kaynakları üzerine çalışmalar yapılmaktadır [103].

4.5. Karbon Köpük Üretim Aşamaları

Çeşitli hacimlere ve gözeneklere sahip olan karbon köpük, farklı alanlarda uygulanmak üzere değişik yöntemler kullanılarak üretilmektedir. Basınç ve sıcaklık karbon köpük üretiminde en önemli parametrelerdir. Farklı sıcaklık ve basınçlar uygulandığında karbon köpüğün yoğunluk, dayanım, ısıl iletkenlik, hücre yapısı gibi fiziksel özellikleri değişiklik göstermektedir. Genel olarak zift esaslı karbon köpük üretimi sırasıyla köpükleşme, stabilizasyon, karbonizasyon ve grafitizasyon olmak üzere dört kısımdan oluşmaktadır [17,133].

Köpükleşme işleminde zift basınç altında ısıtılır. Sıcaklık arttıkça uçucu organik maddeler açığa çıkmaya başlar ve bu uçucu organik gazlar birbirleriyle birleşerek gaz formda kabarcıklar oluşturur. Daha sonra bu uçucu bileşenler kabarcıklar halinde yapıyı terk ederler. Son olarak bu kabarcıkların olduğu ortamlarda basıncın etkisiyle daha yoğun bir ortam oluşur ve karbon köpüğü oluşturan gözenek, kırıç ve kavşaklar meydana gelir. Genellikle köpükleşme işleminde uygulanan son sıcaklık 500°C ve basınç 5-50 bar arasındadır [134].

Karbon köpük üretiminde homojen bir yapı elde etmek amacıyla yapılan stabilizasyon işlemi, mezofaz ziftin erime sıcaklığının 10–40 K üzerinde gerçekleşir. Sıcaklık istenen seviyenin altında olursa oksidasyon işlemi yetersiz kalarak, karbonizasyon sırasında karbon köpüğün yapısındaki gözeneklerin kapanmasına neden olabilir. Bu sıcaklığın aşılması durumunda ise oksitlenmiş tabaka kalınlaşarak köpüğün bozulmasına neden olur. Stabilizasyon işlemi ortama saf oksijen ya da kuru hava beslenerek 8–24 saat arası bir sürede gerçekleşir ve köpük ağırlığının % 5–10 artması ile son bulur. Stabilizasyon işlemine tutulan köpük daha sonra oda sıcaklığına soğutularak karbonizasyon işlemi için hazır hale gelir [135]. ORLN'den Gallego ve Klett [104] geliştirdikleri yeni bir yöntemle stabilizasyon ve sıcak üfleme gibi işlemleri uygulamadan yüksek grafitik özelliklere sahip karbon köpük üretince, yüksek maliyetli ve zaman alan bu işlemler günümüzde fosil ziftlerin kullanıldığı çalışmalarda uygulanmamaya başlamıştır.

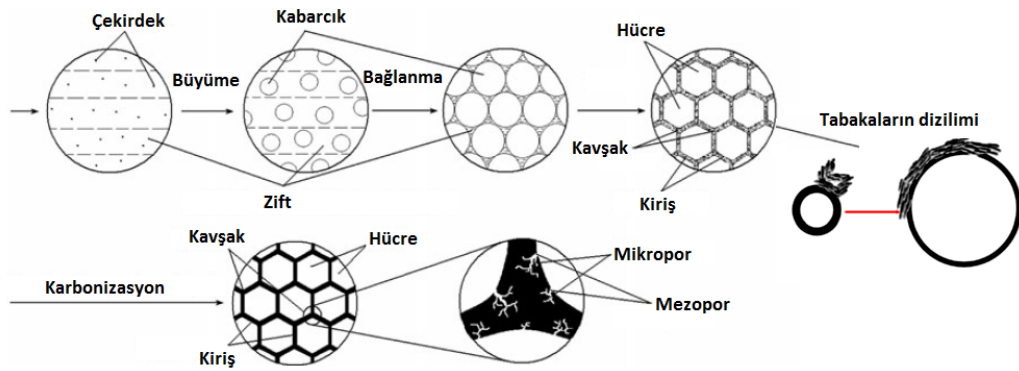
Karbonizasyon işlemi ise karbon köpüğün içindeki safsızlıkları ortadan kaldırmak için uygulanır. Karbonizasyon olayı 800-1200°C arasında bir sıcaklıkta gerçekleşir. Karbon köpüğün dağılmaması amacıyla aynı zamanda ortama azot, argon veya helyum gazlarından biri beslenir. Köpük üzerinde çatlaklara neden olabilecek ısıl gerilmelerin yaşanmaması için sıcaklığın kontrollü bir şekilde artırılması önemlidir. Buna göre ısıtma hızı 1-5°C/dak arasında seçilmelidir. Elde edilen karbon köpüğünün en az 1 saat süreyle yüksek sıcaklıkta tutulması gerekmektedir. Bir saatlik karbonizasyon işlemi sonrasında köpük aynı şekilde yavaşça oda sıcaklığında soğutulmalıdır [136].

Karbon köpük, karbonizasyon aşamasından sonra 2200-3000°C arasında, inert ortamda ısıtılarak köpüğün grafitize olması sağlanır. Grafit yapıda olan karbon köpüğü atomlarının dizilişleri daha düzgün olduğundan, elektrik ve ısı iletkenlikleri daha yüksektir. Uygulanan ısıl işlem sırasında karbon köpük içerisinde kalan az miktardaki hidrojen uzaklaştırılmış olur [137].

4.6. Karbon Köpük Oluşum Mekanizması

Karbon köpük üretiminde gözenek oluşumu sıcaklık, basınç ve ısıtma hızı gibi çalışma koşullarına bağlıdır. Karbon köpük oluşumunun tipik mekanizması Şekil 4.2’de verilmiştir. Köpükleşme işlemi kısaca beş adımda gerçekleşir [138];

1. Basınç altında ziftin ısıtılması
2. Ziftteki uçucu gazların salınımı
3. Çekirdekleşmenin başlaması
4. Kabarcıkların büyümesi
5. Gözenek oluşumu



Şekil 4.2. Karbon köpük oluşum mekanizması [142]

Basınç altında ısıtılan zift ilk önce akışkan hale gelir. Ardından yumuşama noktasının üzerine ısıtılan ziftin yapısında bulunan alifatik hidrokarbonlar ve kalan uçucular ısı etkisiyle bozunmaya uğrar. Bu bozunmayla birlikte bazı seri piroliz reaksiyonları oluşur. Piroliz gazları ve kalan uçucular köpükleşme ajanı olarak çalışır [134]. Bileşenlerin yüksek molekül ağırlıkları, sisteme verilen basınç ve ziftin yüzey gerilimi etkisiyle ziftten salınan mikroskobik gazlar yapıdan uzaklaşamaz ve ziftin içinde çekirdekleşmeye başlar [95].

Sıcaklığın artmasıyla ziftin yapısından ayrılmaya devam eden gazlar bu çekirdeklerin içine difüzlenerak çekirdeklerin genişlemesini ve kabarcık oluşturmasını sağlar. Kabarcıklar büyüdükçe kabarcık duvarlarının uzatılması için kesme kuvveti yaratır. Bu kesme kuvveti aynı zamanda ziftte disk şeklinde bir yapıda olan ve düzensiz halde yığılmış aromatik hidrokarbon düzlemleri arasında

kayma gerilimi yaratır ve bu düzlemlerin düzenli sıralanmasına ve kiriş eksenine paralel olarak yerleşmesini sağlar. Kabarcıkların büyümesiyle oluşan kayma geriliminin kirişlerde kavşaklara göre daha yüksek olması nedeniyle aromatik hidrokarbon düzlemlerinin yönlenme derecesi kirişlerde kavşaklara göre daha düzgündür [139].

Köpükleşme işlemi sırasında kabarcıklar genişleyerek birbirlerine temas ederler. Bu aşamada iki taraflı oluşan gerilim kuvveti sonucunda hücre kirişi inceler ve zayıflar. Bu gerilim çok yüksek olduğunda hücre kirişi ortadan kalkar ve gözenekler birbirine bağlanır. Bunun sonucunda birbirine bağlı gözenekler oluşur [138].

Kabarcıkların büyümesi ziftin yarı-kok halini almasına kadar devam eder. Ancak gazlar henüz ziftten ayrılmamış durumdadır ve kabarcıklar içindeki basınç reaktörün basıncından farklıdır. Basınç farklılığı hücre duvarlarının dayanımını aştığında hücre duvarı kırılır ve köpük içine kabarcıklar birbirleriyle bağlantılı hale geçer. Bazı hücreler birbirleriyle temas edemez bunu sonucunda kapalı gözenekler oluşur [140,141]. Reaktör içindeki basıncın düşürülmesi ve oda sıcaklığına soğutulmasıyla uçucu maddeler yapıyı terk eder ve gözenek oluşumu tamamlanır. Genel olarak köpükleşme işlemi için aşağıdaki genellemeler yapılabilir.

- i. Reaktördeki basınç arttıkça ve sıcaklık azaldıkça, piroliz gazlarının miktarı ve oluşan gözeneklerin büyüklüğü azalır. Çünkü basınç arttıkça gözenek boyutu küçülür ve sonuçta kiriş ile kavşaklar giderek büyür. Bu durum yığın yoğunluğunu arttırırken poroziteyi azaltır.
- ii. Kullanılan ziftin kendi özelliklerine göre hücre duvarı kalınlıkları, kabarcıkların büyüklüğü, mekanik ve termal özellikleri farklılık gösterir [142].
- iii. Yumuşama noktası yükseldikçe kiriş ve kavşakların yönlenmesi daha iyi gerçekleşir ve daha az mikro çatlaklar oluşur. Ancak yumuşama noktası çok yüksek olursa ziftin viskozitesi artar. Bu nedenle daha az gaz açığa çıkar ve küçük gözenekler oluşur. Sonuçta elde edilen karbon köpüğün yığın yoğunluğu artmış olur.

- iv. Yumuşama noktası çok yüksek olan ziftte gözenekler homojen olmayan şekilde büyüyerek hücre duvarlarının kalınlaşmasına neden olur. Bu durum gözenekler arası bağlantının sağlanmasını azaltır ve daha çok kapalı gözeneklerin oluşmasına ve açıklığın azalmasına neden olur.
- v. Düşük basınç altında gözenek daha rahat büyür, çapı artar ve buna bağlı olarak da açıklık daha da artmış olur.

4.7. Karbon Köpük Oluşum Termodinamiği

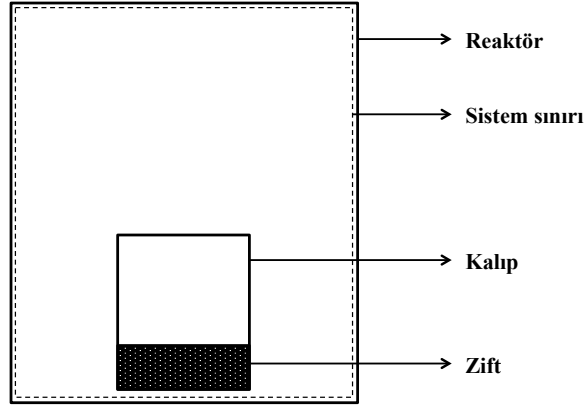
Porozite; bir malzemenin içerisindeki boş alanların ölçümü olup, boşlukların hacminin toplam hacme oranıyla belirlenir. Porozite aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$\phi = \frac{V_v}{V_T} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_b} \quad (4.1)$$

burada V_v malzemenin gözenek hacmi , V_T toplam veya yığın hacim, ρ_a yığın yoğunluk ve ρ_b gerçek yoğunluktur. Gözenek hacmi ise malzemenin toplam hacminden iskelet (gerçek) hacminin çıkartılmasıyla hesaplanır.

Karbon köpük üretiminde en önemli noktalardan biri kontrollü gözenek oluşumunu sağlamaktır. Çünkü yüksek gözenekliliğe ve açıklığa sahip karbon köpük içerisinden geçecek herhangi bir akışkan açısından verimli, yüksek ısıl ve basma dayanımına sahip bir yapı meydana getirir. Poroziteyi etkileyen en önemli parametreler ise köpükleşme işleminde uygulanan basınç ve sıcaklıktır [106].

Genel olarak köpükleşme işleminde ziftin erimesi, gözeneklerin oluşumu, eriyik ziftin soğuyup sertleşerek gözenekli bir yapı haline gelmesi durumunun termodinamik bir çevrim gerçekleştirdiği düşünülürse, bu işlemin sıcaklığa ve basınca karşı analizini yapmak mümkün hale gelmektedir [138]. Ziftten karbon köpük üretiminin yüksek basınç ve sıcaklık reaktöründe gerçekleştirilmesi, bu sistemin kapalı bir sistem olarak kabul edilebileceğini gösterir. Bu işlemin bir diyagramı Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Termodinamik çevrim gerçekleştiren köpüklenme işleminin diyagramı

Benzer bir analiz Wang ve arkadaşları [138] tarafından gerçekleştirilmiş ve köpüklenme işleminde uygulanan sıcaklık ve basıncın poroziteye olan ilişkisini araştırmışlardır. Termodinamik analizin gerçekleştirilebilmesi için yapılan varsayımlar aşağıda sıralanmıştır.

- i. Sistemde gerçekleşen herhangi bir enerji kaybı yok,
- ii. Reaktör ve çevresi arasında herhangi bir kütle değişimi yok,
- iii. Sıcaklık düştükçe basınç da düşüyor,
- iv. Ziftin sıcaklığı ve basıncı sisteme verilen inert gaz azotla eşit,
- v. Köpüklenme işlemi sırasında oluşan reaksiyonlar sistemi basitleştirmek için ihmal edilir.

Bu varsayımlar sonucunda oluşan termodinamik çevrim Şekil 4.4’de verilmiştir. Burada;

P, T, V : ziftin fiziksel özellikleri

m : ziftin ağırlığı

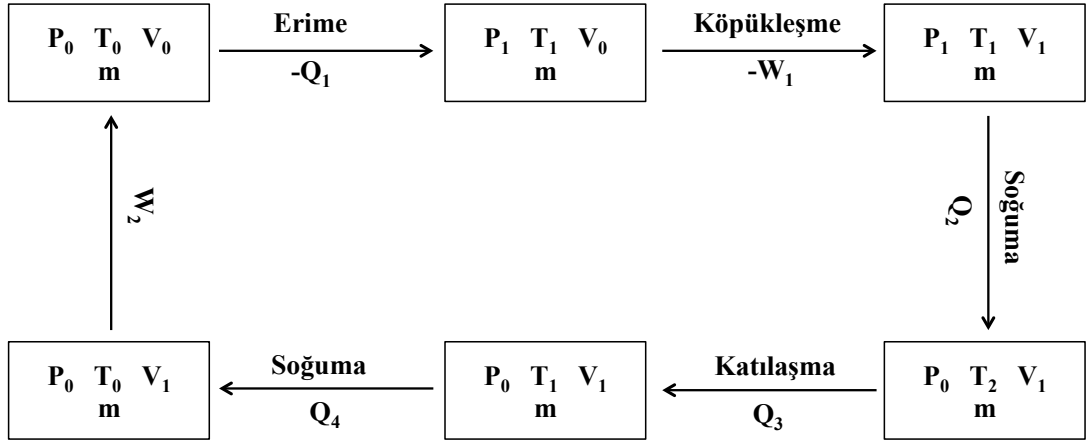
Q_1 : ziftin erimesi için verilen ısı

Q_2 : sıcaklığın azalması sonucunda eriyik ziftten salınan ısı

Q_3 : köpüğün katılaşması sonucunda salınan ısı

Q_4 : köpüğün soğuması sonucunda salınan ısı

W_1 : genleşen ziftin yaptığı iş



Şekil 4.4. Karbon köpük oluşumunun blok diyagramı [138]

Kapalı sistemde belirli sınırlar içinde bulunan sabit bir kütle için termodinamiğin birinci yasası (enerjinin korunumu) aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [143]:

$$Q - W = \Delta E \quad (4.2)$$

Çevrim oluşturan bir hal değişimi için ilk ve son haller aynı olacağından;

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 0 \quad (4.3)$$

olur. Bu durumda çevrim için birinci yasa aşağıdaki şekilde yazılır.

$$Q - W = 0 \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4) gözönüne alındığında karbon köpük üretim sisteminin enerji denkleğinin son hali aşağıdaki gibi olur:

$$-Q_1 + W_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 - W_2 = 0 \quad (4.5)$$

Burada;

$$W_1 = P_1(V_1 - V_0) \quad (4.6)$$

$$W_2 = 0 \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.5) yeniden düzenlenirse;

$$W_1 = Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4 \quad (4.8)$$

Eşitlik (4.6) ve (4.8) birleştirilirse;

$$V_1 - V_0 = (Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4) / P_1 \quad (4.9)$$

Eğer;

$$Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4 = Q \quad (4.10)$$

ve P_1 (son basınç) = $P_{\max}$ olarak kabul edilirse eşitlik (4.9) kısaca aşağıdaki şeklini alır:

$$\Delta V = V_1 - V_0 = Q / P_{\max} \quad (4.11)$$

Elde edilen eşitlik köpüğün hacmindeki değişimi verir. Bununla birlikte porozite tanımına göre;

$$\phi = \frac{V_v}{V_T} = \frac{V_1 - V_0}{V_1} \quad (4.12)$$

Eşitlik (4.11) ve (4.12) yeniden düzenlenirse eşitlik son durumda aşağıdaki halini almış olur.

$$\phi = \frac{Q}{V_0 P_{\max} + Q} \quad (4.13)$$

Elde edilen eşitlik (4.13) porozitenin özellikle basınca bağlı olarak nasıl değiştiğini belirtir. Formül yardımıyla, porozite kontrol edilebilir. Formülden de anlaşılacağı üzere basıncın artırılması poroziteyi azaltacaktır.

4.8. Karbon Köpüğün Kullanım Alanları

Karbon köpük düşük yoğunluk, yüksek sıcaklık direnci, termal yalıtkanlık veya iletkenlik, düşük ısıl genleşme, gözenekli yapı, yüksek gözeneklilik ve mekanik dayanım gibi benzersiz özelliklerinden dolayı otomotiv, enerji, tıp, askeri, uzay ve havacılık, gemi yapımı ve ısıl işlemler olmak üzere pek çok uygulama alanında kullanılabilen yeni nesil ileri bir malzeme olmuştur. Genel olarak karbon köpüğün kullanıldığı uygulama alanları Çizelge 4.2’de verilmiştir [17]. Bu alanlar arasında özellikle tıp, enerji ve havacılık sektöründe son yıllarda karbon köpüğün kullanımıyla önemli gelişmeler yaşanmıştır.

Çizelge 4.2. Karbon köpüğün uygulama alanları

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

Karbon köpük, mekanik dayanımı ve gözenekli yapısıyla biyoyumluluğu kanıtlanmış bir malzemedir. Karbon köpüğün sıçan kemiklerine yerleştirilip biyoyumluluğu araştırıldığında, üç ayın sonunda karbon köpüğün etrafında ince bir fibröz kapsül oluştuğu, köpüğün gözenekleri arasında gevşek bağ dokusunun ve kapsülün üzerinde ise damarlanmanın arttığı gözlemlenmiştir [144]. Karbon nanotüplerle kaplanmış karbon köpüklerin ise implant malzemesi olarak kullanıldığında, osteoblast hücrelerinin yapışmasını ve çoğalmasını sağladığı belirlenmiştir [145]. Ayrıca kemik defektlerinde karbon köpüğün biyoyumluluk göstermesi, kemiklerin onarımında kullanılabileceğini göstermiştir [146].

Uzay ve havacılık sektöründe yüksek sıcaklıklarda yapısal fonksiyonunu ve bütünlüğünü koruyacak ve daha iyi manevra kabiliyetine sahip hava yapılarının geliştirilmesi için ileri teknoloji malzemelere olan ihtiyaç, gelişen teknolojiyle birlikte sürekli artmaktadır [147]. Karbon köpük yüksek ısıl iletkenlik ve sıcaklığa

karşı dayanımı özellikleri sayesinde radarlarda, teleskoplarda, roket motorlarında kullanılan nozüllerde ve sandviç yapılarda çekirdek elemanı olarak kullanılmaktadır [148].

Yakıt hücresi gibi enerji uygulamalarında elektrokimyasal hücre içerisinde karbon köpük, yüksek elektrik iletkenliği ve malzemelerle kimyasal reaksiyon vermemesi sayesinde elektrolit olarak kullanılabilir. Karbon köpükler iyi ısı iletim özellikleri sayesinde reaksiyon sırasında ısınan hücreleri, kanallarında dolaşan su ile soğutarak çalışabilir halde kalmasını sağlamaktadır. Ayrıca yakıt pillerinde karbon köpükleri kullanılarak hücreye giren havanın nemli ve sıcak olması da sağlanmış olmaktadır. Mevcut yöntemlerde içeri giren hava önce nemlendirilir ve daha sonra ısıtılır. Ancak ısıtma sonunda mevcut nemli havanın nem miktarında azalma olur. Karbon köpük kullanıldığında ise giriş koşullarına bağlı olmaksızın hava sıcak ve nemli kalmaktadır [149,150].

Sonuç olarak karbon köpük kendine özgü özellikleri sayesinde bir çok alanda tek veya başka malzemelerle ortak bir şekilde kullanılmaktadır. Karbon köpüğün özellikleri geliştikçe yeni kullanım alanlarının oluşacağı ve gözenekli malzemeler arasında sürekli ön planda olacağı düşünülmektedir.

5. ZİFTLER

Katran; petrol, kömür, biyokütle gibi organik maddenin havasız ortamda ısıl bozundurulması ile elde edilen çok yoğun siyah bir sıvıdır (Şekil 5.1). Alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşan oldukça karmaşık bir organik yapıya sahiptir. Zift ise katranın ısıtılarak distilasyonu ile uçucu organik maddelerin ayrılmasından sonra elde edilen siyah, yapışkan, oda sıcaklığında katı ve kolaylıkla kırılabilen, vücut sıcaklığında yumuşayan ve kaynayan su içerisinde eriyen kokulu bir maddedir (Şekil 5.1). Ziftler, belirli bir erime sıcaklığına sahip olmayıp, geniş bir yumuşama noktası aralığına sahiptirler. Molekül ağırlıkları ve içeriğindeki organik maddelere göre ziftlerin yumuşama noktaları 50 ile 350°C arasında değişebilmektedir [142].



Şekil 5.1. Katran ve Zift örnekleri

5.1. Ziftlerin Yapısı

Kimyasal bileşimde aromatik hidrokarbonların ve heterosiklik bileşiklerin yoğun olarak bulunduğu kompleks bir karışım olan ziftler, eriyik haldeyken soğutulduğunda, kristalleşmeksizin katılaşır. Ziftlerdeki aromatik hidrojenin alifatik hidrojene oranı ise ziftin üretildiği hammaddeye bağlı olarak değişmektedir. Ziftlerdeki hidrojen aromatikliği (aromatığın toplam hidrojen atomlarına oranı) 0,3 ile 0,9 arasında değişmektedir. Ziftlerde bulunan alifatik hidrojen ise genellikle aromatik halkaya bağlanmış alkil yan zincirleri şeklindedir.

Ziftlerdeki heterosiklik bileşenlerin içeriği de ziftin yapıldığı maddelere bağlıdır [142]. Ziftler basitçe büyük aromatik merkezlere sahip yapılar olarak düşünülebilir. Bu aromatik yapılara uzun alkil zincirleri eklenmesi ile ziftler yumuşayıp, çözünabilmektedirler [151].

Ziftlerin detaylı moleküler yapılarının tam anlamıyla karakterize edilmesi oldukça zordur. Ayrıca, ziftlerin karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle ziftlere birçok analitik yöntem uygulanamamaktadır. Bunun başlıca sebebi analitik yöntemler için gerekli olan çözünürlük ve uçuculuk gibi özelliklerin, ziftlerde son derece sınırlı olmasıdır. Ayrıca, analitik teknikler moleküllerin geometrik konfigürasyonlarının belirlenmesi bakımından birçok yönden yetersiz kalmaktadır. Karakterizasyonunun zorluğunun yanı sıra, aynı analitik sonuçlara sahip ziftlerin bile işlenmesi esnasında zaman zaman farklı malzeme davranışları gözlemlenebilmektedir [152]. Ziftler toluen, piridin, kinolin gibi güçlü solventler içinde çözünabilirliği ile karakterize edilirler [151].

Riggs ve ark. [153] doymuş hidrokarbonlar, naftalenler, polar aromatikler ve asfaltenler olmak üzere dört farklı kimyasal yapının ziftlerin içeriğinde olduğunu belirtmişlerdir. Düşük molekül ağırlığına sahip alifatik hidrokarbonlar, ziftin doymuş hidrokarbon fraksiyonunu oluşturur. Düşük molekül ağırlıklı aromatikler ve doymuş halkalı yapılar ise ziftin naftalen kısmını oluşturmaktadır. Polar aromatik yapılar ise daha yüksek molekül ağırlığına sahip olup, daha heterosiklik olma eğilimindedirler.

Ziftler aşağıda verilen yapılar şeklinde olabilir;

- tek fazlı fakat çok ince miselleri içeren kolloidal bir dispersiyon,
- az da olsa disperse katı maddeleri içeren iki fazlı bir madde,
- anizotropik ve izotropik fazlardan oluşan iki fazlı bir madde,
- tek bir anizotropik faz içeren bir madde (mezofaz),
- izotropik ve anizotropik fazlarla beraber disperse katı madde de içeren çok fazlı bir madde [154].

Zender ve ark. ise [155] ziftlerin bileşimlerini inceleyerek, belli kimyasal bileşenlerin ziftlerin yapısında bulunduklarını belirlemişlerdir. Bu bileşenler Çizelge 5.1'de verildiği gibi son derece kompleks aromatik ağırlıklı kimyasal yapılardır.

Çizelge 5.1. Ziftlerin yapısında belirlenen kimyasal bileşenler [154]

Kimyasal Bileşenler
Polisiklik aromatik hidrolarbonlar (PAH)
Alkillenmiş polisiklik aromatik hidrolarbonlar
Siklopentan parçacıklarının olduğu polisiklik aromatik hidrolarbonlar
Kısmen hidrojenize olmuş polisiklik aromatik hidrolarbonlar
Oligo-ariller ve origo aril metanları
Hetero süstitiye (NH ₂ , OH) polisiklik aromatik hidrolarbonlar
Polisiklik aromatik hidrolarbonların karbonil türevleri
Polisiklik hetero-aromatik bileşenler (tiyofen, piridin gibi)

Ziftlerin bileşimlerindeki bu farklılık, yapısal özelliklerinde kayda değer değişimlere yol açar. Ziftler, karmaşık yapılarından dolayı ötektik karışımlar gibi davranıp, camsı özellikler gösteriler. Geniş bir sıcaklık aralığında yumuşama davranışı gösteren ziftler, yumuşadığında daha düşük viskoziteye sahip olurlar. Ziftler yumuşama noktasından sonra daha da ısıtıldıklarında bir seri fiziksel ve kimyasal değişim (örneğin yan zincirlerin ve hidrojenin yapıdan ayrılmasından dolayı gerçekleşebilecek polimerizasyon, kondenzasyon, moleküler düzenlenme vb.) göstererek, kok yani, erimeyen bir hidrokarbona dönüşürler. [133, 156,157].

Zift üretiminde üç nokta önem taşımaktadır: i) yüksek aromatik içeriğe sahip hammadde, ii) polimerizasyon ve iii) reaksiyona girmeyen moleküllerin reaksiyon ortamından ayırımı. Polimerizasyon aşamasında, zift molekülleri kümelenerek “Brooks ve Taylor” kürecikleri denilen yapıları oluştururlar. Polimerizasyon devam ettikçe nematik, yani hiçbir yerleşim düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli moleküller tarafından karakterize edilen sıvı kristalin bir faz (mezofaz) oluşur. Genellikle ziftin, koka dönüşümü mezofaz zift denilen ara bir sıvı kristalin oluşumundan sonra gerçekleşir [158].

5.2. Zift Çeşitleri

Ziftleri kömür katranı zifti, petrol zifti ve sentetik ziftler olarak üç alt başlıkta toplamak mümkündür. Kömür katranı zifti ve petrol ziftine literatürde doğal ziftler de denilmektedir. Doğal ziftler petrol rafineri işlemleri ve kok üretimi sırasında bir yan ürün olarak oluşur [152].

5.2.1. Kömür katranı zifti

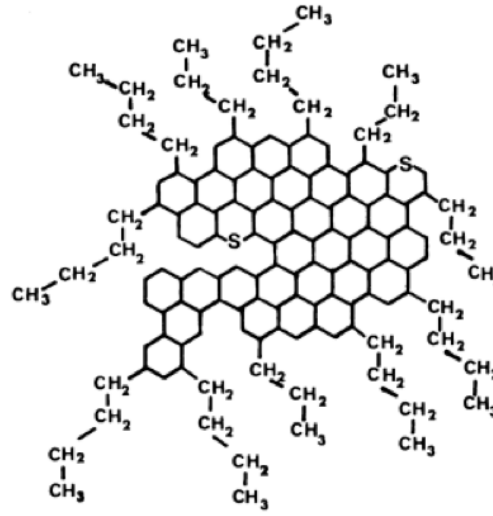
Kömür katranı zifti, petrol ziftinden farklı olarak yapısında dağılmış partikül maddeler içerebilir. Bu maddeler de erimeyen bir yapı oluşturarak, kinolinde çözünmeyen kısım ve yüksek sıcaklıkta sıvı kristallere dönüşebilecek mezofaz kürecikler olarak belirlenebilir. Kömür katranı zifti elementel olarak, karbon, hidrojen ve az miktarda oksijen ve azottan oluşur. Azot, heterosiklik halkalarda ve sübstitiye nitril grubunda bulunurken, oksijen fenolik veya heterosiklik halkalarda bulunabilir. Sülfür atomları ise nadiren beş halkalı gruplarda gözlemlenir [152].

5.2.2. Petrol zifti

Petrol zifti, petrol rafinasyonunda farklı süreçler sırasında oluşabilmektedir. Katalitik kraking dip ürünü, nafta veya petrol yağlarının buhar kraking ile üretimi esnasında açığa çıkan yan ürünler ve ham petrol distilasyonu esnasında oluşan kalıntı ve petrol ziftinin elde edilebileceği petrol rafinasyon ürünleri petrol ziftinin kaynakları arasında gösterilebilir. Bu kaynaklardan alınan ürünlere, ısıl işlem, vakuma alma, buharla sıyırma ve oksidasyon uygulanması gibi çeşitli işlemler ile zift üretilebilir [133,159].

Petrol ziftinin bileşimi hem düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemle hem de başlangıç maddesinin kaynağına göre değişebilmektedir. Genellikle petrolden elde edilen ziftler kömür katranı ziftinden daha az aromatiktir. Hem petrol hem de kömür katranı zifti yüksek

oranda aromatik bileşen içermesine rağmen, petrol zifti yapıda bulunan alkil zincirler nedeniyle daha fazla hidrojen içermektedir. Kömür katranı ziftinin benzen ve kinolinde çözünmeyen madde miktarı petrol ziftine göre daha yüksektir. Fakat yüksek kinolinde çözünmeyen içeriğe sahip olması, kömür katranı ziftinin katı madde miktarını arttırmakta ve bu da ısıtınca kok oluşumuna sebep olmaktadır [160,161]. Doğal ziftlerin aromatik merkez ve uzun çözündürücü alkil gruplarının görülebileceği yapı Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Doğal zift yapısı [162]

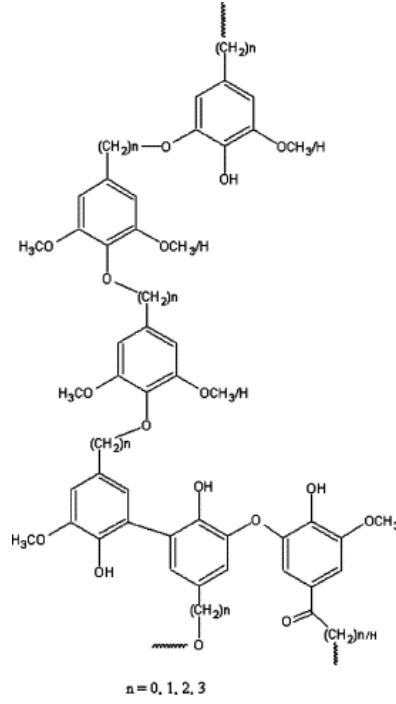
5.2.3. Mezofaz zift

Literatürde petrol ve kömür katranı ziftinin dışında, sentetik ziftler olarak adlandırılan zift çeşitleri de bulunmaktadır. Mezofaz zift ilk olarak 1965’de Brooks ve Taylor tarafından keşfedilmiştir. Mezofaz terimi genellikle maddenin katılaşmadan hemen önceki mozaik hali için kullanılmaktadır [163]. Mezofaz zift, anizotropik sıvı kristal parçacıkları içeren aromatik hidrokarbonların kompleks karışımından oluşmaktadır. Yüzde yüz mezofaz içeriğe sahip olan ve Mitsubishi tarafından üretilen AR zifti sentetik ziftler arasında en çok bilinen zifttir. Mitsubishi AR mezofaz zifti, HF-BF₃ katalizörü kullanılarak naftalinin katalitik polimerizasyonu ile hazırlanılır. Mitsubishi AR ziftinin içerdiği moleküller, petrol ve katran ziftlerinden elde edilen mezofaz ziftlere göre daha homojen yapıdadır [133].

5.2.4. Biyo-zift

Tez kapsamında ise fosil ziftlere alternatif olarak biyokütle katranından biyo-zift üretimi amaçlanmıştır. Biyo-ziftler birbirine içten bağlantılı fenolik halkalardan oluşan bir yapıdır. Ancak kompleks yapısı nedeniyle moleküler seviyede fraksiyonlanması ve buna bağlı olarak tam bir yapı formülünü ifade edilmesi mümkün değildir [164]. Örneğin, okaliptüs katranından elde edilen ziftin yapısını inceleyen araştırmacılar, lignin yapısının kırılması sonucunda açığa çıkan ağırlıklı guaiacols (2-metoksifenol) ve syringols (2,6-di metoksifenol) bileşikleri gibi fenoliklerden oluştuğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, yapıdaki selüloz ve hemiselüloz bozunması sonucunda oluşan asetik asit, bütilakton ve siklik ketonların da ziftin yapısında bulunduğunu tespit etmişlerdir. Belirtilen bileşikler ile birlikte benzoik asit türevlerini de saptamışlardır [165,166].

Biyo-ziftin temel fonksiyonel gruplarına bağlı olarak oluşturulan yapı formülü Şekil 5.3’de verilmiştir. Düşük aromatik içeriği, yüksek O/C oranı ve büyük molekül ağırlığı dağılımı biyo-ziftin yapısını fosil ziftlerden tamamen farklı kılmaktadır. Bu nedenle biyo-ziften mezofaz bir yapı oluşturmak mümkün değildir. Fosil ziftlerin aksine sahip olduğu alifatik hidrokarbonca zengin oksijenli yapılar ve düşük aromatiklik biyo-zifti daha reaktif yapmaktadır. Biyo-zift yapı olarak lignine benzer ve yine benzer kimyasal gruplar içerir. Ancak lignin termoset bir özellik gösterirken, biyo-zift termoplastik bir özellik gösterir. Isıtılan biyo-ziftte termal polimerizasyon reaksiyonları ile C-O bağları kopar, bunun sonucunda alifatik yan zincirler ve heteroatomlar yapıdan uzaklaşarak serbest hale gelir ve bunlar yine ziftteki aromatik halkalarla birleşerek daha ağır aromatik hidrokarbonları oluşturarak aromatikliği artırır [167].



Şekil 5.3. Biyo-ziftin temel fonksiyonel gruplara göre yapı formülü [164]

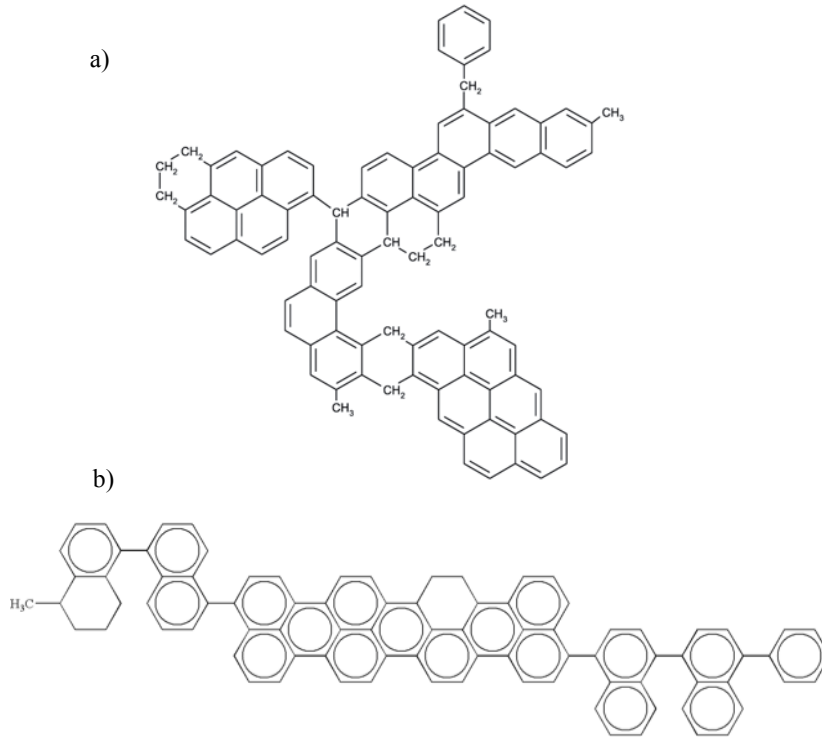
Ayrıca biyo-zift adı verilen sentetik ziftler, lignoselülozik biyokütlelerin pirolizi sonucunda elde edilen katranların distilasyon gibi işlemler ile elde edilebilmektedir. Biyo-zift, yüksek oksijen içeriği (yaklaşık %24) ve düşük aromatik oranına (yaklaşık %57) sahip karbonlu yapılardır. Yapıdaki oksijen içeriği ziftin molekül yapısındaki metoksi ve hidroksil (fenolik) yapılardan kaynaklanmaktadır. Bu oligomer yapı aseton dışındaki organik çözücüler içinde düşük çözünürlüğe sahip olan ve 350°C'a kadar kararlı yapıda bulunan termoplastik bir maddedir [168].

5.3. Ziftlerde İzotropik ve Anizotropik Yapı

Mezofaz terimi yunanca değişebilen faz anlamına gelmektedir. Mezomorfik hal içinde, belirli bir sıcaklık, basınç ve derişiminin üzerinde, meydana gelen faza mezofaz denilmektedir. Mezomorfik hal ise moleküler düzen derecesi, katı kristallerdeki mükemmel üç boyutlu düzenlenme ile, düzensiz yapılardaki (izotropik sıvılar, gazlar ve amorf katılar) maddeler arasında olan bir hali tanımlamaktadır [133].

Mezofaz zift, izotropik ziftlerin termal polimerizasyonu ile veya naftalen, antrasen gibi monomerlerden sentezlenerek üretilebilmektedir. En çok bilinen ve kolaylıkla işlenebilen mezofaz zift naftalenin polimerizasyonu ile üretilir ve bu tepkimeler bir Lewis asidi olan BF_3 ile katalizlenir. Fakat, bu üretim esnasında katalizörlerin yarattığı korozyon sorunları da üretim maliyetine etki etmektedir. İzotropik ziftlerden mezofaz zift eldesi ise piroliz, çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemler ile yapılabilmektedir. Ayrıca üretilen ziftler okside edici maddeler, çapraz bağlayıcı maddeler ve hava üfleme gibi yöntemler ile modifiye edilerek ziftlerin yapısal özellikleri de değiştirilebilmektedir [142, 169].

Anizotropik mezofaz, ısıtılı çözülmeden sonra belirli aromatik hidrokarbonlara dönüşebilmektedir. Mezofaz zift yüksek ölçüde düzenli, yüksek molekül ağırlıklı bir anizotropik sıvı-kristal sistemi olup, küresel bir formdadır. Mitsubishi AR mezofaz zift yapısı, petrol zifti yapısı ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.4’de görülmektedir [142,156-158].



Şekil 5.4. Mezofaz zift yapısı a) petrol zifti b) AR mezofaz zifti [170]

Karbonlu malzemelerdeki grafitik, mezofaz ve izotropik yapılar üretilen malzemelerin düzenliliğini etkilemektedir. Tüm karbonlu malzemelerde geçerli olabilecek yapısal düzenlilik spektrumu Çizelge 5.2’de verilmiştir. Yüksek mezofaz içeriğine sahip mezofaz zift, grafitize olabilmesi nedeniyle yüksek termal iletkenliğe sahip karbon malzemelerin üretimi için tercih edilen bir hammaddedir. Çünkü, mezofaz ziftten üretilen karbon malzemenin yapısı grafit yapısına benzemektedir [133,156,157]. Diğer yandan, ziftlerin yapısı, izotropik bir yapıya doğru gittikçe malzemelerin düzenlilik derecesi azalmaktadır.

Çizelge 5.2. Karbonlu malzemelerde yapısal düzenlilik spektrumu

Yapı çeşidi	Tabakalar arası uzaklık (Å)	Düzenlilik derecesi
Grafitik	3,35	Çok düzenli
Mezofaz (Turbostatik)	3,354-3,44	↕
İzotropik	3,5	Az düzenli

Genel olarak ziftler mühendislik uygulamaları için çok önemli hammaddelerdir. Ancak günümüzde karbonlu malzemelerin uygulama alanlarında erişilen nokta, bu malzemelerin üretim miktarlarının ciddi rakamlara ulaşmasına rağmen, büyük çaplı tüketimleri karşılayacak ölçeklerin hala çok gerisinde olduğunu göstermektedir. Ayrıca farklı yöntemlerle ve farklı hammaddelerle üretilen ve satışı yapılan karbonlu malzemelerde önemli bir "fiyat/nitelik" sorunu da vardır. Bu nedenlerle artan üstün nitelikli karbonlu malzeme talebi, bu malzemelerin üretiminde ucuz arayışları bir zorunluluk haline getirmektedir.

6. BİYOKÜTLE VE BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ

Yunancada yaşam anlamına gelen “bios” ve kütle anlamına gelen “mass” sözcüklerinden oluşan biyokütle terimi, genel olarak yeryüzünde yetişen bitkileri ifade eder. Yüzyıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik madde kitlesi “biyokütle” olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütledeki enerji, hidrojen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir. Bu karbon ve hidrojenin kaynağı karbondioksit ve sudur. Fotosentez biyokütleyi oluşturan ilk basamaktır. Bitkiler havadaki karbondioksiti ve topraktaki suyu fotosentez yoluyla yanabilir organik bileşiklere dönüştürürler [10,171]. Canlı bitkiler güneşten gelen enerjiyi fotosentez yöntemi ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürdüğü için biyokütle organik bir yapıya sahiptir [172]. Biyokütleyi yapay malzemelerden ayıran en önemli özellik, kendilerini yenileme özelliğinde olmalarıdır. Ayrıca doğal olarak yetişmeleri, bazı iklimsel dış etkenlerin kimyasal ve biyolojik özelliklerin farklı oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum sadece türler arasında değil, hatta aynı bitkisel materyalin değişik kısımlarında (dal, gövde, kök) bile oluşabilmektedir [173].

6.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları modern ve geleneksel olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Modern biyokütle kullanımı oldukça geniş bir alana yayılmıştır. Geleneksel fosil enerji kaynaklarının yerine geçebileceği düşünülmektedir. Orman ağaçları, tarımsal atıklar, şehrsel atıklar, biyogaz ve enerji üretiminde kullanılan diğer ürünler bu kapsamdadır. Geleneksel biyokütle daha çok gelişmekte olan ülkelerde küçük çapta kullanılmaktadır. Ağaç yakıtları, mangal kömürü, hayvansal gübre ve bazı bitki atıkları bu kapsam içerisinde yer almaktadır [174]. Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını ise; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabilir.

6.1.1.Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C₄) bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanırlar ve kuraklığa karşı daha dayanıklıdırlar. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (fındık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çiğidi ve mısır sapı) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eş değerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir [175,176].

6.1.2. Hayvansal artıklar

Hayvansal artıklar toplam biyokütle enerji potansiyelinin oldukça küçük bir bölümünü oluşturur. Üretimi sınırlı olan bu kaynakların en uygun kullanımı, küçük çaplı işlemler halinde üretildikleri yerde değerlendirilmesidir. Hayvan atıklarının, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak doğrudan kullanımları yaygındır. Özellikle köylerde hayvan gübresinin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle katı yakıt olarak kullanılması, en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvansal atıklar ve gübrenin en verimli kullanıldıkları alan ise biyokütledir. Ülkemizde bütün hayvan gübresinin %25-30’u toprağa verilmekte, %20-25’i tezek olarak yakılmakta, geri kalanı ise kaybolmaktadır [175,176].

6.1.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöplerde depolanan, yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak

şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek kullanılması olarak sıralanabilir. Çöp ve katı maddelerden enerji elde etmenin diğer bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakılmalarıdır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir [175,176].

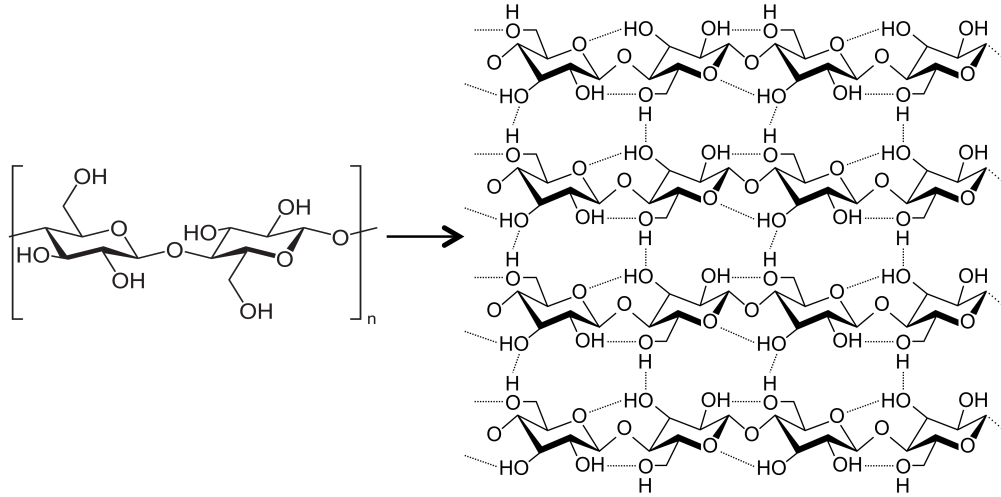
6.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütlenin kimyasal bileşimi geleneksel olarak kullanılan katı fosil yakıtlardan oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35) biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Bunların yanı sıra düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve inorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Kısaca biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz (%40-50), hemiselüloz (%20-30), lignin (%20-25), organik ekstraktifler (%5-10) ve inorganik maddelerdir (%1-5). Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyokütleler için en temel üç ögeyi oluşturur [177,178].

6.2.1. Selüloz

Biyokütlenin ana bileşeni selülozdur. Selüloz bitkilerin hücre yapısında bulunur ve bitkilerin sert ve kuvvetli olmasını sağlar. Genel olarak odunlarda ağırlıkça % 40-50 civarında selüloz bulunur. Selüloz uzun zincirli doğal polimerlerden oluşan doymuş bir lineer polisakkarittir ve $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenir (Şekil 6.1). Ayrıca en az karışık ve en iyi açıklanmış biyokütle bileşenidir. Selüloz, yanabilen uçucuların ana kaynağıdır. Selüloz saf halde doğal olarak da bulunabilir (örneğin pamuk) [177,179].

Selülozun yapısında düz zincir oluşturan β bağları, selüloz zincirini oluşturan yüksek derecedeki hidrojen bağları nedeniyle kimyasal tepkimelere karşı oldukça dirençlidir. Zincirin yapısındaki bu hidrojen bağları, glikosidik bağda meydana gelen hidrolitik kırılmalar sonucu oluşan moleküllerin bükülmesine engel olarak, polimerin daha sert olmasını sağlamaktadır [180].

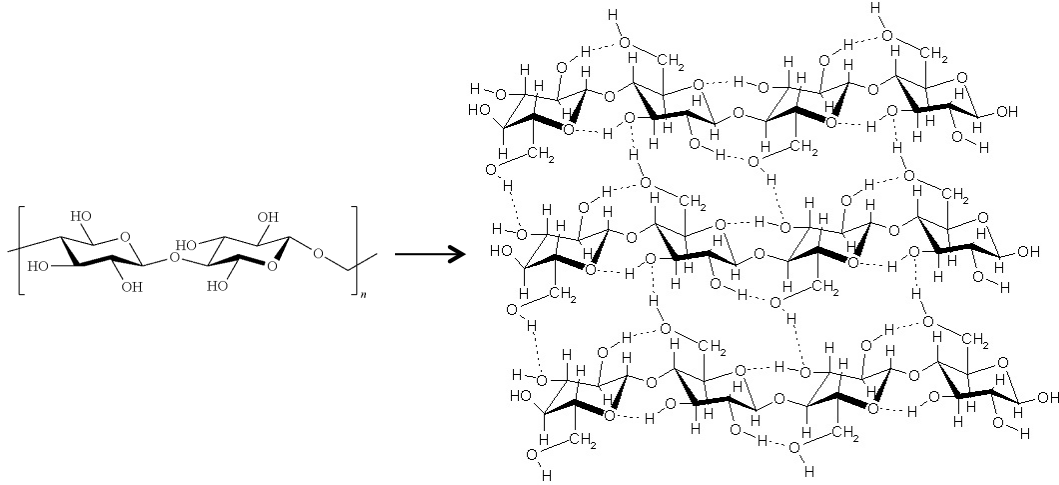


Şekil 6.1. Selülozun kimyasal yapısı [181,182]

6.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$, bitki hücrelerinde duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan polisakkarittir (Şekil 6.2). Hemiselülozun yapısını çok değişik monomerik şekerler oluşturmaktadır. Glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilan gibi farklı mono sakkarittlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir [177,178]. Rastgele ve amorf bir yapıya sahiptir ve selüloz fiberlerin yüzeyine sıkı ancak kovalent olmayan bağlarla bağlanır. Polimerik yapısı, selüloza göre oldukça açık (amorf) ve düzensiz (dallanma) olmasından dolayı reaksiyonlara karşı daha duyarlıdır. Değişik konsantrasyondaki alkali ve asidik çözeltilerde daha kolay reaksiyon vererek çözünebilir. Hemiselüloz odunsu ve otsu bitkisel materyalde miktar ve tür olarak farklı oranlarda bulunmaktadır. Genellikle kuru odun % 25-35, yumuşak odun % 28 ve sert odun % 35 oranında hemiselüloz içermektedir [183].

Hemiselülozun yapısındaki karbonhidratlar glikosidik bağlardan kolayca kopabilir. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle, selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir [184].

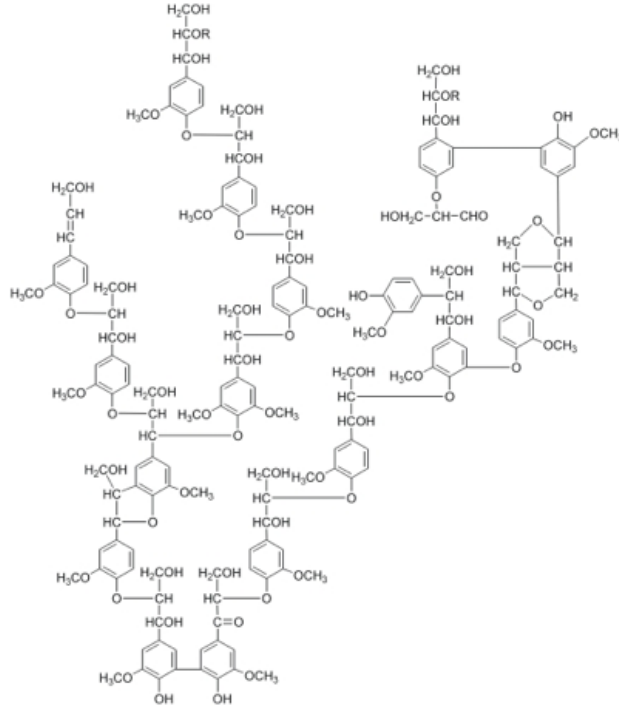


Şekil 6.2. Hemiselülozun kimyasal yapısı [182,185]

6.2.3. Lignin

Odunsu biyokütlelerin üçüncü büyük bileşeni olan lignin çok dallı yapıya sahip, amorf ve yüksek molekül ağırlıklı fenolik bir bileşiktir (Şekil 6.3). Tüm lignosellülozik yapılarda bulunmaktadır. Lignin bir karbonhidrat değildir. Ancak alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Bu aromatik biyopolimerin hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmaktır. Biyokütlenin en az reaktif olan bileşenidir [186]. Lignin bitkisel yapılarda yaklaşık %25-35 oranında bulunmakta, hücre duvarlarına sağlamlık vermekte; etkiye, sıkışmaya ve büzölmeye karşı çok iyi direnç sağlayan karma bir yapı oluşturup odun hücreleri arasında bir yüzey görevi görmektedir [187,188]. Elementel analize göre ligninin kapalı formülü $(C_{10}H_{11}O_2)_n$ olarak verilmektedir [189].

Lignin bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Ligninin sabit bir bileşimi yoktur ve çeşitli yapı taşlarından oluşmaktadır. Temel yapı taşı fenil propan bileşikleridir [187].



Şekil 6.3. Ligninin kimyasal yapısı [190]

6.2.4. Ekstraktifler

Ekstraktifler; biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya tolüen, hekzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden özütlendirler. Organik ekstraktifler; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolik bileşikler, basit şekerler, pektinler, zamklar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikositler gibi çok çeşitli kimyasal bileşenler içermektedir. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır [177,191]

6.2.5. İnorganik bileşikler

Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım ise Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkaliler ve S, Cl, N, P, Si, Al içeren diğer bileşenler ile ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmaktadır. Yanma olayı gerçekleştiikten sonra, inorganik kısımdan geriye kalanlara kül adı verilir [192].

6.3. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle kaynakları enerji üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi, bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanmakta ve yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır [193]. Güneşin dünyaya verdiği enerjinin yaklaşık $1,5 \times 10^{18}$ kWh/yıl olduğu ve bunun da dünyada tüketilen toplam enerjiden 10.000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0,1'inin fotosentez olayıyla biyokütleye dönüştürülerek depolanması mevcut yıllık tüketilen enerjinin 10 mislini depolamaya karşılık gelmektedir. Bu büyük miktarlardaki enerji sadece ülkenin enerji kaynaklarını oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda organik kimyasal endüstri için büyük oranda verimli stoklar da sağlar. Böylece değerli yenilenemez petrol ürünlerinin tüketimi korunmuş olur. Üstelik çevreye duyarlı olmanın yanı sıra ekolojik dengesizliği önlemektedir. Birikmiş bitki enerjisinden doğrudan yakılarak veya çeşitli işlemler kullanılarak, etanol, metan vs. potansiyel yakıtlar elde etmek için de faydalanılmaktadır [194].

Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyoekonomik gelişme sağlaması, çevre korumasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır [189].

Dünyada biyokütle kaynakları halen en basit yöntem olan yanma ile değerlendirilmekte, ağırlıklı olarak evsel ısınma amaçlı kullanılmaktadır. Ancak biyokütlenin atmosferde net CO₂ döngüsüne ek katkıda bulunmaması, ihmal edilebilir düzeyde kükürt içermesi ve kül miktarının düşük olması nedeniyle yararlı ürünlere dönüştürülebilen, iyi bir yenilebilir kaynaktır. Biyokütle, farklı süreçler uygulanarak faydalı enerji şekillerine dönüştürülebilir [195]. Dönüşüm süreçlerini özellikle biyokütlenin miktarı ve türü, istenilen enerji şekli, çevresel standartlar ve ekonomik koşullar etkilemektedir. Pek çok durumda istenen enerji

şeklini öncelikle uygulanan süreç ve ardından seçilen biyokütlenin türü ve miktarı belirlemektedir. Bir enerji kaynağı olan biyokütle çeşitlerinde aranılması gereken özellikler: nem içeriği, kalorifik değer, sabit karbon ve uçucu miktarı, kül/atık içeriği, yığın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranıdır. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir: güç/ısı üretimi, yakıt ve faydalı kimyasallar. Biyokütleden enerji elde etmek için termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere iki temel süreç bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler ise biyokütleden enerji elde etmek için üçüncü bir yöntemdir. Elde edilen ürünlerin ısı değeri, biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemine göre değişmektedir. Biyokütlenin ısı değeri, enerji içeriğinin bir göstergesi olup, havada yanması sonucu birim kütlesi veya hacmi başına açığa çıkan enerji miktarı olarak tanımlanır. Biyokütle kaynaklarının sentetik yakıt üretiminde kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri sahip oldukları yüksek ısı değerleridir [195].

6.4. Biyokütlenin Pirolizi

Biyokütlenin havasız ortamda ısıtılıp bozundurularak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmesine “piroliz” denilmektedir. Bu bozunma esnasında hammaddelerin yapısında bağ kopmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek ürünleri oluştururlar [171]. Meydana gelen katı (char), sıvı (katran), gaz ve su gibi ürünlerin miktarları biyokütlenin bileşimine, piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve alıkonma süresine bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklık ve alıkonma süresi, katı ürünün (char) verimini, yüksek sıcaklık ve alıkonma süreleri ise gaz ürün verimlerini arttırmaktadır. Piroliz gazının kalorifik değeri normal koşullarda 15 MJ/m³'dür. CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ ve az miktarda su buharından oluşmaktadır [196]. Orta derecedeki sıcaklıklar ve kısa piroliz buharı alıkonma süreleri sıvı ürün verimini arttırmaktadır. Genellikle 500°C civarında en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmaktadır. Bu şekilde termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan ve çevre dostu teknoloji olarak bilinen piroliz teknolojisi kullanılarak biyokütlenin değerlendirilmesi ile faydalı ürünler elde edilerek doğal kaynakların verimli bir şekilde geri kazanılması sağlanmış olacaktır [60].

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Ancak bu konuda en çok kabul gören kurama göre öncelikle birincil uçucular oluşur. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500°C’da piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda gaz ürün (karbon atom sayısı<4), sıvı ürün (karbon atom sayısı<20) ve katı ürün (uzun karbon zincirleri) olmak üzere üç farklı fazda toplanabilirler. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler [171].

Biyokütlenin temel bileşenleri; selüloz, hemiselüloz ve ligninin farklı kinetik reaksiyonları vardır. Hemiselüloz en reaktif, lignin ise en az reaktif bileşendir. Biyokütle pirolizinin tamamı bu bileşenlerin davranışı ile açıklanabilir. Reaksiyon hızları, ürünler ve biyokütle pirolizinin diğer ısı davranışları bu ana bileşenlerinin davranışının birleşimidir [180].

6.4.1. Selüloz pirolizi

Biyokütlenin ana bileşeni selüloz; üzerinde en geniş ölçüde çalışılan, en az karışık ve en iyi açıklanmış biyokütle bileşenidir. Selüloz, yanabilen uçucuların ana kaynağıdır. Belirli şartlar altında selülozun pirolitik termal bozunması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak selülozun iki farklı reaksiyonla bozunduğu görülmüştür. Reaksiyon 1 düşük sıcaklıklarda, reaksiyon 2 ise yüksek sıcaklıklarda baskındır [183]. İlk aşamada sabit olan selüloz formu yüksek sıcaklıkta daha reaktif selüloza dönüşür. Daha sonra selüloz iki paralel reaksiyonla ısı olarak bozunabilir ve bu

reaksiyonlar sonucunda uçucu maddeler oluşur. Aynı zamanda seri reaksiyonlar devam eder ve bunun sonucunda katı ürünle gaz ürünler elde edilir [183].

İki basamağın var olması, selülozun ağırlık kaybı geçişinin yaklaşık 300°C civarında gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sıcaklık altında, moleküler ağırlığın azalması, serbest radikallerin ortaya çıkması, oksidasyon, dehidratasyon ve dekarbonizasyon gibi bazı kimyasal reaksiyonlar ortaya çıkar. Ürünler genel olarak CO, CO₂, su ve char kalıntısıdır. İkinci basamak 300°C'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir ve selülozun ana bileşen olarak (%22-50) katranımsı "pyrolyzat" içeren levoglukosan oluşturmak üzere bozunmasını içerir. Bu madde önce buharlaşır, daha sonra artan sıcaklıkla birlikte bozunur. Sıcaklık 300°C'dan 500°C'a yükseldiğinde, katranımsı ürünlerin miktarı artar, char bileşeninin oranı azalır ve levoglukosan neredeyse sabit kalır.

Selülozun 500°C altındaki pirolizinden elde edilen başlıca ürünler char, katran (büyük oranda levoglukosan), su, CO ve CO₂'tir. Hafif hidrokarbonların (C₁- C₄) verimi, 500°C altında önemsiz bir değerdir, fakat yüksek sıcaklıklarda daha yüksek verimler elde edilebilmektedir [197-200].

Piroliz sıcaklığı 600°C'dan yüksek sıcaklıklara yükseldiğinde, sıvı ürün verimi düşmeye başlar. Gaz verimindeki ani yükseliş neredeyse sıvı veriminin düşmeye başladığı noktayla aynıdır. Bu birincil katranın parçalanmasının, yüksek sıcaklıklarda toplam gaz üretimine öncülük ettiğinin göstergesidir [201].

6.4.2. Hemiselüloz pirolizi

Sert odunun en önemli bileşeni ksilan ve ksilozdur. Bu bileşen hemiselüloz pirolizinin modellenmesi için çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır. Odunda hemiselüloz 200-260°C sıcaklık aralığında bozunan en reaktif ana bileşenlerdir. Pirolitik koşullar altında hemiselülozun bozunması iki adımda meydana gelir [202]. İlk aşamada polimer suda çözünen birimlere parçalanır, daha sonra monomerik kısımlara dönüşür ve ikinci aşamada bu kısımlar uçuculara dönüşür. Selülozla karşılaştırıldığında hemiselülozun pirolizinde daha fazla gaz ve daha az sıvı ve katı ürün elde edilir. Selülozdan farklı olarak hemiselülozun sıvı ürününde levoglukosan bulunmazken, daha fazla metanol ve asetik asit bulunur. Piroliz

sonucunda elde edilen sıvı üründe asetik asit, 2-furaldehit ve formaldehit dikkat çeker [203].

6.4.3. Lignin pirolizi

Biyokütlenin üçüncü büyük bileşeni olan lignin, oldukça fazla bağa sahip amorf ve yüksek molekül ağırlıklı fenolik bir yapıda olması nedeniyle en karmaşık ve en az anlaşılmış bileşendir. Lignin biyokütle kaynağına ve ekstrakte edilme şekline göre farklılık gösterir. Ligninin yapısında bulunan kompleks hidrojen bağları sert yapısal örgü görevi alarak lignine ısı bozunmaya karşı direnç kazandırır. Bu nedenle biyokütlenin en az reaktif bileşeni olan ligninin piroliz sırasında parçalanması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Lignin, biyoküttelede termal olarak en kararlı bileşiktir, hidrofobiktir ve aromatik bir yapısı vardır.

Ligninin ısı bozunma sıcaklık aralığı genel olarak 280-700°C'dır. Ancak daha düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal ve/veya fiziksel değişiklikler (depolimerizasyon, metanolün bir kısmının yok olması) oluşabilir [204]. Lignin esas olarak katı ürün oluşumunda görev alır. Bu nedenle lignin pirolizinden selüloza göre daha fazla katı ürün ve daha az sıvı ürün elde edilir. Soltes ve Elder [205], yaptıkları çalışmada ligninin pirolizi sonucunda %51-66 katı ürün, %14-15 sıvı ürün, %13-28 piroligno asit ve %12 gaz ürünlerin olduğu ürün bileşimini saptamışlardır [206]. Sıvı ürün üç grup olarak sınıflandırılabilir. Bu gruplar, büyük oligomer molekülleri (pirolitik lignin olarak da bilinirler), monomerik fenolik bileşikler ve metanol, asetik asit gibi hafif bileşiklerdir [207]. Gaz ürünler ise ligninin % 10'unu temsil eder ve metan, etan ve karbonmonoksitten oluşur [208].

6.5. Pirolizden Elde Edilen ürünler

Piroliz sonucu elde edilen ürünler katı (char), sıvı (katran) ve gaz olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır.

6.5.1. Katı Ürün

Hammaddelerin pirolizi ile katı ürün üretimi (char) amaçlandığında lignin içeriği yüksek hammaddeler ve ortalama piroliz sıcaklıkları tercih edilir. Pirolizin oksijensiz ortamda gerçekleştirilmesi ürün kalitesi açısından önemlidir. Ürünün ısı değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise kullanılan hammaddeye bağlı olarak %2-20 arasında değişmektedir. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi sıvı ürün ve/veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir. Kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara göre düşük olması ve yakıldıklarında atmosfere ek CO₂ gibi zararlı gazların salınımının olmaması katı ürünlerin avantajları arasındadır. Katı ürünlerin bir başka kullanım şekilleri de karbon içeriklerinin yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak değerlendirilmesidir [209].

6.5.2. Gaz Ürün

Hammaddelerin pirolizinden elde edilen gaz ürün CO, CO₂, H₂, CH₄, ve az miktarlarda C₂H₄, C₂H₆ içerir. Piroliz sonucunda elde edilen gaz ürün genellikle 15-22 MJ/m³ üst ısı değere sahiptir. Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz sonunda oluşmaz. Gaz ürünün ısı değeri bir biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak kullanılmaya yeterlidir. Ayrıca, gazlaştırma sürecinde hammaddenin kurutulmasında, güç santrallerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilir [210].

6.5.3. Sıvı Ürün

Piroliz sıvısı; su ve piroliz basamakları sonucunda yoğunlaştırılan organik bileşenlerden oluşan bir karışımdır. Piroliz buharlarının oluşumu sırasındaki zaman ve sıcaklık profili, meydana gelecek olan sıvı ürünün bileşimini ve kalitesini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklar organik buharlarda kırılmalara ve daha kısa yapıların oluşumuna neden olmaktadır. Piroliz sıvısı, yapısında bulunan

üç anahtar grubun depolimerizasyonu ve parçalanma reaksiyonları sonucu oluşmuş farklı büyüklükteki moleküllerden meydana gelmiştir. Petrol yakıtlarının aksine, piroliz sıvısı genel olarak ağırlıkça %15-20 gibi yüksek oranda oksijen içermektedir. Bu oksijenin büyük bir kısmı sıvının yapısında bulunan 200'den fazla bileşikten gelmektedir. Bu bileşiklerin oluşumu ise, kullanılan hammaddenin cinsine ve proses koşullarına (sıcaklık, ısıtma hızı ve alıkonma süresi) bağlıdır. Ayrıca, sıvı ürün önemli miktarda su içermektedir. Belirlenen diğer önemli gruplar ise hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşikleridir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, kullanımı, taşınması ve depolanabilmesi gibi özellikleri bakımından oldukça elverişlidir. Bu nedenle elde edilen sıvı ürün birçok alanda kullanılmaktadır. Biyoyakıt, kazan, fırın, modifiye motor ve türbin gibi pek çok uygulamada elektrik ve ısı enerjisi üretimi için dizel ve benzin yerine kullanılabilir [191].

6.6. Biyokütle Sıvı Ürününün Zift Üretiminde Değerlendirilmesi

Karbon köpük daha önce de bahsedildiği gibi kömür katranından ve petrolden elde edilen ziftlerden ve AR mezofaz ziftinden üretilmektedir. Ancak bahsedilen kömür ve petrol fosil tabanlı kaynaklardır. Ayrıca AR mezofaz zifti de yine bir fosil kaynaktan elde edilen naftalin kullanılarak sentezlenmektedir. Ancak fosil yakıtların kısıtlı olmasına bağlı olarak fiyatlarının sürekli artması, fiyat istikrarının zaman zaman bozulması, bu kaynakların büyük bir bölümünün yeryüzünde kısıtlı bir coğrafyada bulunması ve dağılımların homojen olmaması ve Türkiye'nin fosil yakıtlar bakımından dışa bağımlı bir ülke olması nedeniyle ileri teknoloji karbonlu malzemeler için alternatif ve ekonomik yeni üretim yöntemleri ve hammaddelerin araştırılması kaçınılmazdır. İstenilen özellikleri sağlayan karbon köpüğün üretiminde aromatik hidrokarbon içeriği yüksek mezofaz zift kullanımı giderek artmaktadır. Isıl bozundurulmaya uğradığında aromatik hidrokarbonlarca zengin katran elde etmek amacıyla lignin içeriği yüksek odunsu biyokütle kaynaklarının kullanılması gerekir. Ayrıca yakın bir gelecekte ülkemizde de gelişeceği düşünülen gazlaştırma tesislerinin hayata

geçirilmesiyle bu tesislerde ikincil ve yan ürün olan katranın değerlendirilmesi oldukça önem kazanacaktır.

Ziftin yumuşama sıcaklığı, koklaşma değeri, kül içeriği, yoğunluğu ve çözündüğü çözücüler ziftin karakterizasyonunda kullanılan parametrelerdir. Bu nedenle kömür veya petrolden elde edilen ziftin de kullanılabilirliği açısından istenilen özellikleri karşılaması gerekir. Burada lignin içeriği yüksek biyokütle kaynakları karbonlu malzemelerin üretiminde ucuz bir alternatif kaynak olarak ön plana çıkmaktadır. Biyokütlenin kullanımı ile ülkemizde değerlendirilmeyen tarım atıkları farklı alanlarda ihtiyaç duyulan ileri malzeme üretiminde değerlendirilmiş ve çevreye dost bir şekilde dönüştürülmüş olacaktır. Gelecekte ihtiyaçları karşılayabilmek amacıyla teknolojik-ekonomik-ekolojik unsurların bir arada dengede tutulabildiği üretim teknolojilerinin tercih edilebilecek olması nedeniyle Türkiye için kendi yenilenebilir kaynak potansiyelini değerlendirebileceği üretim teknolojilerine yönelmek ülke çıkarları açısından büyük gelişmeler sağlayacaktır.

7. ÇALIŞMADA KULLANILAN HAMMADELLER HAKKINDA BİLGİ

Lignin, selülozdan sonra biyokütlenin en önemli bileşenidir. Ayrıca doğada bulunan tek yenilenebilir aromatik kaynaktır [211,212]. Bu nedenle ısıl bozundurulmaya uğradığında aromatik hidrokarbonlarca zengin katran elde etmek amacıyla lignin içeriği yüksek biyokütle kaynaklarının kullanılması gerekmektedir [213,214]. Odunsu biyokütlelerde lignin içeriği diğer biyokütlelere göre yüksektir. Ancak odunsu biyokütleler genel olarak sert odunlu (hardwood) ve yumuşak odunlu (softwood) olarak ikiye ayrılmaktadır. Tropik iklimlerde yetişen geniş yapraklı ağaçlar sert odunlu olarak kabul edilir. Yumuşak odunlu ağaçlarla karşılaştırıldığında daha hızlı büyürler, ancak lifleri kısadır. Soğuk iklimlerde yaşayan iğne yapraklı ağaçlar yumuşak odunlu olarak kabul edilir. Sert odunlu ağaçlarla karşılaştırıldığında daha yavaş büyürler, ancak lifleri daha uzundur. Yumuşak odunlu ağaçlar % 25-35 arasında lignin içerirken bu oran sert odunlu ağaçlarda % 20-25 arasında değişmektedir [215,216].

Hammaddelerin belirlenmesinde; tezin amacına uygun, ülkemizde bol bulunan, yenilmeyen, endüstriyel atık ve ormansal artık özellikli biyokütlelerin kullanımı temel alınmıştır. Bu amaçla çam ağacı (kızıl çam), meşe ağacı (sapsız meşe), fındık kabuğu, badem kabuğu, kozalak (kızılçam), çam talaşı (karaçam) ve *Euphorbia rigida* hammadde olarak seçilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Meşe ağacı sert odunlu ağaç, çam ağacı ise yumuşak odunlu ağaç kaynağı olarak seçilmiştir. Fındık ve badem kabukları yumuşak veya sert odunlu yapısında olmayan ancak odunsu yapıda olan ve lignin içeriği yüksek yemiş kabukları olarak seçilmiştir. Ayrıca atıkların da değerlendirilebilmesi amacıyla orman artığı olarak kozalak ve endüstriyel atık olarak çam talaşı hammadde olarak seçilmiştir. Bunların dışında tam odunsu yapıda olmamasına rağmen lignin içeriği yüksek *Euphorbia rigida* seçilen bir başka hammadde olmuştur.

7.1. Çam Ağacı

Türkiye genel ormanlık alanın %54'ünü iğne yapraklı ormanlar (kızılçam, karaçam, sarıçam, köknar, ladin, sedir gibi ağaç türleri), %35'ini geniş yapraklı

ormanlar (meşe, kayın, kızılğaç, kestane, gürgen gibi ağaç türleri) ve %11'ini ise karışık ormanlar kaplamaktadır. Ormanlarda yayılış alanı olarak en fazla kızılçam (5,9 milyon ha) yayılış göstermekte, ondan sonra alan büyüklüğü sırasına göre meşe türleri, karaçam, kayın, sarıçam, köknar, ardıç, sedir, ladin, kızılğaç, kestane, fıstıkçamı, gürgen, ıhlamur, dişbudak, kavak ve okaliptüs gelmektedir. Özellikle kızılçam, meşe, karaçam, kayın ve sarıçam toplam ormanlık alanın % 90'ını oluşturmaktadır [217,218].

Türkiye'de yayılış bakımından en fazla alanı kaplayan çam, *Pinaceae* (çamgiller) familyasından *Pinus* cinsinden orman ağaçlarını içeren iğne yapraklı türlere verilen isimdir. Günümüzde 115 çeşit çam ağacı bulunmaktadır [219]. Ülkemizde ise tohumlarının yapısı ve bağlanma şekli farklı olan beş çam türü yetişmektedir. Bunlar; kızıl çam (*Pinus brutia*), fıstık çamı (*Pinus pinea*), kara çam (*Pinus nigra*), Halep çamı (*Pinus halepensis*) ve sarı çamdır (*Pinus sylvestris*) [180].

Türkiye'nin ormanlık alan büyüklüğünün % 27'sini oluşturan kızıl çam, yaklaşık 6 milyon hektara yaklaşan yayılışı ile ülkemiz ormanlarında en geniş alanı kaplayan ağaç türüdür [218]. Kızılçam, Doğu Akdeniz bölgesinin bir türü olup, dünya üzerinde en geniş yayılışını Türkiye'de Akdeniz sahillerini baştan başa kapsayarak yapmaktadır. Ana yayılışını Türkiye'de gerçekleştirdiği için "Turkish red pine" olarak da adlandırılmaktadır. Akdeniz Bölgesi'nin dışında Ege, Güney Marmara ve kısmen Batı Karadeniz boyunca yayılmaktadır [220]. Kızılçam aynı zamanda Türkiye'nin en hızlı gelişen ağaç türüdür. Ağaç boyu 15-20 m ve 50-70 cm çapı ile kalın dallı bir tür olan kızılçam, kurak koşullara son derece dayanıklıdır. Kayalık, kireçli veya kumlu alanlar gibi çok farklı toprak koşullarında yetişebilmektedir. Sahip olduğu yüksek reçine oranı (% 7,32) ile endüstride özellikle reçine üretiminde değerlendirilmektedir. Ülkemiz reçine üretiminin % 95'ine yakını kızılçam ile yapılmaktadır. Bunun dışında ambalaj, kağıt ve mobilya endüstrilerinde kullanılmaktadır [221].

7.2. Meşe Ağacı

Meşe; *Fagaceae* (kayingiller) familyasından *Quercus* cinsinden orman ağaçlarını içeren geniş yapraklı türlere verilen isimdir. Yetiştği bölgelerde pelit veya palamut ağacı olarak da isimlendirilmektedir. Çok dayanıklı bir ağaç türü olan meşe 25 m boya ve 2 m gövde çapına erişebilen geniş tepeli ağaçlardan, 3-5 m boya sahip çalılara kadar değişen türleri bulunmaktadır. Palamut adı verilen silindirik meyveleri bir kadeh içinde yer almaktadır. İçinde pelit denilen tohumu vardır. Doku bakımından kestaneyle benzeyen pelitin tadının acı olması sebebiyle genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilmektedir. Meşe, alakabak kuşu ve sincabın kışın yemek için toprağa gömdüğü ya da kendiliğinden toprağa karışan pelitlerden üremektedir [222].

Türkiye'nin ormanlık alan büyüklüğünün yaklaşık % 24'ünü oluşturan meşe ağacı, 5,2 milyon hektarlık yayılışı ile ülkemiz ormanlarında Kızılçam'dan sonra en geniş alanı kaplayan ikinci ağaç türüdür [218]. Dünya üzerinde meşe ağacının yaklaşık 400 türü vardır. Bu türlerden 18 tanesi ülkemizde doğal olarak bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda ise sapsız meşe (*Quercus petraea*) ağacı kullanılmıştır. Yurdumuzda bolca bulunan bir tür olan sapsız meşe, 30 metreye kadar boylanabilmektedir. Türkiye de yayılış alanı, Kuzeybatı Anadolu, Trakya, Marmara Bölgesi, İç Anadolu, Doğu ve Güneydoğu Anadolu'dur [223]. Havanın ve nemin bozucu etkilerine karşı en büyük dayanımı gösteren bir ağaç olması sebebiyle endüstride kullanımı oldukça yaygındır. Özellikle şarap fıçısı yapımında kullanılmaktadır. En iyi kazık materyali olan meşe bunun dışında kaplama, yapı malzemesi, mobilya, doğrama, ev ve süs eşyaları, alet sapları, odun kömürü, vagon, gemi, köprü, iskele yapımı gibi farklı endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır [224].

7.3. Badem Kabuğu

Badem (*Prunus dulcis*), gülgiller (*Rosaceae*) familyasının *Prunoideae* alt familyasından meyvesi yenebilen küçük bir ağaç türüdür. İlk olarak İran, Türkiye, Suriye ve Filistin'de yetiştirilen badem, İpek Yolu'nu kullanan seyyahlar

vasıtasıyla buralardan Yunanistan, Kuzey Afrika, İtalya, İspanya ve Kuzey Amerika'ya götürülmüştür [225]. Sıcak ılıman iklim bitkisi olan badem, yaz devresi uzun ve sıcak geçen yerlerde yetişmektedir. Özellikle meyvelerin olgunlaşması için yüksek yaz sıcaklıkları gerekmektedir. Bu nedenle ülkemizde yazları serin geçen Karadeniz kıyıları ile Erzurum–Kars hariç diğer alanlarda üretimi yapılmaktadır [226]. Ege bölgesi badem yetiştiriciliğinde ilk sırayı almaktadır. Ege bölgesini sırasıyla Akdeniz, Güney Doğu Anadolu, İç Anadolu ve Marmara Bölgeleri izlemektedir. Ege ve Akdeniz bölgeleri, badem üretiminin üçte ikisini karşılamaktadır [227,228].

Badem günümüzde dünyada en yaygın yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyvedir. Özellikle Kaliforniya'da 1940 yılından sonra badem yetiştiriciliğinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Türkiye, dünyada en çok badem üreten ilk beş ülke arasında yer almaktadır. Uluslararası Fındık ve Kuru Meyve Kurulu'nun 2012-2013 verilerine göre, dünyada 1,06 milyon ton iç badem üretimi gerçekleşmiştir. ABD, 834 bin ton iç badem üretimi ile % 82'lik payla ilk sırada yer almaktadır. ABD'den sonra 70 bin ton üretimle % 5 paya sahip Avustralya ikinci, 40 bin ton üretimle % 4 paya sahip İspanya üçüncü sırada yer almaktadır. Türkiye ise yaklaşık 13 bin ton iç badem üretimle (% 2) dördüncü sırada bulunmaktadır. Daha çok kuruyemiş amaçlı tüketilen badem; endüstride çikolata, şekerleme ve pasta yapımında, bademden üretilen yağ ise kozmetik ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır [229].

Kabuklu badem 4-5 cm uzunluğunda olup, iç verimi ortalama % 10-25 aralığında oldukça düşük gerçekleşmektedir. Badem üretiminin % 80'ini kabuk oluşturmaktadır. Badem kabuğu badem ürünün kırım işlemleri sonucunda tane ile kabuk kısmının birbirinden ayrılması sonucunda meydana gelen odunsu ve sert bir malzemedir (Şekil 7.1). Türkiye'nin yıllık ortalama badem üretiminin 55 bin ton olduğu göz önüne alınırsa her yıl yaklaşık 35 bin tonun üzerinde badem kabuğu tarımsal atık olarak açığa çıkmaktadır. Genellikle diğer yakacaklara göre ekonomik olması nedeniyle yoğun bir şekilde katı yakıt olarak kullanılmaktadır [230]. Ancak son dönemlerde önemli bir potansiyele sahip badem kabuğunun yakacak olarak kullanımını yerine, bu atıkların enerji ve malzeme üretimine yönelik yapılan çalışmalar ön plana çıkmaktadır.



Şekil 7.1. Badem bitkisi ve kabukları [231]

7.4. Fındık Kabuğu

Fındık, huşgiller (*Betulaceae*) familyasından *Corylus* cinsini oluşturan çalı ve ağaç türlerinin ortak adıdır. Kuzey yarımkürenin ılıman bölgelerinde yetişen fındık ağacı, türlere bağlı olarak çalı formunda olduğu gibi, 15-20 m'ye kadar da boylanmaktadır. Fındığın 15 kadar türü varsa da, meyvecilik bakımından önemli olan ve kültürü yapılan türler *C. avellana* (Adi fındık) *C. colurna* (Türk fındığı), ve *C. maxima* (Lambert fındığı)'dır. Yabani fındık türleri Kuzey Yarımkürenin ılıman iklim kuşağında Japonya'dan Kuzey Amerika'ya kadar görülmesine rağmen kültür fındıklarının ana vatanı Karadeniz kıyılarının doğu kısmıdır [232].

Fındık, bademden sonra dünyada en yaygın yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu bir meyvedir. Dünyada fındık tüketiminin tamamına yakın kısmı (% 91), Avrupa Birliği ve diğer Avrupa ülkeleri tarafından gerçekleştirilmekte ve büyük ölçüde (%80'i) çikolata ve şekerleme sanayinde ham madde olarak kullanılmaktadır Fındık üretimi bakımından, Dünya'da ilk sırayı Türkiye almaktadır. Hektar başına verim çok düşük olmasına rağmen yine de dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'i Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir. İyi bir bakım, gübreleme ve zirai mücadele, budama vs. ile ortalama hektar başına 400-500 kg olan verimi, üç katına kadar çıkarmak mümkündür [233,234]. 2009-2013 yılları arasındaki 5 yıllık ortalama veriler dikkate alındığında; ülkemiz fındık üretimi 548 bin ton (%69), diğer ülkelerin üretimi ise 249 bin ton (%31) civarında gerçekleşmiştir [235].

Kabuklu fındık 1,5-2,5 cm uzunluğunda olup, iç verimi ortalama % 50 civarındadır. Dolayısıyla fındık bitkisinin ağırlıkça %40-60'ını kabuk

oluşturmaktadır. Türkiye'nin yıllık ortalama fındık üretiminin 550 bin ton olduğu göz önüne alınırsa, her yıl yaklaşık 250 bin ton fındık kabuğu tarımsal atık olarak açığa çıkmaktadır (Şekil 7.2). Ülkemizde elde kalan fındık kabukları yıllardan beri sadece kışlık ihtiyacı karşılamak amacıyla katı yakıt olarak kullanılmaktadır. Bunun dışında son on yılda fındık kabukları, mobilya ve dekorasyon sektöründe kullanımı yaygınlaşan MDF üretiminde kullanılmaya başlanmış, fakat kullanılan bu miktar birkaç tonu geçmemiştir. Geriye kalan kısım yine yakacak ve gübre olarak kullanılmaktadır [236,237]. Ancak, bu durum ülke ekonomisinde önemli bir hammadde olabilecek bir materyalin karbondioksit ve suya dönüştürülerek yok olmasına neden olmaktadır [238]. Fındık kabuğu önemli bir kimyasal hammadde kaynağıdır. Bu kadar büyük bir potansiyel kaynağın sadece yakılarak değerlendirilmeye çalışılması büyük bir enerji israfıdır. Bu nedenle bu atıkların değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalar giderek önem kazanmaktadır [232]. Fındık kabuğundan hidroliz ürünleri olarak furfural ve glikoz, piroliz ürünleri olarak katı, sıvı ve gaz ürünler, ekstraksiyon ürünü olarak yağ, lignininden de aktif karbon elde edilen çalışmalar literatürde yer almaktadır [239].



Şekil 7.2. Fındık bitkisi ve kabukları [233]

7.5. Kozalak

Çam ağacı kozalaklı bir ağaç çeşididir. Çam ağacında odunsu şekilde kozalaklar yetişmektedir. Bu kozalaklar erkek ve dişi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Erkek kozalaklar polen döken küçük ve kısa süreliğine dallarında durabilenlerdir. İri bir yapıya sahip olan dişi kozalaklar ise dallarında uzun süre

kalabilmektedir. Bilinen birçok meyvenin aksine, çamların tohumları, meyvenin içinde değil, kozalak pulları üzerindedir [219].

Kızılçam kozalağı 6-11 cm boyunda, parlak açık kahverengi olup topaç biçimindedir (Şekil 7.3). Çok kısa saplı kozalak sürgünlere dik oturur veya yan durumlu olarak çoğunlukla 2-6 adedi bir arada bulunmaktadır. Genellikle Nisan-Haziran ayları arasında kozalaklar dökülmektedir. Çam ağacında ortalama 120 kg kozalak bulunmaktadır. Çam ağacı kozalakları ormancılık sektöründe yan ürün olarak büyük miktarlarda üretilmektedir. Türkiye ormanlarının % 50'den fazlasının çam ağaçları olduğu düşünülürse, her yıl yüksek miktarlarda kozalak artık olarak oluşmaktadır [240]. Ancak önemli bir potansiyele sahip olan kozalakların küçük bir kısmı ülkemizde genellikle katı yakıt ve çeşitli süs eşyalarını üretiminde değerlendirilmektedir. Büyük bir kısmı ise ormanlarda bırakılmaktadır.



Şekil 7.3. Kızılçam kozalağı [241,242]

7.6. Çam Talaşı

Dünya üzerinde çok geniş bir alanda, parçalı küçük alanlar halinde yer alan Karaçam'ın asıl yayılış alanı, Güney Avrupa'dan başlamakta ve Türkiye'ye doğru uzanmaktadır. Ayrıca, Afrika'nın Kuzey-Batısı ile Cezayir ve Fas'ta da doğal olarak bulunmaktadır. Karaçam'ın dünya üzerinde doğal yayılış gösteren 5 alt türü bulunmaktadır. Bunlardan Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* Arnold. Subsp. *pallasiana* (Lamb) Holmboe), Balkanlar, Güney Karpatlar, Kırım, Güney Kıbrıs, Suriye ve Türkiye'de yayılış göstermektedir. En geniş yayılışını da ülkemizde yapmaktadır.

Türkiye'nin ormanlık alan büyüklüğünün yaklaşık % 22'sini oluşturan karaçam çam, 4,7 milyon hektarlık yayılışı ile çam ağaçları arasında Kızılçam'dan sonra en geniş doğal yayılış alanına sahip ikinci, ülkemiz ormanlarında ise en geniş alanı kaplayan üçüncü ağaç türüdür [243]. Dona ve kuraklığa dayanıklı olan Karaçamın odunları; sert, dayanıklı, reçineli ve iyi kalitelidir. Çivi ve vida tutma direnci iyi, işlenmesi kolaydır. Bu nedenle ekonomik değeri bakımından da oldukça önemli bir türdür. Kapı ve pencere doğramaları, yapı malzemesi, parke ve lambri, palet ve sandık yapımı gibi mobilya ve inşaat endüstrilerinde yoğun olarak kullanılmaktadır [244]. Bu kullanım sonucunda da özellikle mobilya endüstrisinde yan ürün olarak çam talaşı oluşmaktadır (Şekil 7.4). Çam ağacının endüstriyel bir atığı olarak bilinen çam talaşı doğal bir su tutucudur. Peyzaj alanları, yürüyüş yolları, çocuk parkları, meyve bahçeleri ve seralarda kullanımı yaygındır. Yabancı otlarla mücadelede kullanılmaktadır. Aynı zamanda organik bir toprak düzenleyici olması nedeniyle uygulandığı bahçelerde 2-3 yıl içerisinde yavaş yavaş çözünerek toprağa zengin organik maddeler bırakır, toprağın sertliğini düşürür ve düzenler [245]. Ancak kimyasal bileşimi açısından çam talaşı önemli bir potansiyeli olan hammaddedir.



Şekil 7.4. Çam talaşı [246]

7.7. *Euphorbia rigida*

Euphorbia, dünyanın ılıman iklimli ve tropikal bölgelerinde yayılan lateksli otlar familyasına dahil, küçük ağaççık topluluklarıdır. Pek çok türü kalın ve kuru yerlere alışık bitkilerdir. Görünüşte kaktüse benzerler fakat sütlü

lateksinden dolayı bunlardan farklıdır. Özellikle tropik bölgelerde yaklaşık 300 tür rapor edilmiştir. Diğer akrabaları *Asclepiadaceae* ve *Convolvulaceae*'dir.

Euphorbia'nın farklı türleri besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan verimsiz, çölümsü, kıraç ya da yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. En çok görüldüğü yerler Kuzey Afrika, Batı Amerika, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs, Türkiye ve Japonya'dır. Türkiye'de 80 kadar *Euphorbia* türünün bulunduğu bilinmektedir. *Euphorbia* türlerinin her birinin lateks bileşenlerinde yapılan analizler ile lateks ağırlığının yaklaşık % 25-30'unu oluşturan düşük molekül ağırlığına sahip kısmının önemli derecede enerji içerdiği saptanmıştır [247].

Euphorbiaecea familyasına ait bir bitki olan *Euphorbia rigida*; bir ya da iki yıllık, belirgin mavimsi-yeşil renkli bir bitkidir. Odunsu depo kökten, 3-4 cm'li dar mızrak şeklinde sık yapraklar ise gövdedendir. Gövde yaprakları 2-3,5 cm büyüklükte, basit, karşılıklı, kalın ve etlidir. Gövdeleri silindir şeklindedir. Çiçek örtüsü yoktur. Çiçek durumu şemsiye şeklindedir. Meyveleri üç tohumlu yuvarlak bir kapsül tipindedir (Şekil 7.5) [248,249]. Tohumları açık gri veya beyaz renklidir. Çiçeklenme zamanı Mart-Ağustos ayları arasında olup, deniz seviyesi ile 2000 m yükseklikler arasında yetişmektedir. Türkiye'nin kuzey batısında, güney doğusunda, Orta Anadolu'da, Tekirdağ, Çanakkale, İstanbul, Amasya, Tokat, Manisa, Aydın, Muğla, Kayseri, Niğde ile Antalya'nın güney batısında, Bursa Mudanya'da, Kastamonu Taşköprü'de, Mersin Toroslar'da ve Aladağ'da yetişmektedir [56].



Şekil 7.5. *Euphorbia rigida* [250]

8. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar zift ve karbon köpük üretimi üzerine yapılan çalışmalarda hammadde olarak fosil kaynakların seçildiği görülmektedir. Ancak fosil kaynaklardan elde edilen ziftlerin özelliklerinin düşük olması nedeniyle zift özelliklerini geliştirmek üzere yapılan çalışmalar da yapılmıştır. Bunların dışında biyokütlenin kullanıldığı zift üretimi çalışmaları ise oldukça azdır. Bu bölümde tezin amacına ve kapsamına bağlı olarak literatürde daha önce yapılan çalışmalara ait bilgiler verilecektir. Literatür bilgileri fosil yakıtlardan üretilen ziftler ve bunların kullanıldığı karbon köpük üretimi çalışmaları ile biyo-zift üretimi ve biyo-ziftten karbon köpük üretimi dışında yapılan çalışmalar olmak üzere sınıflandırılarak anlatılmıştır.

8.1. Fosil Yakıtlardan Zift Üretimi

Fosil yakıtlardan zift üretiminde genel olarak kullanılan hammaddeler kömür, petrol, naftalinden üretilen sentetik mezofaz zift, asfaltit ve petrol şeyli olmuştur.

Apak ve ark. [251] Göynük petrol şeyli ile Avgamasya asfaltitini farklı oranlarda karıştırarak, 5°C/dak ısıtma hızında ve azot ortamında 550°C’da piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Piroliz sonucunda %13-27 sıvı ürün verimi elde ettikleri katrandan vakum distilasyonu ile zift üretmişlerdir. Vakum distilasyonu işlemini 60 dakika boyunca 4 mbar basınçta ve 300°C’da gerçekleştirmişlerdir. FTIR, ¹²C ve ¹H-NMR, elementel analiz, yumuşama noktası analizleri ile ziftin karakterizasyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Zift verimi %12-21 arasında gerçekleşmiştir. Ürettikleri ziftin yumuşama noktasını yükseltebilmek için hekzan ile ekstre etmişlerdir. Sonuç olarak hekzan ile ekstre edilmeyen örneklerde yumuşama noktasının en yüksek 50°C, hekzan ile ekstre edilen ziftte yumuşama noktasının 136°C olduğunu saptamışlardır.

El Akrami ve ark. [252] Avgamasya asfaltitine piroliz işleminden önce çözücü ekstraksiyonuna uygulamışlar, ardından çözünmeyen malzemenin pirolizi sonucunda elde edilen katrandan vakum distilasyonu ile hava üfleme işlemlerini

uygulayarak zift üretmişlerdir. Çözücü ekstraksiyonunda hekzan, benzen, piridin ve tetrahidrofuran kullanmışlardır. Vakum distilasyonu işlemini 60 dakika boyunca 7 mbar basınçta ve 320-410°C sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. Hava üfleme işleminde 240 ve 360 dakika bekleme sürelerinde 223 cm³/dak hava akışı altında 330°C’da gerçekleştirerek üretilen ziftlerin özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Asfaltit dışında Raman-Dinçer ham petrolüne ise sadece vakum distilasyonu uygulayarak aynı basınç ve süreyi kullanarak 380-430°C sıcaklık aralığında zift üretmişlerdir. Avgamasya asfaltitinden çözücü ekstraksiyonu ve vakum distilasyonu ile elde ettikleri ziftin yumuşama noktası 132-220°C aralığında, sadece vakum distilasyonu ile elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktası 70-171°C ve vakum distilasyonunun ardından hava üfleme işlemi sonucunda elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktası 184 ve 196°C olarak belirlemişlerdir. Raman-Dinçer ham petrolünden vakum distilasyonu ile elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktası ise 87-250°C aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak vakum distilasyonu işleminin dışında çözücü ekstraksiyonu ve hava üfleme yöntemlerinin de ziftlerin özelliklerinin iyileştirilmesinde etkili bir çözüm olduğunu belirtmişlerdir.

El Akrami ve ark. [253] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise Raman-Dinçer ham petrolüne 60 dakika boyunca 50 mbar basınçta 380-430°C sıcaklık aralıklarında vakum distilasyonu uygulayarak zift elde etmişlerdir. Ziftlerin karakterizasyonunu elementel analiz, TGA, ¹²C ve ¹H-NMR, yumuşama noktası, FTIR ve yöntemleriyle gerçekleştirmişlerdir. % 17-34 aralığında zift verimi elde ettikleri çalışmalarında yumuşama noktası 87-250°C arasında değişen zift üretimi gerçekleştirmişlerdir.

Prada ve ark. [254] ticari katrandan zift eldesinde hava püskürtme yöntemini kullanmışlardır. Bu amaçla 5 bar sabit basınçta sıcaklığın etkisini (275-325°C), reaksiyon süresini (0-20 saat) ve hava akış hızını (60-120 L/saat) incelemişlerdir. Elde edilen ziftlerin özelliklerini elementel analiz, FTIR, GC-MS, TGA, toluen, aseton ve N-metil-2-pirolidon ile ekstraksiyon, optik mikroskop, polarize ışık mikroskopisi ve yumuşama noktası yöntemleriyle belirlemişlerdir. Elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktası değerleri 85-183°C aralığında, verimleri ise %21-51 arasında değişmiştir.

Martin ve ark. [255] 0,11-0,93 mbar vakum basıncı, 250-380°C sıcaklık ve 2-8 saat bekleme süresi uygulayarak ticari katranın distilasyonu ile zift üretmişlerdir. Üretmiş oldukları ziftleri çeşitli kimyasallar ile ekstre etmişler ve ekstraksiyon sonucunda çözünen ve çözünmeyen kısımlara kromatografik yöntemler uygulayarak ziftlerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktası değerlerinin 35-190°C aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Derbyshire ve ark. [256] iki farklı kömür ve bitümlü şistten elde ettikleri katranın ve ham petrolün çözücü ekstraksiyonu ve 400°C'daki sıvılaştırma ürünlerine vakum distilasyonu uygulayarak zift üretmişlerdir. Elde ettikleri ziftlerden karbon fiber üretimini araştırmışlardır. Ürettikleri ziftlerin yumuşama noktasının 50-250°C aralığında, verimlerinin ise %21-51 arasında değiştiğini saptamışlardır.

Álvarez ve ark. [257,258] kömür katranının düşük değerlikli distilasyon fraksiyonu olan antrasen yağına her bir aşaması iki farklı ısıl işlem den ve bir distilasyondan oluşan dört aşamalı deneysel bir yöntem uygulayarak zift üretmişlerdir. Her bir aşama, elde edilen ziftin özelliklerini iyileştirmek amacıyla uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda zift veriminin %24'den %17'ye azaldığını, buna karşın yumuşama noktası değerlerinin en yüksek 110°C civarında elde edildiğini belirtmişlerdir. Ardından ürettikleri ziftlere 240-310°C sıcaklık aralığında 10 bar basınç ortamında 5 saat süresince hava üfleme yöntemi uygulayarak yumuşama noktası değerlerini 110°C'dan 135-151°C sıcaklık aralığına yükseltmişlerdir. Elde ettikleri ziftlerin, aktif karbon üretiminde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Álvarez ve ark. [259] tarafından yapılan bir başka çalışmada, antrasen yağından daha önceki çalışmalarında [257,258] hava üfleme ve distilasyon yöntemleri uygulanarak elde ettikleri ziftleri mezofaz ziftlere dönüştürmeyi araştırmışlardır. Bu amaçla antrasen ziftlere 440-460°C sıcaklık aralığında 5 bar basınç ortamı ve 1-3 saat aralığında hava üfleme yöntemi uygulayarak ziftlerin yumuşama noktası değerlerini 280-350°C sıcaklık aralığına yükseltmişlerdir. Elde ettikleri mezofaz özellikteki ziftlerin grafitize edilebilir karbon malzemesi olarak değerlendirilebileceğini belirtmişlerdir.

Mianowski ve ark. [260] ticari kömür katranından karbonlu malzemelerin üretiminde kullanılmak üzere mezofaz bir yapı elde etmek üzerine çalışmışlardır. Yumuşama noktası 62,8°C olan ticari kömür katranı ziftini oda sıcaklığından 410°C'a kadar 15-25°C/dak ısıtma hızı kullanarak 8-12 saat süresince ısıtıp açığa çıkan uçucuları yapıdan uzaklaştırmışlardır. İzotropik ve anizotropik mezofaz yapılarından oluşan karışımdan mezofaz kısmını sedimentasyon yöntemiyle ayırmışlardır. Sonuç olarak elde ettikleri mezofaz ziftin yumuşama noktasını 157,4 ve 159,1°C'ye çıkartmışlardır.

Blanco ve ark. [261] ticari kömür katranı ziftine hava üfleme ve ısıtma işlemi olmak üzere iki farklı yöntem uygulayıp ziftin özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Hava üfleme deneylerinde belli bir miktar zift, ilk olarak 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak 200°C'a kadar ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 30 dakika bekletildikten sonra ısıtma hızı 3°C/dak'ya düşürülüp 275°C son sıcaklığa ısıtmışlar ve son sıcaklıkta farklı bekleme süreleri (10, 18, 25 ve 30 saat) uygulayarak hava üflenmiş ziftleri üretmişlerdir. Hava üfleme yönteminde hava akış hızını 40 L/saat olarak uygulamışlardır. Bu işlem sonucunda ziftin 97°C olan yumuşama noktası değeri hava üfleme süresi arttıkça 139°C'dan 210°C'a kadar çıkmıştır. Isıl işlem yönteminde ise 40 L/saat akış hızındaki azot atmosferinde 5°C/dak ısıtma hızı uygulanarak zift 430°C'da 2-6 saat boyunca ısıtılmıştır. Bu işlem sonucunda da ziftin yumuşama noktası ısıtma süresi arttıkça 149°C'dan 190°C'a kadar çıkmıştır. Deneysel çalışmalarında her iki yöntemle elde edilen ziftlerin özelliklerinin birbirine benzer şekilde geliştiğini ancak hava üfleme sonucunda elde edilen ziftin tamamen izotropik, ısıtma uygulanan ziftlerin ise mezofaz özellikte geliştiğini saptamışlardır. Sonuç olarak zift esaslı karbonlu malzeme üretiminde deneysel parametrelerin belirlenmesinde kullanılacak ziftin özelliklerinin dikkatli seçilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Mishra ve ark. [262] genel amaçlı karbon fiberlerin üretiminde kullanılacak izotropik ziftin hazırlanması üzerine yaptıkları çalışmalarında, hammadde olarak kullandıkları kömür katranı ziftine ve petrol ziftine farklı ısıtma işlemleri uygulayarak elde ettikleri ziftlerin yapısını ve özelliklerini incelemişlerdir. Üç aşamaya ayırdıkları çalışmalarının her bir aşamasında da iki farklı ısıtma işlemi uygulamışlardır. İlk kısımda kömür katranı ziftini önce atmosfer

basıncında 370°C’da 12-40 saat aralığında, ardından aynı zifti 380 ve 400°C’da 55-185 mbar vakum basıncında ısıtmışlardır. Bu aşamada kömür katranı ziftinin 115°C olan yumuşama noktası değeri, atmosfer basıncında uygulanan ısıtma işlemi sonucunda 170°C’a, vakum basıncı ortamında uygulanan ısıtma işlemi sonucunda ise 177°C’a kadar yükselmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında petrol zifti yine aynı şekilde önce atmosfer basıncında 370°C’da 10-35 saat aralığında, ardından aynı zifti 380-450°C sıcaklık aralığında 55 mbar vakum basıncında ısıtmışlardır. Bu aşamada 120°C yumuşama noktasına sahip kömür katranı ziftinin yumuşama noktası, atmosfer basıncında uygulanan ısıtma işlemi sonucunda 210°C’a, vakum basıncı ortamında uygulanan ısıtma işlemi sonucunda 178°C’a kadar yükselmiştir. Son aşamada ise kömür katranı ve petrol zifti kütlece 1:1 oranda karıştırarak vakum altında 400-450°C sıcaklık aralığında ısıtmışlar. Karışımların yumuşama noktasının 250°C’ın üzerine çıktığını belirtmişlerdir. Çalışmalarında belli bir sıcaklığın üzerine çıktıkça ziftin izotropik yapısının anizotropik bir hale geçtiğini belirlemişlerdir. Bu nedenle izotropik ziftten hazırlanacak genel amaçlı karbon fiberlerin üretiminde uygun ısıtma koşullarında çalışıldığında kömür katranı ve petrol ziftinin hem ayrı hem de birlikte kullanıldığında uygun hammaddeler olduğunu saptamışlardır.

Mora ve ark. [263] kömür katranından elde edilen ziftin özelliklerini ısıtma işlem ve çözücü ekstraksiyonu uygulayarak geliştirmeye çalışmışlardır. İlk olarak zifti azot atmosferi ortamında 430°C’da 4 saat boyunca ısıtıp ziftin yapısındaki hafif uçucuları uzaklaştırmışlardır. Bu işlem sonucunda yumuşama noktasını 95°C’dan 202°C’a çıkartmışlardır. İzotropik ve anizotropik mezofaz yapılarından oluşan karışımdan izotropik kısmını sıcak filtrasyon yöntemiyle ayırmışlar ve ayrılan bu fazın yumuşama noktasının 183°C olduğunu belirlemişlerdir. Ayrılan izotropik ziftin özelliklerini daha da geliştirmek için hegzan, aseton, asetonitril ve toluen’le ekstraksiyon işlemi uygulamışlardır. Ekstraksiyon işlemi sonucunda elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktası değerlerinin 206°C’dan başlayıp 350°C’ın üzerine çıktığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak elde edilen ziftin karbon fiber üretiminde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Mochida ve ark. [119,264] naftalin ve metil naftalin kullanarak HF-BF₃ asit katalizörleri varlığında %100 mezofaz özellik gösteren zift üretmişlerdir.

Üretmiş oldukları mezofaz ziftin diğer fosil kaynaklardan üretilen ziftlere göre daha üstün özelliklere sahip olmasından dolayı birçok farklı uygulamada (karbon fiber, karbon köpük, lityum iyon pilleri için anot malzemesi, bağlayıcı v.b.) etkin bir hammadde olarak kullanılabileceğini saptamışlardır.

Montes-Morán ve ark. [265] yüksek-teknoloji karbon malzemelerin üretiminde benzersiz özellikler sunan mezofaz zift üretmek amacıyla ticari kömür katranı ziftini kullanmışlardır. Argon atmosferi ortamında zifti 5°C/dak ısıtma hızında 420°C’da 8 saat boyunca ısıtmışlardır. Uygulanan ısıl işlem sonucunda izotropik ve anizotropik fazları sıcak filtrasyon yöntemiyle ayırmışlardır. Anizotropik fazın küresel çekirdeklerden oluşan mezofaz bir zift olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan karakterizasyon deneyleri sonucunda elde ettikleri mezofaz ziftin lityum pillerin, elektrik ileten mürekkeplerin veya yüksek performans aktif karbonların üretiminde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Blanco ve ark. [266] kömür katranı ziftine hava üfleme ve ısıl işlem olmak üzere iki farklı yöntem uygulayarak ziftin özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Belli bir miktar zift, 40 L/saat hava akışı ortamında 275°C’a kadar ısıtılıp 18 saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Bu işlem sonucunda ziftin yumuşama noktası 370°C’dan 438°C’a çıkmıştır. Isıl işlem yönteminde ise 40 L/saat akış hızındaki azot atmosferinde zift 430°C’a kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 2 ve 4 saat bekletilmiştir. Bu işlem sonucunda da ziftin yumuşama noktası sırasıyla 447 ve 473°C’a çıkmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda ısıl işlem ve hava üfleme yöntemlerinin karbon kompozit malzemelerin üretiminde kullanılabilecek zift özelliklerini sağlamada etkin olduklarını belirtmişlerdir.

Özel ve Bartle [267] süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemiyle kömür katranı ve petrol ziftlerinden mezofaz zift üretmeyi araştırmışlardır. Karbondioksitin çözücü, tolüen, heptan, pentan ve metanolün ise yardımcı çözücü olarak kullandıkları çalışmalarında 80-200°C sıcaklık aralığında 200-300-400 bar basınç uygulayarak ziftlerin yapısındaki uçucu fraksiyonları ekstraksiyonla ayırarak mezofaz üretimi gerçekleştirmişlerdir. Deneysel çalışmalarda ziftlerin yapısındaki uçucuların petrol ziftinde %19 ve kömür katranı ziftinde %33 oranlarında ayrıldıklarını belirlemişlerdir. Sonuç olarak petrol ziftinin yüksek performans mezofaz zift üretiminde kullanılabileceğini saptamışlardır.

White ve ark. [268] kömür katranı ziftinden izotropik karbon fiber üretiminde kullanılacak mezofaz ziftini üretmek için sıkıştırılmış ikili çözücü ekstraksiyonu yöntemini uygulamışlardır. Karbondioksit/tolüen çözücü ikilisini kullandıkları çalışmalarında kömür katranı ziftinin ekstraksiyon verimini sıcaklığa (25-75°C), basınca (87-149 bar) ve çözücü oranına (kütlece % 40-70 tolüen) bağlı olarak belirlemişlerdir. Belirtilen koşullarda çalışıldığında kömür katranı ziftinde yer alan hafif uçucularının % 44'e kadar yapıdan uzaklaştırılabileceğine ve yumuşama noktasının 110,5°C'den 250°C'nin üzerine çıkarılabileceğini saptamışlardır. Sonuç olarak elde ettikleri ziftin mezofaz bir yapıda ve karbon fiber üretimi için uygun özelliklere sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Guillén ve ark. [269] kömür katranı ziftinin özelliklerini geliştirmede uygulanan çözücü ekstraksiyonuna 27 farklı çözücünün etkisini incelemişlerdir. Aynı zamanda çalışmalarında sokslett ekstraksiyonuna alternatif olması amacıyla ultrasonik ekstraksiyon yöntemi uygulamışlardır. Bunun için belli bir miktarda tartımı yapılan toz zift çözücü ile karıştırılıp 40 kHz frekansta ve 400 W güç altında ultrasonik banyoda 25°C'da 2 saat boyunca bekletilmiştir. Ardından karışım filtre kağıdında süzölmüş ve geriye kalan çözünmeyen kısım çözücünden arındırılıp yıkanmıştır. Kurutulan kalıntı tartılarak ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır. Çalışmalarında ultrasonik ekstraksiyonun sokslett ekstraksiyonuna göre daha kısa süre ve düşük sıcaklıkta gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Farklı özellikte 27 çözücünün etkisini araştırdıkları çalışmalarında sonuç olarak, kömür katranı ziftininin kullanıldığı çalışmalarda seçilebilecek en uygun çözücüler için bir veri tablosu oluşturmuşlardır.

Pérez ve ark. [270] kömür katranı ve petrol ziftini belli oranda karıştırarak elde ettikleri ziftlerin özelliklerini incelemişlerdir. Homojen karışımlarını 1 bar azot atmosferi basıncı altında 30 dakika süreyle 130°C'da gerçekleştirerek sağlamışlardır. Çalışmalarının sonunda yumuşama noktası 111°C olan petrol ziftinin ve 116°C olan kömür katranı ziftinin karışımı sonucunda elde ettikleri ziftlerin yumuşama noktasının en fazla 119°C'a çıktığını ve özelliklerinin ise değişmediğini belirtmişlerdir.

Dauché ve ark. [271] süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle isotropik petrol ziftini çeşitli zift fraksiyonlarına ayırıp %100 mezofaz özellik gösteren ziftleri üretmeyi amaçlamışlardır. Süperkritik akışkan olarak tolüen kullanmışlardır. Yumuşama noktası ve mezofaz verimini temel aldıkları çalışmalarında, sıcaklığın (310-360°C), basıncın (45-155 bar) ve çözücü/zift oranının (2,5-4,0) etkilerini araştırmışlardır. Sıcaklık, basınç ve çözücü/zift oranı arttıkça hafif uçucuların yapıdan uzaklaşarak %93-100 arasında mezofaz zift veriminin gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Elde ettikleri mezofaz ziftlerin yumuşama noktası değerleri ise 200-319°C arasında değişmiştir. Sonuç olarak süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemiyle izotropik petrol ziftinden üretilen mezofaz ziftlerin ileri karbonlu malzemelerin üretiminde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

8.2. Biyokütle Sıvı Ürününden Zift Üretimi

Brezilyalı araştırmacıların Okalıptüs ağacının piroliziyle elde ettikleri katrandan biyo-zift üretimine ait çalışmalarının dışında, literatürde doğrudan vakum distilasyonu yöntemi kullanılarak biyo-zift üretimine ait herhangi bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Coutinho ve ark. [272] okalıptüs ağacının 1000°C'da azot atmosferi ortamında yavaş pirolizi (3°C/dak) sonucunda elde ettikleri katranın, 260°C sıcaklık ve 250 mbar vakum basıncı altında distilasyonunu gerçekleştirerek biyo-zift üretmişlerdir. Elde ettikleri biyozifti, piroliz sonucunda oluşan katı ürünle karıştırarak karbon elektrot üretiminde kullanmışlardır. Çalışmanın asıl amacı elektrot üretimi olduğu için biyoziftin karakterizasyonu üzerine detaylı çalışmalar yapmamışlardır. Sonuç olarak ürettikleri ziftin yumuşama noktası 119°C olarak belirtilmiştir.

Rocha ve ark. [273] okalıptüs ağacının 400-500°C civarında azot ortamında yavaş pirolizi sonucunda elde ettikleri katrandan vakum distilasyonu ile biyo-zift üretmişlerdir. Vakum distilasyonu işlemini 250-270°C sıcaklık ve 1000-500 mbar basınç aralığında gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri biyoziftlerin özelliklerini yumuşama noktası, yoğunluk, kül miktarı, tolüende çözünmeyen

madde ve elementel analiz teknikleriyle belirlemişlerdir. Ürettikleri biyo-ziftlerin yumuşama noktalarının 56-108°C aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. En yüksek yumuşama noktası 108°C olan biyo-zifti 270°C sıcaklık ve 1000 mbar vakum basıncı koşullarında elde etmişlerdir. Ürettikleri biyo-ziftlerin karbon elektrot yapımında kullanılabilecek özellikte olduğu sonucuna varmışlardır.

Prauchner ve ark. [274] okaliptüs ağacının yavaş pirolizi ile elde ettikleri katrandan zift üretmişlerdir. Piroliz işlemini 12-14°C/dak ısıtma hızında 500°C’da gerçekleştirmişlerdir. Sıvı ürün katrana 8 saat boyunca 180°C’da ve 40-50 mbar basıncında vakum distilasyonu uygulayarak zift üretmişlerdir. Yumuşama noktası, elementel analiz, termogravimetrik analiz, asetonunda çözünmeyen madde gibi tekniklerle elde ettikleri biyoziftlerin karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda verimin %33-50 arasında olduğunu belirtmişler ve yumuşama noktası 76-100°C aralığında değişen biyo-ziftleri üretmişlerdir.

Prauchner ve ark. [275] okaliptüs ağacını kullandıkları bir başka çalışmalarında yavaş piroliz ürünü katrana 8 saat boyunca 180°C’da ve 40-50 mbar basıncında vakum distilasyonu uygulayarak biyo-zift üretilip, elde ettikleri zifte 400-2300°C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi uygulamışlardır. Elde ettikleri karbonize ürünleri FTIR, XRD, BET yüzey alanı, karbon verimi ve yumuşama noktası yöntemleri ile karakterize ederek özelliklerini belirlemişlerdir. Sonuç olarak biyo-ziftlerin yüksek sıcaklıklarda karbonize olabildiğini ancak 2100°C’ın üzerinde malzemenin grafitize olarak yüzey alanının ve gözenekliliğin ortadan kalkıp sıfıra yaklaştığını belirtmişlerdir.

Prauchner ve ark. [276] okaliptüs ağacı katranından elde ettikleri biyo-ziftin özelliklerini geliştirmek amacıyla hava üfleme yöntemi uygulamışlardır. Biyo-zifti 100-250°C aralığında 2-8 saat süre boyunca yeniden ısıtmışlar ve önceki çalışmalarında 76°C civarında elde ettikleri yumuşama noktasını hava üfleme yöntemiyle 97-134°C aralığına kadar yükseltmişlerdir. Son durumda elde ettikleri özellikleri yükseltilmiş biyo-ziftlerin karbon fiber üretiminde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Araújo ve ark. [277] yine okaliptüs ağacının yavaş pirolizi ile elde edilen katrandan biyo-zift üretmişlerdir. 200°C sıcaklık ve 40 mbar vakum basıncında katranın distilasyonu ile biyo-zift üretmişlerdir. Yoğunluk, elementel analiz,

termogravimetrik analiz ve SEM analizi gibi tekniklerle elde ettikleri biyoziftin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Ürettikleri ziftin 100-120°C yumuşama noktası aralığına sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Genceli ve ark., [278] kayısı çekirdeğinin buhar atmosferinde 700°C’da pirolizi sonucunda elde ettikleri katrandan, karbon fiber ve benzeri karbonlu malzeme üretiminde kullanılabilecek zift eldesini araştırmışlardır. Üretilen ziftlerin elementel, FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR analizleri yapılmış ve yumuşama noktaları ile toplam karbon içerikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca asit ile modifiye edilen ve petrol zifti ile karıştırılan ziftlerin fiziksel ve kimyasal yapılarında meydana gelen değişimlerde gözlemlenmiştir. Ziftlerin 210-320°C aralığında değişen ısı işlem ile modifikasyonları sonucunda polikondenzasyon ve polimerizasyonlarının gerçekleştiği tespit edilmiş, hafif bileşenlerin yapıdan ayrılması ve kimyasal dönüşümler ile aromatik içeriklerinin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen ziftlerin yumuşama noktası değerlerinin 50-130°C aralığında değiştiğini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, biyokütleden elde edilen katranının asitle modifiye edilip petrol ziftiyle karıştırılması ve ısı işlemlerin ardından elde edilen ziftin, ileri karbon malzemelerin üretiminde kullanılabileceğini saptamışlardır.

8.3. Fosil Ziftten Karbon Köpük Üretimi

İleri teknoloji karbonlu malzemeler arasında ön plana çıkan karbon köpük üretim yöntemlerine yönelik yapılan araştırmalar incelendiğinde, tercih edilen hammadde ve üretim tekniğine bağlı olarak üretilen malzemenin özellikleri değişebilmektedir.

Baran [15] yaptığı çalışmada, Güneydoğu Anadolu Avgamasya asfaltitinden karbon köpüğü üretimini araştırmıştır. Yapılan çalışmada, sıcaklık, basınç, boşaltma süresi ve son sıcaklıkta bekleme süresi temel parametreler olarak seçilmiştir. Bunun yanı sıra, sınırlı şekilde karbonizasyonun köpük özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda, artan basınç ve sıcaklıkla daha homojen, yoğun ve dayanıklı karbon köpüğün elde edildiğini saptamıştır.

Sertakar [17] yaptığı çalışmada Güneydoğu Anadolu bölgesinde yüksek miktarda çıkartılan asfaltitten, düşük maliyetli karbon köpüğü üretimini gerçekleştirmiştir. Köpükleşmeden önce asfaltite demineralizasyon işlemi uygulamıştır. Daha sonra otoklavda asfaltitin köpükleşmesini gerçekleştirmiştir. Elde edilen karbon köpüklerin taramalı elektron mikroskobu ve sıkıştırılabilirlik testi ile çeşitli özellikleri karakterize edilmiştir. Ayrıca, üretilen karbon köpüklerinin yoğunlukları ölçülmüştür. Sonuç olarak asfaltitin karbon köpük üretiminde alternatif bir hammadde olarak kullanılabileceğini belirtmiştir.

Tsyntsarski ve ark. [105] kömür katranı ziftini iki farklı inorganik asitle (H_2SO_4 ve HNO_3) modifiye edip, elde edilen ziftlerden düşük basınçta subuharı ortamı aktivasyonu ile karbon köpük üreterek özelliklerini incelemişlerdir. Kömür katranı ziftini ilk olarak $120^{\circ}C$ 'da derişik %98'lik H_2SO_4 ve %68'lik HNO_3 ile karıştırmışlardır. Bu işlemi ise ziftlerin plastik özelliklerini ayarlayıp köpükleşme işleminin düşük basınçlarda gerçekleşmesini sağlamak amacıyla yapmışlardır. Asitle modifiye edilen ziftleri azot atmosferi altından $15^{\circ}C/dak$ ısıtma hızı uygulayarak $600^{\circ}C$ 'da 30 dak boyunca köpükleşme işlemi ve ardından $800^{\circ}C$ 'da 60 dakika boyunca subuharı ortamında aktivasyon işlemi uygulamışlardır. Sonuç olarak H_2SO_4 ile modifiye edilmiş ziftten üretilen karbon köpüğün daha yoğun olduğunu, HNO_3 ile modifiye edilmiş ziftten üretilen karbon köpüğün ise daha düşük yoğunluğa ve an az iki katı daha yüksek gözenekliliğe ve yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Calvo ve ark. [131] bitümlü kömür kullanarak karbon köpük üretimini araştırmışlardır. Karbon köpük üretimini farklı sıcaklık ve basınçlardaki iki basamaklı ısıtma işlemi uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. İlk basamakta 450 ve $550^{\circ}C$ 'da kontrollü basınç altında karbonizasyon işlemi, ikinci basamakda ise ara ürünlere $1100^{\circ}C$ 'da tekrar ısıtma işlemi uygulamışlardır. SEM, BET ve optik mikroskop ile karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Üretilen köpüklerde sıcaklık ve basıncın ortalama gözenek çapını ve miktarını belirlediği makro gözenekli yapıya sahip olduklarını gözlemlemişlerdir. Artan sıcaklıkla birlikte gözenek hacmi artarken, basınç artışıyla gözenek büyüklüğünün azaldığını belirlemişlerdir.

Baran ve ark. [132] Avgamasya asfaltiti kullanarak karbon köpük üretimini araştırmışlardır. 400-600°C sıcaklık ve 10-98 bar basınç aralığında farklı koşullarda karbon köpük üretmişlerdir. Karbon köpüklerin karbonizasyonunu 1050°C'da yapmışlar ve SEM, basma dayanımı ve yoğunluk analizlerini uygulayarak ürettikleri karbon köpüklerin karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak 105-187 bar aralığında basma dayanımı gösteren karbon köpük ürettiklerini belirtmişlerdir.

Chen ve ark. [134] kömür, kömür katranı zifti ve petrol zifti kullanarak karbon köpük üretimini araştırmışlardır. Örnekler ilk olarak, 200 ve 400°C'da azot atmosferinde ısıtılmış ve ardından köpükleşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Köpükleşme işlemi yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktöründe azot atmosferinde 500°C sıcaklıkta ve 35 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Elde edilen karbon köpükler son olarak 1000°C'da azot atmosferinde kalsine edilmiştir. Köpüklerin özellikleri TGA, SEM, ve optik mikroskop analizleriyle belirlenmiştir. Sonuç olarak mekanik dayanımı yüksek karbon köpük üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Zhen-hua ve ark. [136] kömür katranı zifti, petrol mezofaz zifti ve naftalin bazlı AR zifti kullanarak karbon köpük üretimini araştırmışlardır. Hammaddelerin moleküler ağırlıkları jel kromatografisi kullanılarak belirlemişlerdir. Köpükleşme işlemini iki farklı sıcaklıkta (350 ve 500°C) ve üç farklı basınçta (20, 40 ve 60 bar) sabit ısıtma hızı ve azot ortamında gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen köpüklerin 1050°C'da karbonizasyonunu yaparak son ürünlerin özelliklerini karşılaştırmışlardır. Köpük yapısı, ortalama gözenek çapı ve ortalama gözenek dağılımını taramalı elektron mikroskobu ve optik mikroskop kullanılarak belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlar kömür katranı ziftinin içeriğindeki yüksek miktardaki kinolinde çözünmeyen maddeler içermesi nedeniyle köpük üretimi için uygun olmadığı sonucuna varmışlardır. Gözenekleri homojen olarak açılmış ve mikroskobik alanlara sahip karbon köpükleri AR ziftinden ve petrol ziftinden üretmişlerdir. En iyi özellikleri sağlayan karbon köpüğün petrol mezofaz zifti ve naftalin bazlı AR zifti kullanıldığında elde edildiğini belirlemişlerdir. AR ziftinden hazırlanan karbon köpüğün, diğer ziftlerden hazırlanan köpüklere oranla daha küçük gözenek çapına (212 μm), daha ince hücre duvarlarına, daha dar bir aralıktaki gözenek dağılımına (180–300 μm), daha yüksek açık-hücre oranına ve

daha iyi bir bağ dokusuna sahip olduğunu saptamışlardır. Daha düşük moleküler ağırlığı dağılımına ve kinolinde çözünmeyen içeriğine sahip hammaddenin karbon köpüğü üretimi için daha uygun olduğu sonucuna varmışlardır.

Xuefei ve ark. [137] fenolik kalıntıları kullanarak karbon köpük üretimini araştırmışlardır. Fenol ve formaldehit çözeltileri ile alkali koşullarda fenolik bir reçine sentezlemişlerdir. Köpükleşme ajanı olarak kullandıkları diklorometan ve sülfürik asit ile reçineyi karıştırarak su buharı ortamında 400°C’da karbonizasyon ve ardından 600°C’da aktivasyon işlemi ile köpük üretmişlerdir. Sonuç olarak uygun koşullarda çalışıldığında yüksek yüzey alanına sahip köpük üretilebileceğini saptamışlardır.

Wang ve ark. [138] kömür katranı mezofaz ziftinden üretilen karbon köpüğün özelliklerine köpükleşme basıncı ve süresinin etkisini incelemişlerdir. Köpükleşme işlemini 450°C’da 40-80 bar aralığında değişen azot atmosferi basıncında 1-4 saat bekleme süreleri uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. Karbonizasyon işlemini 1200°C’da 2°C/dak ısıtma hızında 3 saat ve grafitizasyon işlemini 2600°C’da 2°C/dak ısıtma hızında 10 dakika olarak yapmışlardır. Basıncın gözeneklilik ve açıklıkla ters orantılı olarak değiştiğini belirlemişlerdir. Çalışmalarında basınç arttıkça gözeneklilik %75’den %55’e ve açıklık oranı %85’den %75’e azalmıştır. Ayrıca köpükleşme süresi arttıkça gözeneklilik ve açıklığın arttığını belirtmişlerdir.

Li ve ark. [139] mezofaz ziftine köpükleştirme, karbonizasyon ve grafitleştirme işlemlerini uygulayarak karbon köpük üretmişlerdir. Mezofaz katranının ısıtma işlemi esnasındaki fiziksel ve kimyasal özelliklerini, FT-IR spektroskopisi, termogravimetrik analiz, kütle spektrometresi, reometre ve taramalı elektron mikroskopu kullanılarak analiz etmişlerdir. Deneysel sonuçlar, köpükleşme esnasında erimiş ziftten salınan gazların çözünmüş, doymuş ve çekirdeklenmiş olduğunu göstermiştir. Erimiş ziftteki yüzey gerilimi vasıtasıyla komşu köpüklerin meydana gelen köpükleri zorlamasıyla yapıda kaynaşma meydana geldiğini belirlemişlerdir. Meydana gelen bu kaynaşma, katranın aromatik yüzeyinde kayma gerilimi oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Yarı koklaşma meydana geldiği 460°C’da, köpüklerin büyümesinin durduğunu belirlemişlerdir. Erimiş ziftin viskozitesinin ve yüzey geriliminin köpüklerin

büyümesini etkileyen parametreler olduğunu gözlemlemişlerdir. 800°C’da karbonizasyon ve 2600°C’da grafitizasyon işlemleri sonucunda köpüğün yapısında düzgün hizalanmış aromatik yapıların oluştuğunu saptamışlardır.

Ekşilioğlu ve ark. [279] naftalin bazlı mezofaz AR zifti ile karbon köpük üretimine sıcaklık (300-580°C), basınç (38-78 bar) ve basınç salınım süresi (0,08-10 dak) etkilerini araştırmışlardır. Elde edilen örneklerin özelliklerini SEM, mekanik dayanım testi, yığın yoğunluğu ve civa porozimetresi analizleriyle belirleyip sonuçları literatürle kıyaslamışlardır. Uzun gaz salınım süresinin üretilen karbon köpüklerin gözenek yapısını olumsuz yönde etkilediğini belirtmişlerdir.

Wang ve ark. [280] petrol zifti kullanarak karbon köpük üretimini araştırmışlardır. Yüksek basınçta uygulanan köpükleşme çalışmalarının aksine, çalışmalarında 500°C sabit sıcaklıkta, 5-20 bar düşük basınçlarda karbon köpük üretimini gerçekleştirmişlerdir. XRD, SEM, yoğunluk ve basma dayanımı analizlerini uygulayarak elde ettikleri köpükleri karakterize etmişlerdir. Sonuç olarak yüksek basınçlarda üretilen karbon köpüklerle benzer özellikler elde etmişlerdir.

Wang ve ark. [281] hammadde olarak seçtikleri kömür tabanlı mezofaz ziftini montmorillonit kil ile karıştırmış ve ısıtma işlemi uygulayarak, yüksek dayanım ve düşük ısı iletkenlik özelliklerine sahip karbon köpük üretmişlerdir. SEM görüntüleri hammaddeye karıştırılan montmorillonit kilin ısıtma işleminden sonra mikro gözenekli yapıyı azalttığını belirlemişlerdir. Üretilen köpük malzemesinin sahip olduğu mekaniksel özelliklerinin geliştirildiği, ısı iletkenlik özelliklerinin ise gözle görülür bir şekilde azaldığı sonucuna varmışlardır. Hammaddeye ağırlıkça %2, %5 ve %10 oranlarında eklenen kilin elde edilen malzemenin baskı dayanımını sırasıyla %64, %96 ve %100 oranlarında arttırdığını saptamışlardır. Kilin sahip olduğu ince tabakalı yapısı ve yüksek ısı yalıtkanlık özelliklerinin, karbon köpüğünün ısı iletkenlik değerini 2 W/m K’den 0.25 W/m K’e düşürdüğünü belirlemişlerdir.

Qian Li ve ark. [282] yaptıkları çalışmada mezofaz bazlı zifti zirkonyum ile karıştırmış, köpükleştirme, karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri sonucunda üretilen karbon köpüğün mikro yapısına zirkonyumun etkilerini araştırmışlardır.

Deneyisel sonuçları ısı iletkenliğin artmasına neden olan grafitleşme derecesinin zirkonyum ilavesiyle geliştirilebildiğini göstermiştir.

Ohta ve ark. [283] melamin kalıp olarak kullanarak, florlanmış poliamidden mikro gözenekli karbon köpüğü üretmişlerdir. Su buharının havadaki adsorpsiyon/desorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Karbon köpüklerinin 400°C’da havadaki bir saatlik aktivasyonun su buharı adsorpsiyonunu arttırdığını saptamışlardır. Aktivasyon sonrasında adsorplanan su buharı miktarının, mikro gözenek hacmi sadece 1,5 kat artmış olmasına rağmen, aktivasyon öncesinde adsorplanandan üç kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Su buharının havadaki tutunmasının mikro gözenek hacmine bağılı olarak lineer oranlarda değıştığını saptamışlardır.

Li ve ark. [284] mezofaz ziftinden tolüen ile süper kritik köpükleştirme yöntemiyle ortalama gözenek büyüklüğü 200 µm’den küçük olan karbon köpük üretmişlerdir. Süperkritik köpükleşme davranışları ve çekirdekleşme mekanizmasını inceledikleri çalışmalarında mezofaz ziftinin bileşimine ve meydana gelen karbon köpüğün mikrograflarına bağılı olarak, hafif bileşenlerin ve kinolinde çözünmeyen bileşenlerinin meydana getirdiğı ara yüzeyin çekirdekleşme alanı olduğı sonucuna varmışlardır.

Min ve ark. [285] mezofaz ziftinden yüksek basınç reaktörü kullanılarak eş dağılımlı gözeneklere sahip karbon köpük üretmişlerdir. Karbonize edilmiş ve grafitleştirilmiş köpüklerin morfolojilerini, kristal yapılarını ve mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Ayrıca karbon köpüğünün 2-18 GHz mikrodalga gücü aralığında absorplama özelliklerini araştırmışlardır. Yapıdaki gözeneklerin xz düzlemindeki genişlemesinin xy düzleminde meydana gelen genişlemeye göre daha fazla olduğı, xz düzleminde sahip olduğı baskı dayanımının xy düzleminkine oranla daha fazla olduğı, xy düzlemindeki yansıma kaybının ise xz düzlemindekine oranla daha düşük olduğunu saptanmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda karbon köpüğünün anizotropik bir malzeme olduğunu belirtmişlerdir.

Li ve ark. [286] Mitsubishi naftalin esaslı mezofaz ziftinden karbon köpük üretmişlerdir. Yumuşama noktası 283°C ve %100 mezofaz yapıda olan zifti ilk olarak 30 bar sabit basınç altında 4°C/dak ısıtma hızı uygulayarak 250°C’a, ardından 2°C/dak ısıtma hızında 460°C’a kadar ısıtıp bu sıcaklıkta 2 saat süresince

bekleterek köpükleşme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Köpükleşme işleminden sonra elde edilen ürüne 1200°C'da karbonizasyon ve 2600°C'da grafitizasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışmalarında gözenek büyüklüğünü, ısıl iletkenliğini ve basma dayanımını arttırmak için mezofaz zifti mezokarbon mikrokürelerle (MCMB) farklı oranlarda karıştırmışlardır. Karışımdaki MCMB oranı arttıkça köpükleşme işleminde daha fazla uçucu gazın açığa çıkmasıyla elde edilen karbon köpüklerin basma dayanımının 28 bar'dan 237 bar'a ve yığın yoğunluğunun 0,73 g/cm³'den 0,75 g/cm³'e çıktığını, ısıl iletkenliğinin ise 60,1 W/m.K'den 43,7 W/m.K'e azaldığını belirlemişlerdir. Çalışmalarının sonunda MCMB'nin farklı oranlarının denenmesiyle karbon köpüklerin basma dayanımı ve ısıl iletkenlik özelliklerinin geliştirilebileceğini belirtmişlerdir.

Li ve ark. [287] bir başka çalışmalarında karbon köpük üretimi sonucunda yapıda oluşan çatlakların neden olduğu düşük basma dayanımının artırılması üzerine araştırma yapmışlardır. Çalışmalarında kullanılan ziftin %21,9 tolüende çözülebilir kısımların varlığının karbonizasyon esnasında daha fazla gaz oluşumuna sebep olup köpük yapısında çatlakların oluştuğunu belirtmişlerdir. bunu gidirmenin yöntemi olarak ise çözücü ekstraksiyonu ile yapıda yer alan uçucuların uzaklaştırılıp karbonizasyon esnasında açığa çıkacak gaz miktarının azaltılması olarak düşünmüşlerdir. Mitsubishi naftalin esaslı mezofaz ziftini kullandıkları çalışmalarında zifte ilk olarak tolüende ekstraksiyon işlemi uygulamışlardır. Köpükleşme işlemini daha önceki çalışmalarında [286] uyguladıkları yöntemle göre gerçekleştirmişlerdir. Tolüende ekstraksiyona uğrayan ziftten elde edilen karbon köpüklerde ekstraksiyona uğramayan zifte göre daha az çatlakların oluştuğu, basma dayanımının 45-90 bar aralığından 140-300 bar aralığına yükseldiğini ve ısıl iletkenliğinin 40 W/m.K'den 80 W/m.K'e çıktığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle daha az uçucu içeren bir hale getirilen mezofaz ziftten üretilen karbon köpüğün özelliklerinin geliştirilebildiğini saptamışlardır.

Klett ve ark. [288] mezofaz ziftten üretilen karbon köpüklerde zift kaynağının yapı ve özellik üzerine olan etkilerini incelemişlerdir. İki farklı mezofaz ziftini kullandıkları çalışmalarında 4 farklı basınçta karbon köpük üretimini gerçekleştirmişlerdir karbonizasyon işlemini 0,2°C/dak ısıtma hızında

1000°C’da ve grafitizasyon işlemi 10°C/dak ısıtma hızında 2800°C’da yapmışlardır. Deneyler sonucunda yumuşama noktası yüksek olan ziftte daha az ve küçük kabarcıklar oluştuğundan dolayı yığın yoğunluğunun diğerine göre daha yüksek çıktığını, hücre duvarlarının daha kalın olduğunu ve ısıl iletkenliğinin azaldığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak kullanılan ziftin özelliklerinin karbon köpük yapısına ve gözenek büyüklüğü ve kırıntı yapısı gibi özelliklerinin etkilendiğini saptamışlardır. Düşük yumuşama noktasına sahip ziftlerin daha büyük gözeneklerin oluşmasına, buna karşın ısıl iletkenliğin azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir.

Klett ve ark. [105] bir başka çalışmalarında ısıtma hızının mezofaz zift esaslı grafitik köpüklerin özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Daha önceki çalışmalarında [288] uyguladıkları köpüklenme işleminden farklı olarak 3,5 ve 10°C/dak’lık farklı ısıtma hızlarında karbon köpük üretmişlerdir. Sonuç olarak yüksek ısıtma hızlarına çıkıldığında kristal yapının giderek bozulduğunu ve bunun da karbon köpüğün ısıl özelliklerini azalttığını belirlemişlerdir.

Hu ve ark. [289] karbon köpük üretimine köpüklenme basıncının etkisini incelemişlerdir. Çalışmalarında yumuşama noktası değeri 91,5°C ticari mezofaz kömür katranı ziftini kullanmışlardır. Köpüklenme işlemini 0,5°C/dak ısıtma hızı uygulayarak 500°C’da azot atmosferi basıncında gerçekleştirmişlerdir. Basıncın etkisini araştırmak için 30-70 bar aralığında çalışmışlardır. Karbonizasyon işlemini 1100°C’da 1 saat ve grafitizasyon işlemini 2500°C’da 20 dakika olarak gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak basınç arttıkça açığa çıkan kabarcıkların küçük olduğunu ve bunun da karbon köpükte gözenekliliği azaltıp yığın yoğunluğunu arttırdığını belirlemişlerdir. Çalışmalarında karbon köpüğün gözenek büyüklüğünün basınçla kontrol edilebileceğini saptamışlardır.

8.4. Biyo-ziftten Karbonlu Malzeme Üretimi

Literatürde biyo-ziftten karbonlu malzeme üretimi konusunda yer alan çalışmalar oldukça azdır. Brezilyalı araştırmacıların Okaliptüs ağacının elde ettikleri biyo-zifte ait çalışmaların dışında, literatürde biyo-ziftten karbon köpük üretimi ile ilgili herhangi bir çalışma yer almamaktadır. Biyokütlenin kullanıldığı

çalışmalarda katran çeşitli reĉinelerle karıştırılarak karbonize edilebilir hale getirilmiş ve bunlardanda karbonlu malzemeler üretilmiştir.

Wang ve ark. [141] huş ağacı talaşını fenol, sülfürik asit ve fosforik asitle birlikte karıştırıp 124-136°C sıcaklıkta 1 saat boyunca sıvılaştırmışlardır. Elde ettikleri sıvılaştırılmış huş ağacına formaldehit ve sodyum hidroksit ekleyerek 60°C’da 24 saat boyunca ısıtmışlar ve bu işlem sonucunda reĉine köpüğü elde etmişlerdir. Köpüğü ise ilk olarak 400°C’da 1 saat boyunca karbonize etmişler, ardından 800 ve 1000°C’da aktifleştirmişlerdir. Elde ettikleri gözenekli karbon köpüklerin yüzey alanının 500 m²/g’ın üzerinde olduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak üretilen karbon köpüğün adsorpsiyon işlemlerinde ticari karbonlara alternatif olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Prauchner ve ark. [167] okalıptüs katranının vakum distilasyonu sonucunda elde ettikleri biyo-ziftten karbon fiber üretimini araştırmışlardır. İlk olarak yumuşama noktasını arttırmak için biyo-zifti farklı sıcaklıklarda (190-250°C) 1-8 saat süresince ısıtmışlardır. Ardından biyo-ziftleri azot basıncı altında eriyik çekme yöntemiyle ekstruderde karbon fiber üretiminde kullanmışlardır. Karbon fiberlerin dayanımını arttırmak için karbonizasyon işlemini azot atmosferi ortamında 2°C/dak ısıtma hızı kullanarak 1000°C’da gerçekteştirmişlerdir. Sonuç olarak biyo-ziftin, izotropik ziftlerden üretilen genel amaçlı karbon fiberlerin üretiminde etkin ve ekonomik bir alternatif hammadde olduğunu saptamışlardır.

Araújo ve Pasa [290] poliüretan elastomerlerin üretiminde okalıptüs ağacından elde edilen biyo-zifti kullanmışlardır. Biyo-zifti çeşitli kimyasallarla farklı oranlarda karıştırıp polimerizasyon reaksiyonuna sokarak elastomerleri üretmişlerdir. Elementel ve termogravimetrik analiz, katı hal ¹³C-NMR, gerilme ve su adsorplama direnci testleri ile elde ettikleri poliüretan elastomerlerin özelliklerini belirlemişlerdir. Biyo-zift oranı arttıkça malzemenin gerilme direncinin, sertliğinin ve dayanaklılığının arttığını belirlemişlerdir. Sonuç olarak oldukça düşük su adsorplama kapasitesiyle (<%0,3) biyo-ziftten üretilen poliüretan elastomerlerin su geçirmez malzeme olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Melo ve Pasa [291] biyo-zifti poliüretan üretiminde hammadde olarak değerlendirmişlerdir. Okaliptüs katranının vakum distilasyonu sonucunda elde edilen biyo-zifti ve polüretan üretiminde polyol olarak kullanılan hint yağını da biyo-zift çözücüsü olarak çalışmalarında kullanmışlardır. Sonuç olarak okaliptüs katranı ziftinin hint yağı ile birlikte poliüretan üretiminde alternatif bir polyol kaynağı olabileceğini belirtmişlerdir.

Melo ve Pasa [292] bir başka çalışmalarında daha önce ürettikleri okaliptüs katranı zifti ve hint yağı poliüretanları sisal bitkisinden elde edilen liflerle karıştırarak kompozit bir malzeme üretmeyi amaçlamışlardır. Yaptıkları karakterizasyon deneyleri sonucunda sisal bitkisi liflerinin poliüretan malzemelere karşı iyi bir bağlanma özelliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Sisal bitkisi liflerinin hidrofilik yapısı nedeniyle üretilen kompozit malzemenin su adsorplama kapasitesinin %0,5'in altına indiğini ve buna bağlı olarak üretilen ürünün dış cephe uygulamalarında kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Liu ve ark. [293] karaçam talaşını fenol ile birlikte sıvılaştırmış ve formaldehit ile sodyum hidroksit ekleyerek reçine elde etmişlerdir. Elde ettikleri reçineye sülfürik asit ekleyerek 60°C'da 24 saat boyunca ısıtarak köpükleşme işlemi uygulamışlar ve sonuçta karaçam esaslı reçine köpük üretmişlerdir. Köpüğü ise potasyum hidroksit ile karıştırarak 400°C'da 1 saat boyunca karbonize etmişler, ardından 500, 600, 700 ve 800°C son sıcaklıklarda azot ortamında aktifleştirmişlerdir. Yaptıkları karakterizasyon çalışmaları sonucunda mikro ve mezo gözeneklere sahip karbon köpük üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı arttıkça yüzey alanının 225 m²/g'dan 1918 m²/g'a kadar yükseldiğini ve 2,1 ile 3,9 nm tektip bir gözenek çapına sahip bir yapının elde edildiğini saptamışlardır. Biyokütleden elde ettikleri gözenekli karbonun gaz fazı tolüen adsorplama kapasitesinin ticari aktif karbonlara göre yüksek çıkmasıyla adsorpsiyon işlemlerinde etkin bir şekilde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Seo ve ark. [294] lignini rezorsinol ve formaldehit çözeltileriyle karıştırıp fenolik bir reçine üretmişler ve ardından reçineyi makro gözenek yapısına sahip karbon köpük üretiminde kullanmışlardır. Bunun için argon atmosferinde 800°C'da karbonizasyon uygulamışlardır. Elde ettikleri karbon köpüklerin yığın yoğunluğunun 0,37-0,60 g/mL ve gözenekliliğin %56,8-58,8 arasında değiştiğini

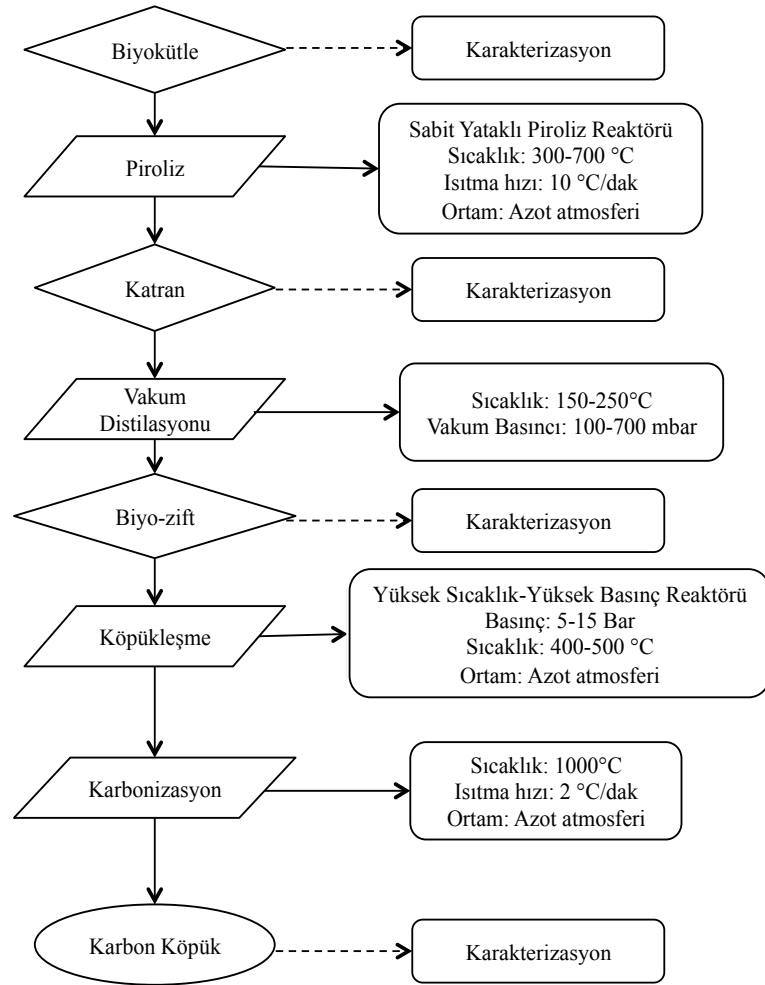
saptamışlardır. Uyguladıkları yöntemin farklı tipteki karbonlu malzemelerin üretiminde etkin bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.

Qiao ve ark. [7, 295] odun katranı ve bambu katranı kullanarak karbon fiber üretimini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, öncelikle bu katranların detaylı bir kimyasal analizini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla ^1H NMR, FT-IR, TOF-MS, GC-MS ve TG-MS analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak kullanılan biyokütle katranlarının, petrol ve kömür katranından yapıcı çok farklı olduğunu belirlemişlerdir. Ardından elde edilen katranların formaldehit ile polimerizasyonunu gerçekleştirip, %70 verim ile bir tür polimerik reçine elde etmişlerdir. Katranların polimerizasyonu sonucunda, ortalama moleküler ağırlıkları artmış ve yumuşama noktaları fiber elde etmeye elverişli hale gelmiştir. Reçinenin çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonucunda ise %40-50 civarında bir verim ile karbon fiber elde edilmiştir. Sonuç olarak, biyokütleden elde edilen katranın önemli ölçüde oksijen içermelerine rağmen, bu katranlardan üretilen karbon fiberlerin ticari fiberler ile karşılaştırılabilir özellikler gösterdiğini saptamışlardır. Ayrıca fiberlerin aktivasyonları yapılarak, karbon fiberin gözenekli bir formu olan aktif karbon fiber de üretmişlerdir. Üretilen aktif karbon fiberlerin yüzey alanlarının $450\text{-}1600\text{ m}^2/\text{g}$ olduğunu ve verimlerinin %40-84 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Biyokütle katranından hazırlanan reçinenin karbonlu malzeme üretiminde alternatif bir hammadde olarak kullanılabileceğini vurgulamışlardır.

Yeni ve ileri malzeme üretimi söz konusu olduğunda halen büyük ölçüde dışa bağımlı olan ülkemiz, değerlendirebileceği farklı hammadde kaynakları ve kullanılabileceği çevreye dost çevrim teknolojileri açısından oldukça önemli bir konumdadır. Türkiye için kendi yenilenebilir kaynak potansiyelini değerlendirebileceği üretim teknolojilere yönelmenin ülke çıkarları açısından hem ekonomik hem de ekolojik olarak büyük gelişmeler sağlayacağı yapılan literatür taraması ile ortaya çıkan bir gerçektir.

9. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Hammaddelerin ön, bileşen ve elementel analizleri, piroliz deneyleri, biyo-zift ve karbon köpük üretimi ile elde edilen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları hakkında bilgiler verilecektir. Yapılan çalışmalara ait genel bir akış diyagramı Şekil 9.1’de verilmiştir.



Şekil 9.1 Deneysel yöntem genel akış diyagramı

Çalışmada öncelikle hammaddelerin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif miktar tayinleri ile elementel analizleri yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Ardından hammaddelerin termogravimetrik analiz cihazında pirolizleri gerçekleştirilmiş ve sabit yataklı reaktörde yapılacak deneyler için uygun sıcaklık belirlenmiştir. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında elde edilen sıvı ürünlerin verimleri belirlenmiş ve ¹H-NMR analizi ile içerdikleri aromatik hidrokarbon miktarları saptanmıştır.

Deneyisel çalışmaların ikinci aşamasında, biyokütlenin pirolizi ile elde edilen katrandan, içerdği hafif uçucular vakum distilasyonu ile uzaklaştırılarak biyo-zift üretimi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Vakum distilasyonu işleminde biyo-zift üretimini etkileyen sıcaklık, vakum basıncı ve bekleme sürelerinin etkileri araştırılmış, en uygun koşulların sağlandığı üretim parametreleri belirlenmiştir. Biyo-ziftlerin istenilen özelliklere uygun olup olmadığının belirlenebilmesi için karakterizasyon deneyleri yapılmıştır. American Society for Testing and Materials (ASTM) yöntemleri kullanılarak yumuşama noktası, kül, tolüende çözünmeyen madde miktarı, üst ısı değeri ve yoğunluk tayinleri ile termogravimetrik (TGA) ve elementel analiz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların üçüncü aşamasında ise biyo-ziftten karbon köpük üretim deneyleri yapılmıştır. Karbon köpük üretiminde köpükleşme işlemi, yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiş ve köpükleşmeyi etkileyen parametreler (basınç ve sıcaklık) araştırılmıştır. Köpükleşme işleminin ardından ürünlerin karbonizasyonları gerçekleştirilerek karbon köpük elde edilmiştir. Karakterizasyon deneyleri sonucunda en iyi özellikleri sağlayan karbon köpüklerin yalıtım malzemesi ve gaz depolanması işlemlerinde kullanılabilirlikleri araştırılmıştır.

Deneyisel çalışmaların sonucunda, elde edilen veriler literatürde yer alan diğer çalışmalarla karşılaştırılmış ve biyokütleden biyo-zift ile karbon köpük üretiminin sağladığı avantajlar ve farklılıklar değerlendirilmiştir.

9.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler

Bu bölümde tez çalışması sırasında hammaddelere uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri laboratuvarında kuru ve gölge ortamda kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır.

9.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler, Retsch–Vibra SK-1 tip değirmende öğütüldükten sonra, Retsch–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Hammaddelere uygulanan analizlerde 425 µm elek çapından geçen ancak 250 µm elek çapının üzerinde kalan parçacık boyutu kullanılmıştır.

9.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnek hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulur. Örnek ve kap tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-83).

$$\text{Yığın yoğunluğu (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (9.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

9.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (9.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örnek ağırlığı, (g)

9.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, ~ 2,0 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tekrar tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı $580^{\circ}\text{C}\text{--}600^{\circ}\text{C}$ arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır ve tartılır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (9.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı,

9.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~1,0 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C±20°C'daki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 872–82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (9.4)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Isıtmadan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem oranı

9.1.6. Sabit Karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının yüzden çıkarılması ile belirlenir. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (9.5)$$

9.1.7. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır tolüen/etanol (427 mL/1000 mL) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110°C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (9.6)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

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

9.1.8. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş g_1 gram örnek bir balona konulur, üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilir ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işleminden sonra çözelti süzülür ve çökelek, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110°C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [296].

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (9.7)$$

Eşitlikte;

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

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

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

9.1.9. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110°C olan bir etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H_2SO_4 çözeltisi yavaşça eklenir en az 1 dk süreyle karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene alınır, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu

kalmayıncaya kadar saf suyla yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (9.8)$$

Eşitlikte;

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

9.1.10. Selüloz miktar tayini

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif madde ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{Ekstraktif madde} + \% \text{Hemiselüloz} + \% \text{Lignin} + \% \text{Kül}) \quad (9.9)$$

Toplam holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Holoselüloz miktarı (\%)} = \% \text{Selüloz} + \% \text{Hemiselüloz} \quad (9.10)$$

9.1.11. Hammaddelerin elementel analizi

Hammaddelerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları ASTM D5373 standardına göre ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

9.1.12. Hammaddelerin üst ısı değeri (HHV) tayini

Hammaddelerin üst ısı değeri IKA C200 marka ASTM D240 ve ASTM D5865 standartlarına göre ölçüm yapabilen otomatik kalorimetre bombası yardımıyla belirlenmiştir.

9.1.13. Hammaddelerin termal analizi

Hammaddelerin piroliz işleminde kullanılacak uygun sıcaklık aralığı SETARAM-LABSYS Evo cihazında termogravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilerek belirlenmiştir. 5-15 mg arasında tartımı yapılan örnekler cihazın krozesine yerleştirilmiş ve 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak oda sıcaklığından 1000°C son sıcaklığa kadar 100 cm³/dak azot akışı ortamında ısıtılmıştır. Kütle kaybı (TG), ısı akışı (DSC) ve kütle kaybının türevi (DTG) eğrilerinin yardımıyla hammaddelerin termal davranışları incelenmiştir.

Kütle kaybı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{1}{W_0} \left(\frac{dW_t}{dt} \right) \quad (9.11)$$

Eşitlikte;

t = Zaman, (dakika)

W_0 = Kullanılan örneğin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

W_t = t anındaki örnek ağırlığı, (g)

TGA analizi sonucunda elde edilen verilerden ve hammaddelere ait ağırlık kaybı-sıcaklık eğrilerinden yararlanılarak piroliz esnasında oluşan reaksiyonların kinetik ifadeleri türetilebilir. Piroliz işlemi esnasında paralel olarak gerçekleşen birden fazla ve reaksiyon dereceleri 1'den küçük reaksiyonlar oluşmaktadır. Bu nedenle başlangıç için genel olarak piroliz işleminin 1. dereceden reaksiyon olduğu varsayılırsa, gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki basit eşitlikle açıklanabilir.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-x) \quad (9.12)$$

Eşitlikte;

A = Frekans faktörü, (1/dak)

E = Aktivasyon enerjisi, (kJ/mol)

T = Sıcaklık, (K),

x = Piroliz dönüşümü

Piroliz dönüşümü ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$x = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \quad (9.13)$$

Eşitlikte;

W_f = Piroliz sonunda kalan örnek ağırlığı, (g)

Sabit ısıtma hızında (H), gerçekleşen piroliz işlemi için, $H = \frac{dT}{dt}$ ifadesi eşitlik

9.12’de yerine konulur ve integrali alınırsa aşağıda verilen eşitlik elde edilir.

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (9.14)$$

Eşitlik 9.14’de yer alan $\ln\left[-\ln(1-x) / T^2\right]$ ifadesi $1/T$ ’ye karşılık grafiğe geçirildiğinde lineer bir doğru elde ediliyorsa, bu gerçekleşen reaksiyonun

1. dereceden olduğunu ve denklemdeki $\ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ ifadesinin sabit

olduğunu gösterir. Eğer elde edilen doğru lineer değil ise birden fazla reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen lineer doğrunun eğiminden $(-E/R)$

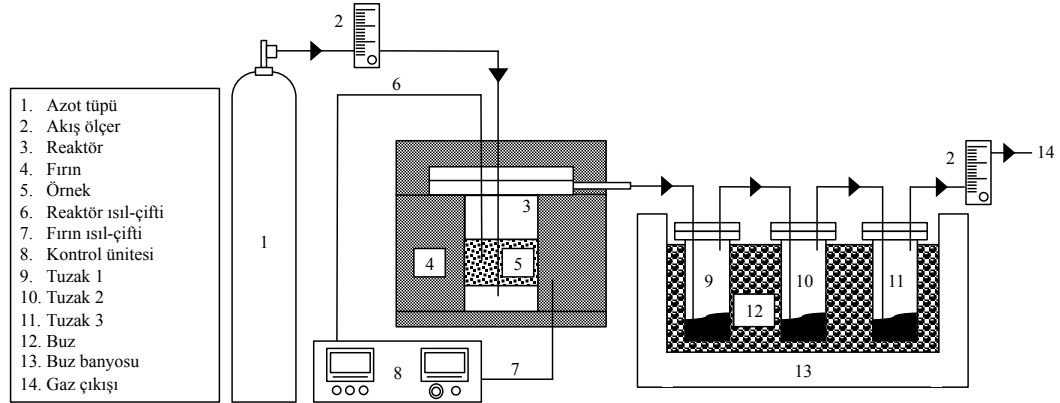
aktivasyon enerjisi hesaplanır. Frekans faktörü (A) ise doğrunun eksenini kestiği

nokta ile $W_t = (W_0 + W_f)/2$ anında kalan kütleye denk gelen sıcaklık değeri

alınarak hesaplanır [297-299].

9.2. Hammaddelerin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizi

Hammaddelerin pirolizi Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan sabit yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 9.2). Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 400 cm³ hacminde (İç çapı = 70 mm) ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde ortalama parçacık boyutunda ($0,425 < D_p < 0,224$ mm) 10 g hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl-çift ile denetlenmiştir. Kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır. Isıtma hızı olarak 10°C/dak kullanılmıştır. Sürükleyici gaz olarak azotun kullanıldığı deneylerde, reaktöre üst kısımdan bağlantı yapılmış ve hammaddenin tamamının akışkan ile teması sağlanmıştır. Piroliz süresince reaktöre 100 cm³/dak akış hızında azot gazı gönderilmiştir.



Şekil 9.2. Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama tuzaklarında birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, Na₂SO₄'den geçirilip susuzlaştırıldıktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden uzaklaştırılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün, doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Tüm hesaplamalar kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda sabit yataklı reaktörde elde edilen sıvı ürünler karakterizasyonu yapılmak üzere ayrılmıştır.

9.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin ¹H-NMR Spektrumları

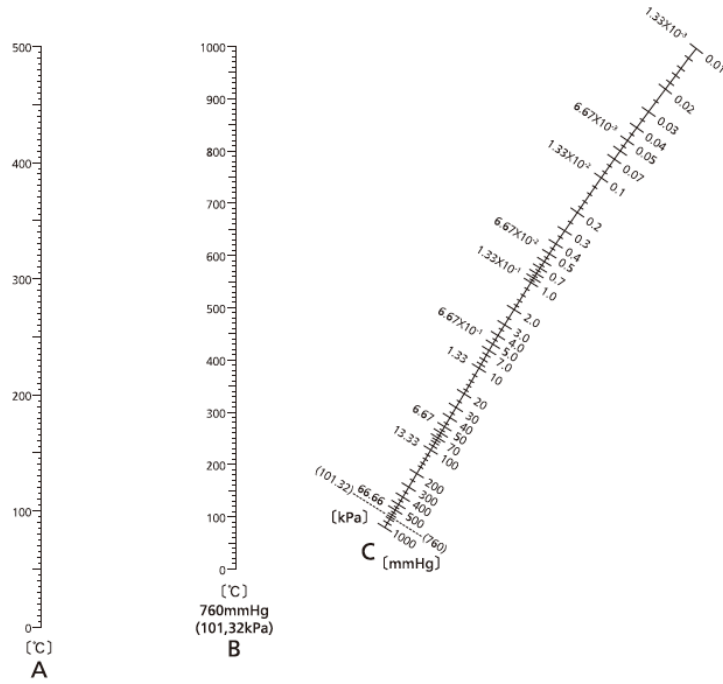
Piroliz sıvı ürünün yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları A.Ü. BİBAM’da bulunan Bruker Ultrashields 500 Plus model NMR cihazı ile alınarak kimyasal bileşimi incelenmiştir.

9.4. Katrandan Biyo-zift Üretimi

Piroliz işlemi sonucunda istenilen özellikleri sağlayan fındık kabuğu, çam ağacı ve meşe ağacı katranları tez çalışmalarının ikinci aşamasında biyo-zift üretiminde kullanılmıştır. Katranların vakum altında distilasyonu sonucunda biyo-zift elde edilmiştir. Vakum distilasyonunda uygulanacak sıcaklık aralığı ise Şekil 9.3’de verilen basınç-sıcaklık nomografi kullanılarak belirlenmiştir. Nomografa göre uygun sıcaklık aralığının belirlenmesi 3 adımdan oluşur.

1. Orta kısımda 760 mmHg’ya göre düzeltilmiş kaynama noktası çizelgesinden (B), katrandan uzaklaştırılmak istenen bileşiklerin kaynama noktaları belirlenir.
2. Basınç çizelgesinden (C) çalışılmak istenen vakum basıncı noktası belirlenir.
3. Belirlenen bu iki nokta düz bir çizgi ile birleştirilip devam ettirilerek gözlenen kaynama noktası çizelgesindeki (A) kestiği sıcaklık bulunur. Bu nokta vakum distilasyonunda uygulanacak sıcaklığı gösterir.

Biyokütleden elde edilen katranın içerdiği alifatik ve aromatik hidrokarbon bileşiklerinin kaynama noktası aralığı 40-400°C arasındadır. Bu kaynama noktası aralığına göre nomograf kullanıldığında 1000-50 mbar vakum distilasyonu koşullarında uygulanabilecek en yüksek sıcaklığın 250°C, en düşük sıcaklığın ise 100-150°C aralığında olduğu belirlenmiştir.

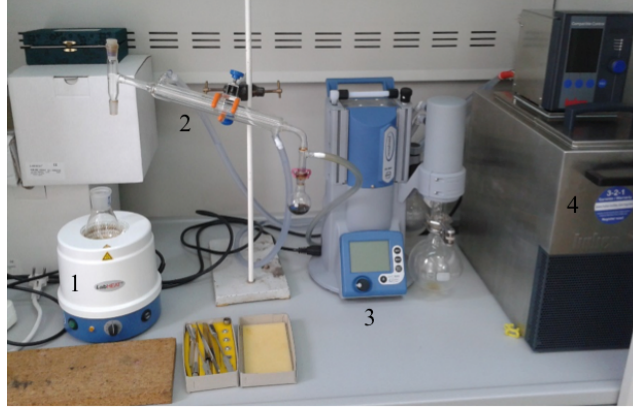


Şekil 9.3. Vakum distilasyonunda kullanılan basınç-sıcaklık nomografi [300]

Tez çalışmalarının ilk aşamasında fındık kabuğu, çam ağacı ve meşe ağacından en yüksek aromatik hidrokarbon yüzdesinin elde edildiği koşullarda üretilen katranlar, ikinci aşamada vakum altında distile edilerek biyo-zift üretiminde kullanılmıştır. Daha önce laboratuvar ortamında bulunmayan vakum distilasyonu düzeneği Şekil 9.4’de görüldüğü gibi tez kapsamında oluşturulmuştur. Deney düzeneği kısaca; mantolu ısıtıcı (1), cam distilasyon seti (2), vakum pompası (3) ve sirkülasyonlu su banyosundan (4) oluşmaktadır. İlk olarak karbonlu malzeme üretiminde kullanılabilecek özellikte biyo-zift elde etmek için uygun koşulları belirleyebilmek amacıyla ön denemeler yapılmıştır. Bu amaçla, piroliz sonucunda elde edilen katran 100 mL’lik balon içerisinde mantolu ısıtıcıya yerleştirilmiş ardından ısıtılarak vakum altında distile edilmiştir. 500-900 mbar vakum basıncında ve 1-12 saat bekleme süresi aralığında sıcaklık olarak önce 250°C uygulanmıştır. Fakat uygulanan sıcaklık yüksek gelmiş ve distilasyon işlemi sonucunda karbonlu katı bir kalıntı oluşmuştur. Ardından 150°C sıcaklık uygulanmış, ancak bu sıcaklıkta elde edilen biyo-ziftlerin özellikleri düşük olmuştur. 200°C sıcaklık uygulandığında ise aynı özelliklerin sağlanabildiği biyozift üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle vakum distilasyonu deneyleri 200°C sabit sıcaklıkta 4 farklı vakum basıncında (700-500-300-100 mbar) ve 8

saat bekleme süresi uygulanarak fındık kabuğu, çam ağacı ve meşe ağacından biyo-zift üretilmiştir.

Biyo-ziftlerin karakterizasyonu; verim, yumuşama noktası, tolüende çözünmeyen madde, kül içeriği, üst ısı değeri, gerçek yoğunluk ve termogravimetrik analiz deneyleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.4. Vakum distilasyonu deney düzeneği

9.4.1. Biyo-zift verimi

Biyo-zift verimi, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Biyo-zift verimi (\%)} = \frac{a}{b} \times 100 \quad (9.15)$$

a = Vakum distilasyonu sonucunda elde edilen biyo-ziftin ağırlığı, (g)

b = Vakum distilasyonu uygulanmadan önceki katranın başlangıç ağırlığı, (g)

9.4.2. Yumuşama noktası tayini

Yumuşama noktası tayini tez kapsamında alınan Mettler Toledo marka FP90-83 HT Damlama noktası-Yumuşama noktası tayini cihazında gerçekleştirilmiştir. Belli bir miktarda toz haline getirilen biyo-zift örneği ilk olarak ısıtılarak eritilir ve eriyen zift örnek tutucuya yerleştirilir. Ardından cihazın ısıtma modülünün içerisine konulur ve 2°C/dak ısıtma hızı uygulanarak belirlenen sıcaklık aralığında (50-250°C) biyo-ziftin yumuşama noktası tayin edilir (ASTM D 3104).

9.4.3. Tolüende çözünmeyen madde miktarı

Tartımı alınmış bir miktar biyo-ziftin üzerine, 95°C sıcaklığa ısıtılan 75 mL tolüen eklenir ve karışım 25 dakika boyunca 95°C sabit sıcaklıkta karıştırılır. Ardından karışım selüloz kartuşlar içine dökülür ve Sokslet ekstraktöründe 3 saat boyunca tolüenle özütlenir. Deney sonucunda selüloz kartuş içinde tolüende çözünmeden kalan kısım saf tolüenle yıkanarak 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutulur ve kurutulan örnek deney sonunda yine tartılır. Tolüende çözünmeyen madde miktarı (TI) ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 4312).

$$TI (\%) = \left(\frac{b-a}{c} \right) \times 100 \quad (9.16)$$

a = Selüloz kartuşun boş ağırlığı, (g)

b = Özütleme işleminden sonraki selüloz kartuş ve örneğin toplam ağırlığı, (g)

c = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

9.4.4. Kül tayini

Belli bir miktar tartımı alınan biyo-zift örneği daha önceden sabit tartıma getirilmiş kroze içine konulur. Kroze içindeki biyo-zift, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 900±10°C'a ayarlanmış fırında yakılır. Yakılan örneğin alev almaması için ısıtma işleminin oda sıcaklığından son sıcaklığa kadar yavaş olması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2415).

$$Kül (\%) = \frac{a}{b} \times 100 \quad (9.17)$$

a = Kül ağırlığı, (g)

b = Biyo-zift ağırlığı, (g)

9.4.5. Üst ısı değeri (HHV) tayini

Biyo-ziftlerin üst ısı değeri IKA C200 marka ASTM D5865 standartlarına göre ölçüm yapabilen otomatik kalorimetre bombası yardımıyla belirlenmiştir.

9.4.6. Yoğunluk tayini

Biyo-zift örneklerinin gerçek (iskelet) yoğunluk değeri tez kapsamında alınan Quantachrome marka UltraFoam 1200e model otomatik Helyum piknometresi ile belirlenmiştir. Helyum gazının en küçük gözeneklere adsorbe olmadan girebildiği varsayımına dayanarak ölçüm yapan cihazda belli bir miktar tartılan biyo-zift cihaz içerisindeki hazneye konulur. Ardından birim kütle başına harcanan Helyum gazı miktarına göre biyo-ziftin gerçek hacmi belirlenir. Kütlenin hacme oranıyla biyo-ziftin gerçek (iskelet) yoğunluğu hesaplanır.

9.4.7. Biyo-ziftlerin termal analizi

Biyo-ziftlerin termal davranışlarının incelenmesi ve karbon köpük üretiminde uygun sıcaklık aralığının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analizleri (TGA) SETARAM-LABSYS Evo cihazı kullanılarak belirlenmiştir. 5-15 mg arasında tartımı yapılan örnekler cihazın krozesine yerleştirilmiş ve 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak oda sıcaklığından 800°C son sıcaklığa kadar 100 cm³/dak azot akışı ortamında ısıtılmıştır. Kütle kaybı (TG), ısı akışı (DSC) ve kütle kaybının türevi (DTG) eğrilerinin yardımıyla biyo-ziftlerin termal davranışları incelenmiştir.

9.4.8. Elementel analiz

Biyo-zift örneklerinin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları ASTM D5373 standardına göre ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

9.5. Biyo-ziftten Karbon Köpük Üretimi

Biyo-zift deneyleri sonucunda 100 mbar vakum basıncı altında fındık kabuğu, çam ve meşe ağacından elde edilen biyo-ziftler, karbon köpük üretiminde kullanılmıştır. Köpükleşme ve karbonizasyon işlemleri sırasıyla tez kapsamında alınan yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktörü ve yatay tüp karbonizasyon fırınında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, toz haline getirilen biyo-zift Şekil 9.5’de gösterilen uzunluğu 5 cm ve çapı 2 cm olacak şekilde tasarlanmış alüminyum kalıbın içine doldurularak yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktörüne yerleştirilmiştir. Deneyden önce sistemin gaz kaçağı kontrolü yapılmış, ardından azot gazı gönderilerek ortamdaki havanın dışarı atılması sağlanmıştır. Köpükleşme işlemi, ortama azot gazı gönderilerek istenilen basınca ulaşıldıktan sonra 5°C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Reaktör istenilen sıcaklığa gelince ısıtma işlemi sonlandırılmış ve reaktörde biriken basınçlı gaz boşaltılmıştır. Köpükleşme işlemi 3 farklı sıcaklık (400-450-500°C) ve 3 farklı basınç (5-10-15 bar) uygulanarak gerçekleştirilmiş, sıcaklık ve basıncın köpükleşmeye etkisi incelenmiştir. Köpükleşme işleminde sonra elde edilen malzemelerin karbonizasyonu yatay tüp fırında 2°C/dak ısıtma hızı kullanılarak azot atmosferinde 1000°C’da gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonucunda karbon köpük üretimi tamamlanmıştır.

Karbon köpüklerin karakterizasyonu; verim, basma dayanımı, yoğunluk, porozite, yüzey alanı ve gözenek analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elementel analizleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 9.5. Köpükleşme işleminde kullanılan alüminyum kalıp

9.5.1. Karbon köpük verimi

Karbon köpük verimi, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Karbon köpük verimi (\%)} = \frac{a}{b} \times 100 \quad (9.18)$$

a = Karbonizasyon işlemi sonucundaki karbon köpük ağırlığı, (g)

b = Köpükleşme işlemi uygulanmadan önceki biyo-zift ağırlığı, (g)

9.5.2. Basma dayanımı analizi

Basma dayanımı testi, üretilen karbon köpüğün kırılmadan dayanabileceği en yüksek basıncı belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Basma dayanımı deneyi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarlarında bulunan INSTRON marka çekme, yorulma, basma yapabilen cihaz ile 0,5 kN hassasiyetle ASTM C695 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

9.5.3. Gerçek (iskelet) yoğunluk tayini

Karbon köpüklerin gerçek (iskelet) yoğunluk değeri Quantachrome marka UltraFoam 1200e model otomatik Helyum piknometresi ile belirlenmiştir. Helyum gazının en küçük gözeneklere adsorbe olmadan girebildiği varsayımına dayanarak ölçüm yapan cihazda belli bir miktar tartılan karbon köpük cihaz içerisindeki hazneye konulur. Ardından birim kütle başına harcanan Helyum gazı miktarına göre karbon köpüğün gerçek hacmi belirlenir. Kütlenin hacme oranıyla karbon köpüğün gerçek (iskelet) yoğunluğu hesaplanır.

9.5.4. Yığın (bulk) yoğunluğu tayini

Karbon köpüklerin yığın (bulk) yoğunluğu hacim ve kütlenin ölçümüyle hesaplanmıştır. Dikdörtgenler prizmasına benzer hale getirilen karbon köpüğün

hacmi bütün kenarlarının ölçülmesiyle belirlenir. Ardından karbon köpük tartılır ve kütlenin hacme oranıyla karbon köpüğün yığın (bulk) yoğunluğu hesaplanır.

9.5.5. Porozite tayini

Karbon köpüğün porozite değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [5,138].

$$\text{Porozite \%} = \left(1 - \frac{a}{b}\right) \times 100 \quad (9.19)$$

a = Karbon köpüğün yığın yoğunluğu

b = Karbon köpüğün gerçek yoğunluğu

9.5.6. Elementel analiz

Karbon köpüklerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları ASTM D5373 standardına göre ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

9.5.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen karbon köpüğünün görüntüsünü istenilen oranlarda büyütürerek yapısal bozuklukların keşfedilmesinin sağlanması, yapının yorumlanması, gözenek ve hücre duvarlarının yapısı ve hücrelerin birbiriyle bağlantılarının incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu analizi gerçekleştirilmiştir. Karbon köpüklerin SEM mikrografları Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss Supra 50 VP mikroskobu ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

9.5.8. Yüzey alanı ve gözenek analizi

Üretilen karbon köpüklerin yapısal karakterizasyonları, mikro, mezo ve makro gözenek dağılımları ile yüzey alanı 77 K’de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile belirlenmiştir. Analizler, Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları’nda bulunan Quantachrome marka Autosorb 1-A cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 20-40 mg olarak tartılan örnekler ilk aşamada bir gece boyunca gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K’de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi alınmıştır. Yüzey alanı hesaplamalarında Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği, mikropor alanı ve hacmi ile dış yüzey alanı hesaplamalarında t-plot yöntemi, gözenek hacmi ve gözenek ortalama çapının belirlenmesinde toplam hacim yöntemi, gözenek dağılımlarının belirlenmesinde ise Monte Carlo yoğunluk fonksiyon kuramı (Monte Carlo-DFT) kullanılmıştır.

9.6. Karbon Köpük İçin Potansiyel Uygulama Alanlarının Araştırılması

Tez kapsamında fındık kabuğu, çam ağacı ve meşe ağacı biyo-ziftlerinden üretilen karbon köpüklerin ısı yalıtım malzemesi ve son dönemlerde artan ilgiyle gözenekli malzemelere gaz depolanması uygulamalarında kullanımları araştırılmıştır. Üretilen karbon köpüklerin ısı yalıtımı malzemesi olarak kullanılabilirliklerini araştırmak amacıyla ısıl iletkenlik katsayıları ölçülmüştür. Gaz uygulamalarında ise karbon köpüklere adsorpsiyon yöntemiyle karbondioksit (CO₂) gazı depolanmıştır.

9.6.1. Isıl iletkenlik katsayısı tayini

Isıl iletkenlik katsayılarının ölçümleri, Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi Araştırma Laboratuvarlarında bulunan SETARAM marka C-THERM TCi ısıl iletkenlik katsayısı analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

9.6.2. Gaz depolama alışmaları

Karbondiyoksit (CO₂) depolanması deneyleri Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome marka Autosorb 1-A cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 20-40 mg olarak tartılan örneklere ilk aşamada bir gece boyunca gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin CO₂ adsorpsiyon izotermi alınmıştır.

10. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde sırasıyla hammaddelerin özellikleri, piroliz sonuçları, sıvı ürünün karakterizasyonu, biyo-zift ve karbon köpük üretimi sonuçları ile elde edilen ürünlerin karakterizasyon sonuçları verilecektir.

10.1. Hammaddelerin Özellikleri

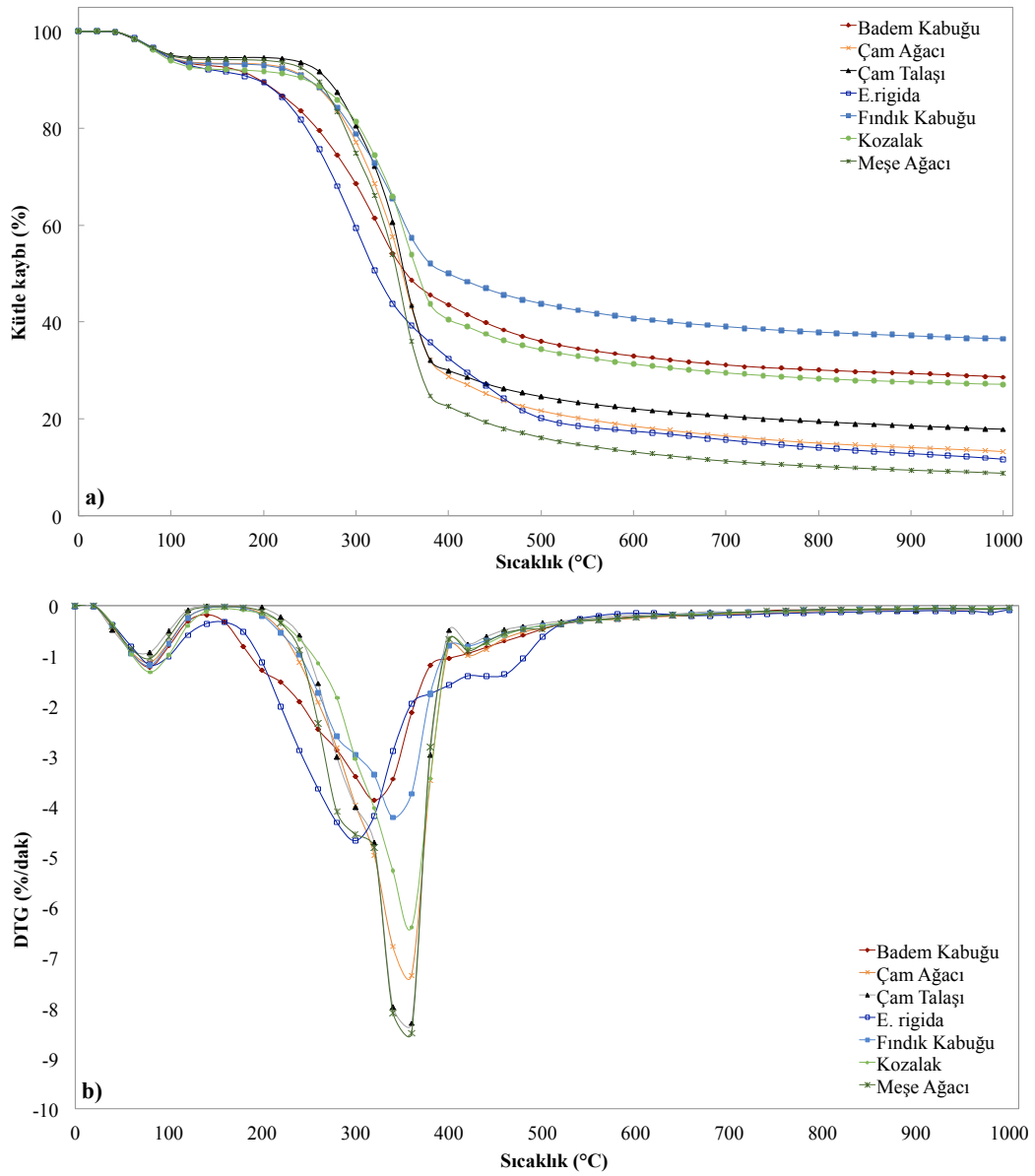
Hammaddelere uygulanan ön analiz işlemlerine ait sonuçlar Çizelge 10.1’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi uçucu madde miktarları %70’in üzerindedir. Kül oranlarının ise genellikle %25-70 arasında olan fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça düşük olduğu görülmektedir. Yüksek uçucu madde miktarı ve düşük kül oranı piroliz sıvı verimini olumlu yönde etkileyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Lignin oranları incelendiğinde en yüksek içeriğin %43,07 ile fındık kabuğuna ait olduğu görülmektedir. Genel olarak kullanılan hammaddelerde badem kabuğu dışında lignin içeriklerinin yaklaşık olarak %30 ve üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 10.1. Hammaddelerin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça (%)

Analiz	Çam Ağacı	Meşe Ağacı	Fındık Kabuğu	Badem Kabuğu	Çam Talaşı	Kozalak	<i>E. rigida</i>
Nem	7,27	7,13	8,13	6,54	5,98	7,67	3,00
Kül	0,82	0,96	0,61	2,29	1,27	1,09	6,40
Uçucu Madde	76,02	77,79	73,64	72,33	76,77	75,00	76,08
Sabit karbon	15,89	14,12	17,62	18,84	15,98	15,24	13,80
Ekstraktif madde	3,07	1,53	0,25	7,52	0,21	2,95	12,55
Lignin	33,40	27,75	43,07	20,34	30,04	29,89	37,92
Hemiselüloz	29,51	27,35	25,33	31,23	27,28	33,47	29,50
Selüloz	33,20	42,41	30,84	38,62	41,20	32,60	19,17

10.2. Hammaddelerin Termal Davranışları

Hammaddeler için ortak piroliz koşullarının belirlenebilmesi amacıyla deneyler ilk olarak termogravimetrik analiz cihazında (TGA) yapılmıştır. TGA deneylerinde hammaddeler oda sıcaklığından 1000°C'a kadar 10°C/dak ısıtma hızı uygulanarak azot ortamında bozundurulmuştur. Hammaddelerin TGA'da ısııl bozundurulması işlemi sonucunda meydana gelen TG ve DTG eğrileri Şekil 10.1'de verilmiştir.



Şekil 10.1. Hammaddelere ait a) ağırlık kaybı-sıcaklık ve b) DTG eğrileri

Eğriler incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla yapıda meydana gelen ağırlık kayıplarının da doğru orantılı olarak arttığı açıkça görülmektedir. Yapısal farklılıkları nedeniyle biyokütle örneklerinin bozunma eğrilerinin farklı davranışlar gösterdiği belirlenmiştir.

Ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri incelendiğinde biyokütlelerin termal bozunma davranışlarının üç basamakta gerçekleştiği söylenebilir. Bunlar;

- i) serbest nemin uzaklaşması,
- ii) uçucuların çıkışı,
- iii) lignoselülozik yapının bozunması olarak sınıflandırılabilir [301,302].

İlk aşamada, 20-120°C sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kayıpları, hammaddelerin yapılarında bulunan nemin uzaklaşması sonucunda meydana gelmiştir [303]. Yapıda bulunan nemin uzaklaşmasından sonra, ikinci aşamada sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, biyokütlelerin yapısında bulunan uçucu bileşiklerin uzaklaştığı görülmektedir. Bu aşama, piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu sıcaklık bölgesidir. Genellikle 150°C civarında başlayan kütle kaybı 500°C'a kadar devam eder. Eğriler incelendiğinde, 150°C sıcaklıkta bozunmaya başlayan yapıdan 250-350°C'a kadar uçucu çıkışının ve buna bağlı olarak ağırlık kaybının devam ettiği belirlenmiştir [301,304].

Son bölümde ise kütle kaybının giderek azaldığı ve neredeyse sabit bir hal aldığı gözlenmektedir. Bu durum, karmaşık yapıdan geriye sadece char (katı ürün) ve külün kaldığını göstermektedir. Biyokütle örneklerinin büyük kısmını meydana getiren selüloz ve ligninin yaklaşık olarak 300°C civarında ve son aşamada bozunmaya başladığı belirlenmiştir. Lignin, bozunması oldukça zor olan karmaşık bir yapıdır [305,306]. Artan sıcaklıkla birlikte bozunmaya başlayan ligninin yanında selüloz ve hemiselülozda bozunmaya başlar ve yaklaşık olarak 400°C'a kadar selülozik yapının bozunması sonucunda meydana gelen ağırlık kayıpları devam eder. 400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda bozunmanın daha yavaş hızlarda devam ettiği, oluşan kütle kaybının ligninin bozunmasının devam etmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 700°C'ın üzerinde çok yavaş devam eden

hatta sabitlenen kütle kaybının nedeni, yapıdan uzaklaşacak herhangi bir bileşiğin kalmamış olması, geriye sadece kül ve char kalmış olmasıdır [305,306].

Sonuç olarak bütün biyokütle örnekleri ortak olarak incelendiğinde hepsi için kütle kaybının 500-550°C'a kadar devam etmesi nedeniyle sabit yataklı deneyler için başlangıç sıcaklığı 550°C seçilmiş ve deneylere bu sıcaklıkta başlanmıştır.

10.3. Uygun Hammaddelerin Belirlenmesi

Tezin ilk aşamasında biyoküteller oda sıcaklığından 550°C sıcaklığa kadar 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılarak, azot ve statik ortam koşullarında pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca uygun hammadde ve koşulların saptanabilmesi amacıyla referans kabul edilecek parametreler belirlenmiştir. Piroliz deneylerinde her bir biyokütleden 10 g kullanılmıştır. Ancak her biyokütlenin nem ve kül içeriği farklı olduğundan kullanılan örnek miktarları kuru külsüz baz olarak hesaba katılmıştır. Bu amaçla çizelgenin oluşturulmasında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\text{Giren Örnek Miktarı(g)} = \text{Tartılan biyokütle miktarı} \times (1 - \text{Nem yüzdesi} - \text{Kül yüzdesi}) \quad (10.1)$$

$$\text{Giren Lignin Miktarı (g)} = \text{Giren örnek miktarı} \times \text{Lignin yüzdesi} \quad (10.2)$$

$$\text{Katran Miktarı (g)} = \text{Giren örnek miktarı} \times \text{Sıvı ürün yüzdesi} \quad (10.3)$$

$$\text{Aromatik Miktarı (g)} = \text{Katran miktarı} \times \text{Aromatik hidrokarbon yüzdesi} \quad (10.4)$$

$$\text{Aromatik/Giren Örnek Oranı (\%)} = (\text{Aromatik Miktarı/Giren örnek miktarı}) \times 100 \quad (10.5)$$

$$\text{Aromatik/Lignin Oranı (\%)} = (\text{Aromatik Miktarı/Giren lignin miktarı}) \times 100 \quad (10.6)$$

Farklı ortamlarda gerçekleştirilen piroliz işlemlerine ait sonuçlar Çizelge 10.2'de azot ve Çizelge 10.3'de statik ortam için verilmiştir. Yapılan hesaplamalardan Aromatik/Lignin oranı her biyokütlenin farklı lignin oranlarına

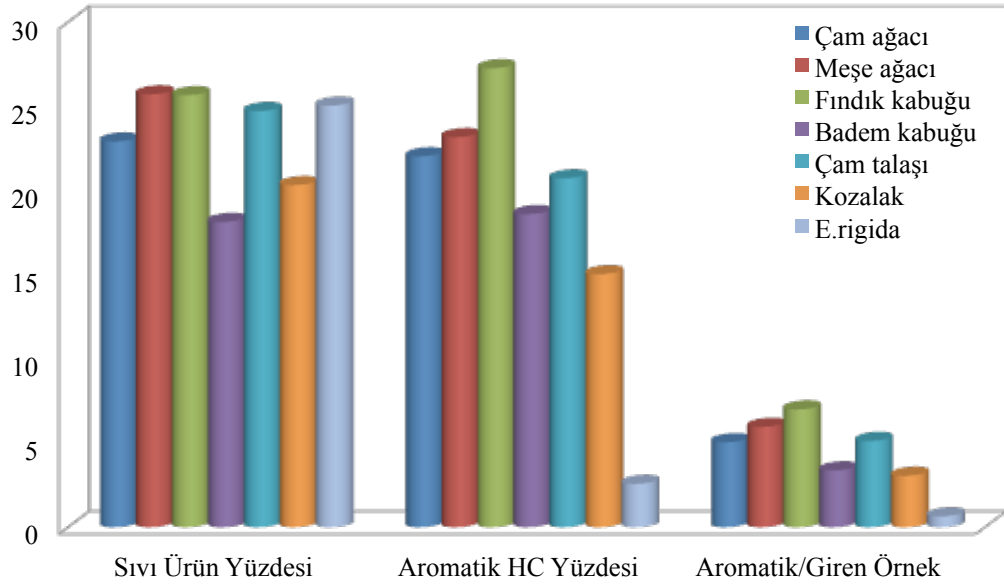
sahip olması nedeniyle etkileyici bir parametre olamayacağından dolayı, uygun biyokütlenin seçiminde sıvı ürün yüzdesi, aromatik hidrokarbon yüzdesi ve aromatik/giren örnek oranı yüzdesi referans olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda belirlenen referans değerlerine ait grafikler Şekil 10.2’de azot ve Şekil 10.3’de statik ortam için verilmiştir. Statik ortam sonuçları incelendiğinde aromatik hidrokarbon yüzdesi meşe ağacının çam ağacına göre ve çam talaşının kozalağa göre düşük bir farkla daha fazla verimli, fındık ve badem kabuğu sonuçlarının çok farklı olmadığı görülmektedir. *Euphorbia rigida* alifatik hidrokarbonlarca zengin olması nedeniyle sonuçlar oldukça düşük çıkmıştır. Azot ortamı sonuçları incelendiğinde aromatik hidrokarbon yüzdesi meşe ağacının çam ağacına göre, fındık kabuğunun badem kabuğuna göre ve çam talaşının kozalağa göre daha verimli olduğu görülmektedir. Her iki ortam incelendiğinde meşe ağacı, fındık kabuğu ve çam talaşının azot ortamında daha verimli olduğu saptanmıştır. Ayrıca çalışmanın son aşamasında katalizörlü piroliz deneylerinde inert bir gaza ihtiyaç duyulacak olması nedeniyle aromatiklik için uygun sıcaklığın belirleneceği deneylerde meşe ağacı, fındık kabuğu ve çam talaşı kullanılarak azot ortamında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 10.2. Biyokütlelerin azot ortamı piroliz sonuçları

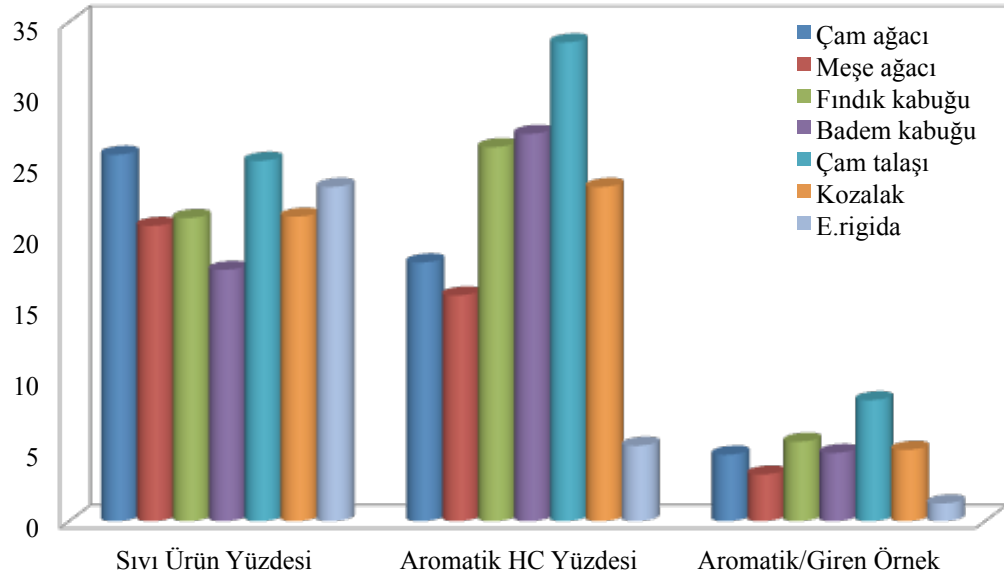
Hammadde	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)	Aromatik/Lignin Oranı (%)
Çam ağacı	33,40	22,91	22,03	9,191	3,070	2,106	0,464	5,05	15,11
Meşe ağacı	27,75	25,71	23,17	9,191	2,551	2,363	0,548	5,96	21,47
Fındık kabuğu	43,07	25,66	27,26	9,126	3,931	2,342	0,638	6,99	16,24
Badem kabuğu	20,34	18,13	18,60	9,117	1,854	1,653	0,307	3,37	16,58
Çam talaşı	30,04	24,72	20,72	9,275	2,786	2,293	0,475	5,12	17,05
Kozalak	29,89	20,32	15,03	9,124	2,727	1,854	0,279	3,05	10,22
<i>E.rigida</i>	37,92	25,04	2,57	9,060	3,436	2,269	0,058	0,64	1,70

Çizelge 10.3. Biyokütlelerin statik ortamı piroliz sonuçları

Hammadde	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)	Aromatik/Lignin Oranı (%)
Çam ağacı	33,40	25,70	18,14	9,191	3,070	2,362	0,428	4,66	13,96
Meşe ağacı	27,75	20,71	15,83	9,191	2,551	1,903	0,301	3,28	11,81
Fındık kabuğu	43,07	21,26	26,23	9,126	3,931	1,940	0,509	5,58	12,95
Badem kabuğu	20,34	17,62	27,16	9,117	1,854	1,606	0,436	4,79	23,53
Çam talaşı	30,04	25,27	33,57	9,275	2,786	2,344	0,787	8,48	28,24
Kozalak	29,89	21,35	23,44	9,124	2,727	1,948	0,457	5,00	16,74
<i>E.rigida</i>	37,92	23,44	5,29	9,060	3,436	2,124	0,112	1,24	3,27



Şekil 10.2. Azot ortamı deney sonuçları



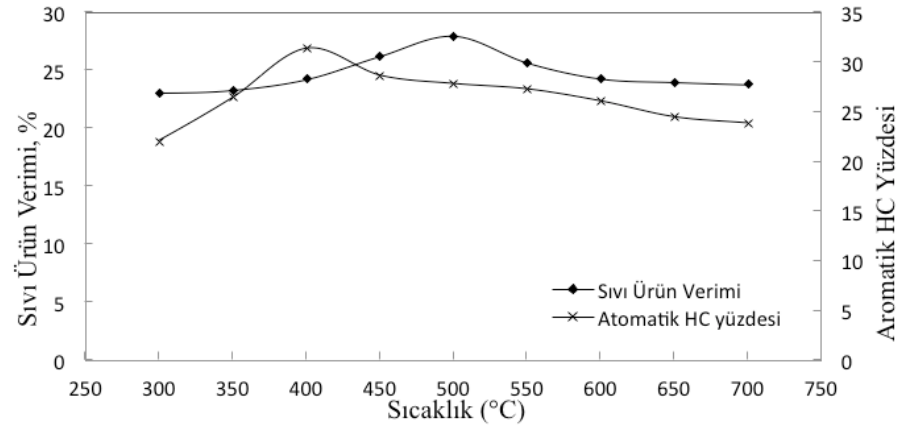
Şekil 10.3. Statik ortam deney sonuçları

10.4. Uygun Sıcaklığın Belirlenmesi

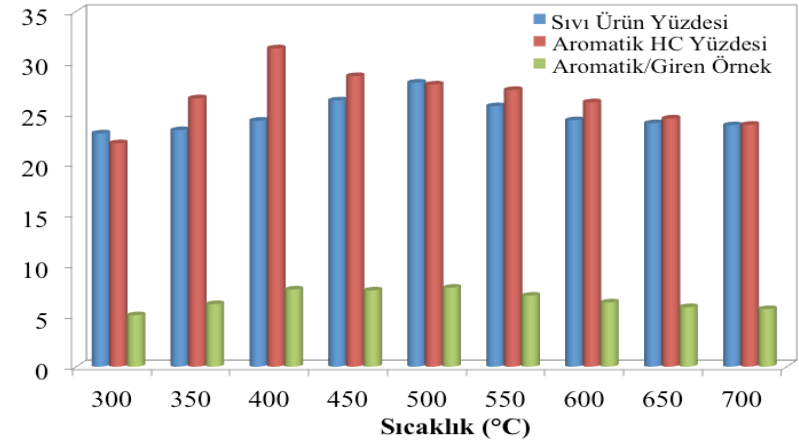
Aromatik hidrokarbon yüzdesi yüksek katran elde etmek amacıyla fındık kabuğu, meşe ağacı ve çam talaşı için 300-700°C sıcaklık aralıklarında deneyler yapılmış ve sonuçlar sırasıyla Çizelge 10.4’de fındık kabuğu, Çizelge 10.5’de meşe ağacı ve Çizelge 10.6’da çam talaşı için verilmiştir.

Çizelge 10.4. Fındık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları

Sıcaklık (°C)	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)
300	43,07	22,98	22,01	9,126	3,931	2,097	0,462	5,06
350	43,07	23,30	26,44	9,126	3,931	2,126	0,562	6,16
400	43,07	24,23	31,36	9,126	3,931	2,211	0,693	7,60
450	43,07	26,23	28,63	9,126	3,931	2,394	0,685	7,51
500	43,07	27,98	27,80	9,126	3,931	2,553	0,710	7,78
550	43,07	25,66	27,26	9,126	3,931	2,342	0,638	6,99
600	43,07	24,28	26,05	9,126	3,931	2,216	0,577	6,32
650	43,07	23,98	24,45	9,126	3,931	2,188	0,535	5,86
700	43,07	23,78	23,83	9,126	3,931	2,170	0,517	5,67



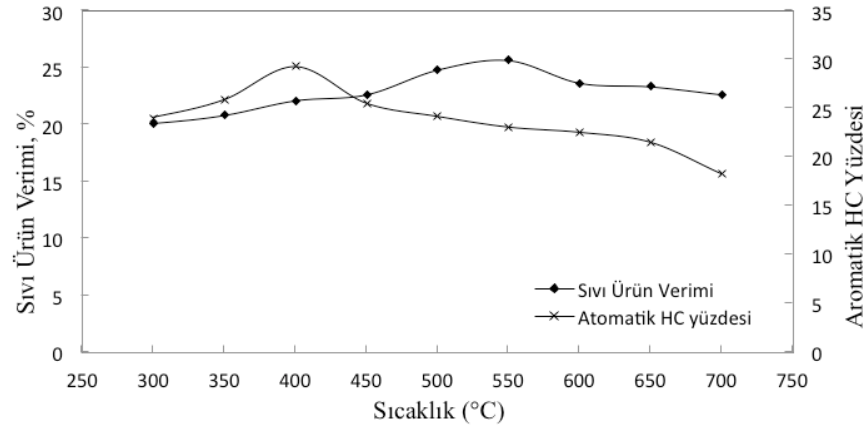
Şekil 10.4. Fındık kabuğu için aromatikliğin ve sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi



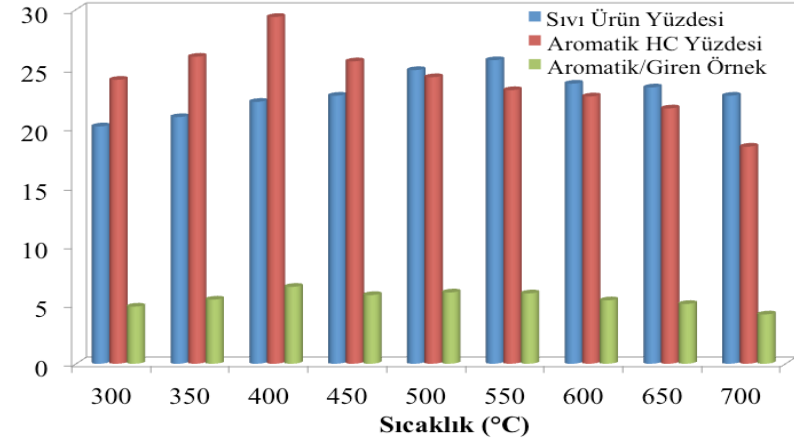
Şekil 10.5. Fındık kabuğunun farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları

Çizelge 10.5. Meşe ağacının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları

Sıcaklık (°C)	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)
300	27,75	20,10	24,05	9,191	2,551	1,847	0,444	4,83
350	27,75	20,89	26,00	9,191	2,551	1,920	0,499	5,43
400	27,75	22,18	29,37	9,191	2,551	2,039	0,599	6,51
450	27,75	22,70	25,61	9,191	2,551	2,086	0,534	5,81
500	27,75	24,87	24,27	9,191	2,551	2,286	0,555	6,04
550	27,75	25,71	23,17	9,191	2,551	2,363	0,548	5,96
600	27,75	23,72	22,64	9,191	2,551	2,180	0,494	5,37
650	27,75	23,40	21,62	9,191	2,551	2,151	0,465	5,06
700	27,75	22,70	18,38	9,191	2,551	2,086	0,383	4,17



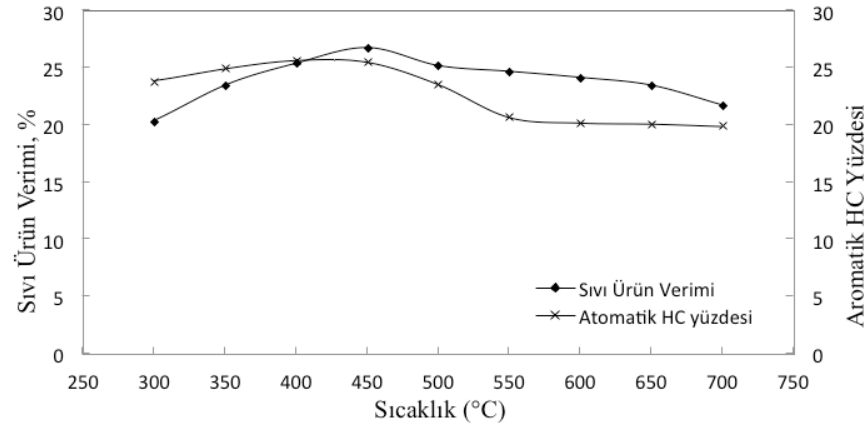
Şekil 10.6. Meşe ağacı için aromatikliğin ve sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi



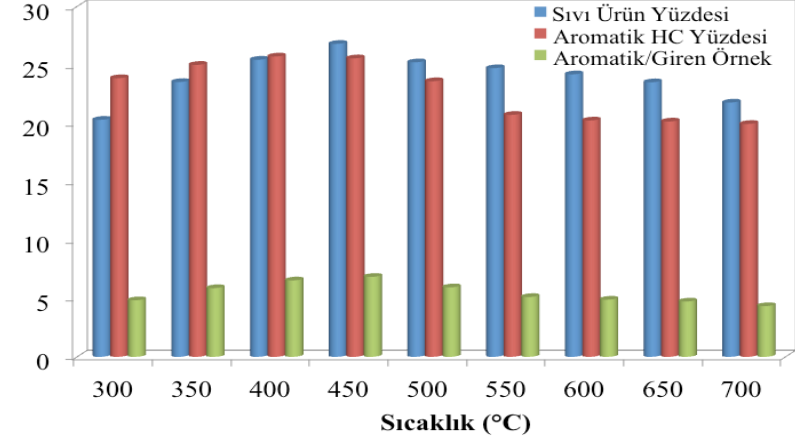
Şekil 10.7. Meşe ağacının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları

Çizelge 10.6. Çam talaşının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları

Sıcaklık (°C)	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)
300	30,04	20,30	23,86	9,275	2,786	1,883	0,449	4,84
350	30,04	23,53	25,00	9,275	2,786	2,182	0,546	5,88
400	30,04	25,44	25,72	9,275	2,786	2,360	0,607	6,54
450	30,04	26,80	25,56	9,275	2,786	2,486	0,635	6,85
500	30,04	25,22	23,60	9,275	2,786	2,339	0,552	5,95
550	30,04	24,72	20,72	9,275	2,786	2,293	0,475	5,12
600	30,04	24,19	20,24	9,275	2,786	2,244	0,454	4,90
650	30,04	23,51	20,15	9,275	2,786	2,181	0,439	4,74
700	30,04	21,77	19,94	9,275	2,786	2,019	0,403	4,34



Şekil 10.8. Çam talaşı için aromatikliğin ve sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişimi



Şekil 10.9. Çam talaşının farklı sıcaklıklardaki piroliz sonuçları

Sıvı ürün veriminin ve aromatik hidrokarbon yüzdesinin sıcaklığa bağlı olarak değiştiği Çizelge 10.4’de görülmektedir. Sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi 500°C’a kadar artmış ve sıcaklığın daha da arttırılmasıyla sıvı ürün verimi düşmüştür. En yüksek aromatik hidrokarbon yüzdesi 400°C’da elde edilmiştir. Sıcaklığın arttırılmasıyla aromatik HC yüzdesi giderek azalmış ve bu değişim Şekil 10.4’de daha net olarak görülmektedir. Sıvı ürün yüzdesi, aromatik HC yüzdesi ve aromatik/giren örnek oranı sonuçlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 10.5’de verilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 500°C’da, en yüksek aromatik HC yüzdesi 400°C’da ve en yüksek aromatik/giren örnek oranı 400 - 500°C aralığında elde edilmiştir.

Meşe ağacı için deney sonuçları incelendiğinde (Çizelge 10.5) aynı şekilde sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi 550°C’a kadar artmış ve sıcaklığın daha da arttırılmasıyla sıvı ürün verimi düşmüştür. Aromatik hidrokarbon yüzdesi en yüksek 400°C’da elde edilmiştir. Bu değişim Şekil 10.6’da daha net görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi (Şekil 10.7) 550°C’da, en yüksek aromatik HC yüzdesi 400°C’da ve en yüksek aromatik/giren örnek oranı da yine 400°C’da elde edilmiştir.

Çam talaşının farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deneyleri sonuçları Çizelge 10.6’da verilmiştir. Çam talaşında en yüksek sıvı ürün verimi 450°C’da ve en yüksek aromatik hidrokarbon yüzdesi 400°C’da elde edilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak değişen verimler Şekil 10.8’de verilmiştir. Şekil 10.9’da sıvı ürün yüzdesi, aromatik HC yüzdesi ve aromatik/giren örnek oranı sonuçlarının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi (Şekil 10.9) 450°C’da, en yüksek aromatik HC yüzdesi 400°C’da ve en yüksek aromatik/giren örnek oranı 400 ve 450°C’da elde edilmiştir.

Her üç biyokütlenin farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz sonuçları birlikte incelendiğinde, en yüksek aromatik hidrokarbon yüzdesi 400°C’da elde edilmiştir. Bu nedenle katalizörlü piroliz deneylerinde 400°C sıcaklığın kullanılması uygun bulunmuştur.

10.5. Katalitik Piroliz ile Aromatikliğin Arttırılması

Tezin birinci aşamasının son kısmında ZSM-5 katalizörü kullanılarak katranın aromatik hidrokarbon yüzdesinin arttırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda % 1-5-10-15-20-25 oranlarında katalizör her üç biyokütle ile karıştırılmış ve oda sıcaklığından 400°C sıcaklığa kadar 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılarak azot ortamında pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Genel olarak alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşan karmaşık yapılu katranın, katalizörlü pirolizinden beklenen sonuçlar;

- Alifatik hidrokarbonların kraking reaksiyonları ile gaz ürünlere dönüşmesi ve bunun sonucunda sıvı ürün veriminin düşmesi,
- Alifatik hidrokarbonların gaz ürüne dönüşmesiyle katran içindeki aromatik hidrokarbon yüzdesinin artması,
- Aromatik hidrokarbonlarında kraking reaksiyonuna girerek daha küçük yapılu bileşiklere dönüşmesi, şeklinde sıralanabilir [307-312]. Bu sonuçlar kullanılan biyokütle ve piroliz ortamına göre farklılıklar gösterebilmektedir.

Fındık kabuğunun katalitik piroliz sonuçları Çizelge 10.7’de verilmiştir. Sıvı ürün verimi beklenildiği gibi katalizör oranı arttıkça giderek azalmıştır. Ayrıca aromatik hidrokarbon yüzdesi de artan katalizör oranıyla giderek azalmıştır. Bu durum piroliz esnasında oluşan aromatik hidrokarbonların katalizörlü ortamda kraking reaksiyonuna girdiklerini ve bu nedenle verimin düştüğünü göstermektedir. Sıvı ürün yüzdesi, aromatik hidrokarbon yüzdesi ve aromatik/giren örnek oranı sonuçlarının katalizör oranıyla değişimi Şekil 10.10’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sıvı ürün veriminin ve aromatik hidrokarbon yüzdesinin artan katalizör oranıyla düşmesi elde edilen aromatik/giren oranını azaltmıştır. Fındık kabuğunun katalitik piroliz deneyleri sonucunda verimde gözlenen düşme, katalizör kullanımının fındık kabuğu için uygun olmadığını göstermektedir.

Meşe ağacının katalitik piroliz sonuçları Çizelge 10.8’de verilmiştir. Burada da fındık kabuğuna benzer sonuçlar elde edilmiş ve sıvı ürün verimi katalizör oranı arttıkça giderek azalmıştır. Ayrıca aromatik hidrokarbon yüzdesi de artan katalizör oranıyla giderek azalmıştır. Sıvı ürün yüzdesi, aromatik

hidrokarbon yüzdesi ve aromatik/giren örnek oranı sonuçlarının katalizör oranıyla değişimi Şekil 10.11’de verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi sıvı ürün veriminin ve aromatik hidrokarbon yüzdesinin artan katalizör oranıyla düşmesi elde edilen aromatik/giren oranının azalmasına neden olmuştur. Meşe ağacının katalitik pirolizi deneyleri sonucunda verimin düşmesi, katalizörün meşe ağacı için uygun olmadığını göstermektedir.

Çam talaşının katalitik piroliz sonuçları Çizelge 10.9’da verilmiştir. Sıvı ürün verimi diğer bitkilerde olduğu gibi katalizör oranı arttıkça giderek azalmıştır. Ancak fındık kabuğu ve meşe ağacından farklı olarak katalizör oranı arttıkça katranın içerdiği aromatik hidrokarbon yüzdesi giderek artmıştır. Bu durum piroliz esnasında oluşan aromatik hidrokarbonların katalizörlü ortamda, kraking reaksiyonuna alifatik hidrokarbonlar kadar girmediğini göstermektedir. Sıvı ürün yüzdesi, aromatik hidrokarbon yüzdesi ve aromatik/giren örnek oranı sonuçlarının katalizör oranıyla değişimi Şekil 10.12’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi sıvı ürün verimi artan katalizör oranıyla azalırken, aromatik hidrokarbon yüzdesi ise giderek artmıştır. Ancak aromatik/giren oranı incelendiğinde elde edilen sonuçların katalizörsüz ortamla hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Katalizör oranı %25 olduğunda elde edilen verim (aromatik/giren örnek yüzdesi) %6,60 iken katalizörsüz ortamda elde edilen verim %6,54’tür. Katalizör oranı arttıkça aromatik hidrokarbon verimi artabilecek gibi durmasına karşılık kullanılacak oranın çok yüksek ve katalizörün pahalı olması nedeniyle katalizörün çam talaşı için de uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 10.7. Fındık kabuğunun katalitik piroliz sonuçları

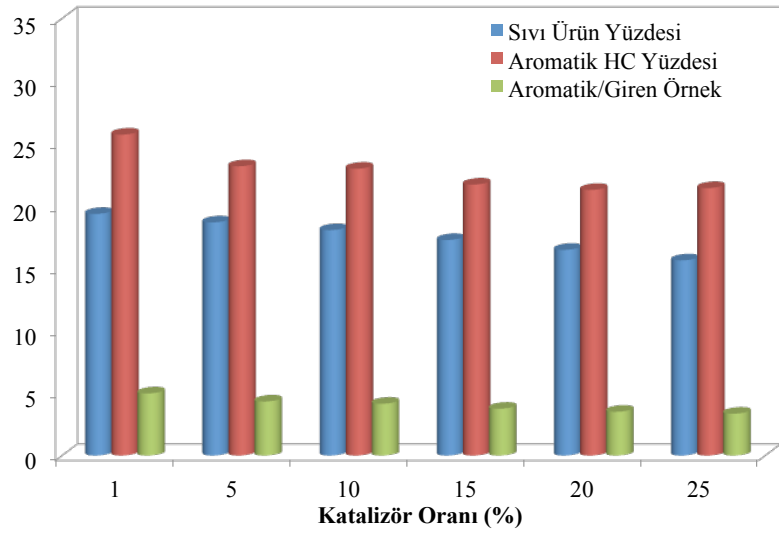
Katalizör Yüzdesi	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)
1	43,07	19,35	25,70	9,126	3,931	1,766	0,454	4,97
5	43,07	18,67	23,17	9,126	3,931	1,704	0,395	4,33
10	43,07	18,05	22,97	9,126	3,931	1,647	0,378	4,15
15	43,07	17,26	21,70	9,126	3,931	1,575	0,342	3,75
20	43,07	16,47	21,27	9,126	3,931	1,503	0,320	3,50
25	43,07	15,63	21,42	9,126	3,931	1,426	0,306	3,35

Çizelge 10.8. Meşe ağacının katalitik piroliz sonuçları

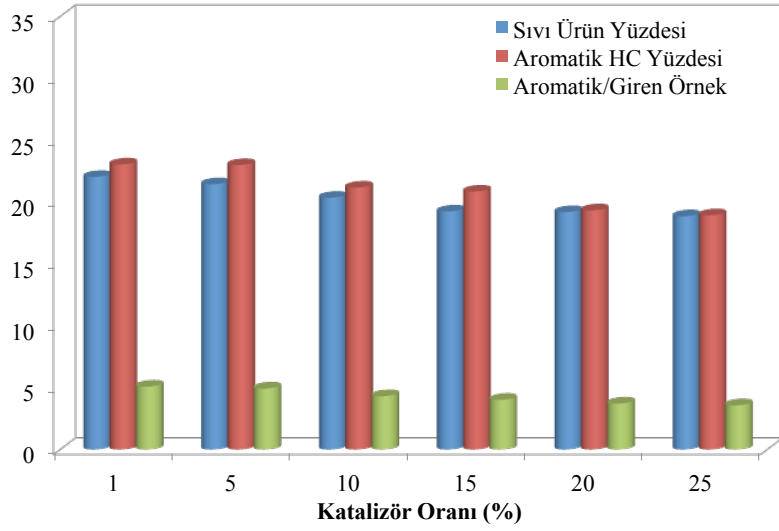
Katalizör Yüzdesi	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)
1	27,75	22,03	23,04	9,191	2,551	2,025	0,467	5,08
5	27,75	21,44	22,99	9,191	2,551	1,971	0,453	4,93
10	27,75	20,35	21,17	9,191	2,551	1,870	0,396	4,31
15	27,75	19,24	20,85	9,191	2,551	1,768	0,369	4,01
20	27,75	19,19	19,33	9,191	2,551	1,764	0,341	3,71
25	27,75	18,85	18,93	9,191	2,551	1,733	0,328	3,57

Çizelge 10.9. Çam talaşının katalitik piroliz sonuçları

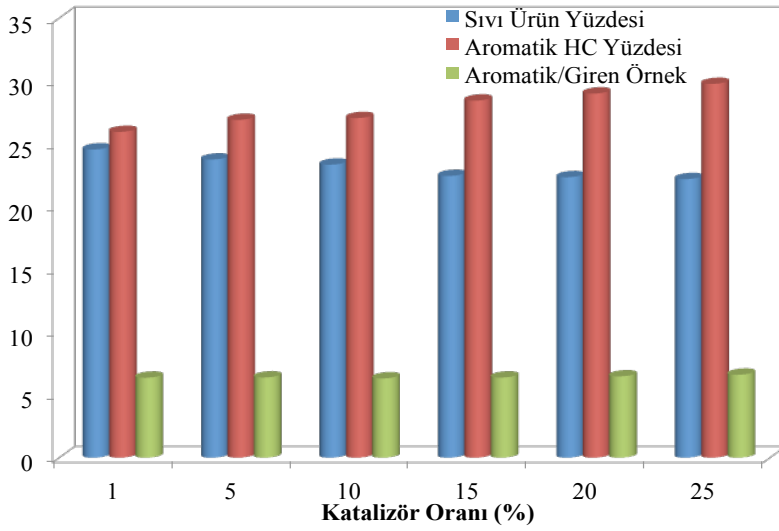
Katalizör Yüzdesi	Lignin (%)	Sıvı Ürün (%)	Aromatik (%)	Giren Örnek (g)	Giren Lignin (g)	Katran Miktarı (g)	Aromatik Miktarı (g)	Aromatik/Giren Örnek Oranı (%)
1	30,04	24,54	25,94	9,275	2,786	2,276	0,590	6,37
5	30,04	23,74	26,90	9,275	2,786	2,202	0,592	6,39
10	30,04	23,33	27,04	9,275	2,786	2,164	0,585	6,31
15	30,04	22,43	28,43	9,275	2,786	2,080	0,591	6,38
20	30,04	22,33	28,99	9,275	2,786	2,071	0,600	6,47
25	30,04	22,18	29,76	9,275	2,786	2,057	0,612	6,60



Şekil 10.10. Fındık kabuğunun katalitik piroliz sonuçları



Şekil 10.11. Meşe ağacının katalitik piroliz sonuçları



Şekil 10.12. Çam talaşının katalitik piroliz sonuçları

Sonuç olarak, her üç biyokütle için ZSM-5 katalizörü kullanılarak yapılan piroliz deneylerinde sadece çam talaşında aromatik hidrokarbon yüzdesinin arttırılmasına karşılık elde edilen verimlerin katalizörsüz ortamda yapılan deneylerden daha az olması nedeniyle, tezin ikinci aşamasında zift üretimine katalizörsüz ortamda elde edilen katranlarla devam edilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

10.6. Hammadde ve Katranların Elementel Analizi

Karbonlu malzeme üretiminde elde edilen son ürünün karbon içeriğinin %90'ın üzerinde olması istenmektedir. Bu nedenle üretilen malzemenin elementel analizi ile içerdiği karbon oranının belirlenmesi gerekmektedir. Hammaddelerin ve en iyi sonuç veren biyokütlelerin katranlarına ait elementel analiz sonuçları Çizelge 10.10'da verilmiştir. Başlangıçta %43-48 arasında değişen karbon oranı katran üretiminden sonra %60'ın üzerine çıkmıştır.

Çizelge 10.10. Hammadde ve katranların elementel analiz sonuçları

Biyokütle	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Çam Ağacı	46,87	6,42	0,19	46,52
Meşe Ağacı	45,50	6,04	0,19	48,27
Fındık Kabuğu	47,92	6,36	0,24	45,48
Badem Kabuğu	46,01	6,31	0,26	47,42
Çam Talaşı	46,56	6,35	0,41	46,68
Kozalak	46,03	6,38	0,25	47,34
<i>Euphorbia rigida</i>	43,66	6,57	1,33	48,44
Katran				
Fındık Kabuğu	63,87	6,50	0,35	29,28
Meşe Ağacı	61,58	6,46	0,23	31,73
Çam Talaşı	60,12	6,64	0,42	32,82

10.7. Biyo-zift Üretim Sonuçları

Biyokütle katranının vakum distilasyonu sonucunda Şekil 10.13’de görüldüğü gibi siyah ve hafif sert biyo-ziftler elde edilmiştir.



Şekil 10.13. Biyokütle katranından elde edilen biyo-zift örneği

10.7.1. Biyo-ziftlerin özellikleri

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen biyo-ziftlerin özellikleri Çizelge 10.11’de verilmiştir. Her üç biyokütleden elde edilen biyo-ziftlerin özelliklerini karşılaştırmak için vakum distilasyonunda sıcaklık 200°C ve bekleme süresi ise 8 saat olarak sabit tutulmuştur. Vakum distilasyonunda uygulanan basıncın artmasıyla biyo-zift verimi düşmüştür. Bunun nedeni, yüksek vakum koşullarında daha fazla alifatik hidrokarbonun yapıdan uzaklaşması ve elde edilen biyo-zift miktarının azalmasıdır. Akrami ve ark. [252] benzer bir çalışmada Raman-Dinçer ham petrolünden, 380-430°C sıcaklıkta elde ettikleri ziftlerin verimlerinin %34’ten %17’ye azaldığını belirtmişlerdir. Martin ve ark. [255] 345-380°C sıcaklık aralığında vakum basıncını 100-170 mbar arasında değiştirdiklerinde elde ettikleri ziftlerin verimlerinin %39’dan %29’a düştüğünü belirlemişlerdir.

Çizelge 10.11. Üretilen biyo-ziftlerin özellikleri

Biyo-zift (200°C, 8 saat)	Verim (%)	Yumuşama Noktası (°C)	TI (%)	Kül (%)	HHV (MJ/kg)	Yoğunluk (g/cm ³)
<i>Fındık Kabuğu</i>						
700 mbar	75,2	84,5	30,80	0,20	20,22	1,33
500 mbar	57,9	107,6	35,33	0,26	20,32	1,37
300 mbar	36,5	145,0	38,80	0,77	21,33	1,38
100 mbar	26,3	203,0	39,68	0,87	21,39	1,40
<i>Meşe Ağacı</i>						
700 mbar	75,3	92,8	36,05	< 0,01	19,31	1,32
500 mbar	50,2	125,1	40,73	< 0,01	19,63	1,34
300 mbar	50,1	125,2	40,85	< 0,01	20,01	1,39
100 mbar	45,6	125,8	40,88	< 0,01	20,21	1,41
<i>Çam Ağacı</i>						
700 mbar	62,2	83,3	33,67	0,39	19,88	1,32
500 mbar	54,9	98,6	36,62	0,23	20,20	1,35
300 mbar	40,3	128,5	40,17	0,10	20,47	1,36
100 mbar	30,1	141,3	43,22	0,08	21,17	1,39

Biyo-ziftlerin yumuşama noktası değerleri artan vakum basıncıyla birlikte giderek artmıştır. Bu durum, uçucu özellik gösteren ve bu nedenle yapıda daha fazla akıcılık oluşturan alifatik hidrokarbonların, vakum basıncının artmasıyla yapıdan uzaklaşan yüzdesinin artması ve sonuçta aromatik hidrokarbon bakımından zengin yapının oluşmasıyla açıklanabilir. Çizelge 10.11’de görüldüğü gibi fındık kabuğu biyo-ziftinin yumuşama noktası vakum basıncı azaldıkça 84,5°C’den 203°C’a yükselmiştir. Benzer şekilde çam ağacından elde edilen biyo-ziftin yumuşama noktası değeri vakum basıncı arttıkça 83,3°C’den 141,3°C’a yükselmiştir. Ancak meşe ağacının yumuşama noktası değeri ise 500 mbar vakum basıncından sonra önemli bir değişim göstermemiştir. Bu sonuç meşe ağacından, vakum distilasyonu koşullarında en fazla 500 mbar’a kadar alifatik hidrokarbonların uzaklaştırılabileceğini ve bu noktada distilasyonun dengeye geldiğini göstermektedir. Rocha ve ark. [273] okaliptüs ağacının katranından 250°C sıcaklıkta vakum basıncını 1000 mbar’dan 500 mbar’a düşürdüklerinde elde ettikleri biyo-ziftlerin yumuşama noktası değerlerinin 56°C’den 97°C’a çıktığını saptamışlardır.

Biyokütlelerin düşük kül yüzdesine sahip olmalarının sonucu olarak vakum distilasyonu ile elde edilen biyo-ziftlerin kül oranlarının %1,0’ın altında olduğu belirlenmiştir. Özellikle meşe ağacında kül oranının %0,01’in altında olduğu saptanmıştır. Bu durum biyo-ziftlerin kül içeriğinin ihmal edilebilecek

seviyede olduğunu göstermektedir. Benzer sonuçlara Rocha ve ark. [273] tarafından da ulaşılmıştır.

Biyo-ziftlerin tolüende çözünmeyen madde miktarlarının %30-45 arasında değiştiği belirlenmiştir. Fosil tabanlı ziftlerde bu oranın aynı şekilde %30-50 arasında değişiyor olması elde edilen sonuçların karşılaştırılabilir olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde ortalama 20,00 MJ/kg olarak belirlenen üst ısı değerleri ile 1,30-1,40 aralığında belirlenen yoğunluk değerleri yine fosil tabanlı ziftlerin sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Biyo-ziftlere ait elementel analiz sonuçları Çizelge 10.12’de verilmiştir. Beklenildiği gibi, biyokütlenin içermiş olduğu yüksek oksijen oranı nedeniyle elde edilen ziftlerin karbon oranı ortalama %70 civarında çıkmıştır. Oksijen içeriği bakımında oldukça düşük bir orana sahip fosil tabanlı ziftlerde ise karbon oranı genellikle %85’in üzerinde çıkmaktadır [255,256].

Çizelge 10.12. Üretilen biyo-ziftlerin elementel analiz sonuçları

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
<i>Fındık Kabuğu</i>				
700 mbar	69.35	6.05	0.56	24.04
500 mbar	69.60	5.96	0.58	23.86
300 mbar	71.55	5.92	0.65	21.88
100 mbar	71.67	5.90	0.71	21.72
<i>Meşe Ağacı</i>				
700 mbar	67.64	6.12	0.32	25.92
500 mbar	68.25	6.13	0.34	25.28
300 mbar	68.95	6.16	0.32	24.57
100 mbar	69.31	6.22	0.32	24.15
<i>Çam Ağacı</i>				
700 mbar	68.57	6.20	0.62	24.61
500 mbar	69.15	6.25	0.66	23.94
300 mbar	69.61	6.28	0.78	23.33
100 mbar	70.90	6.31	0.88	21.91

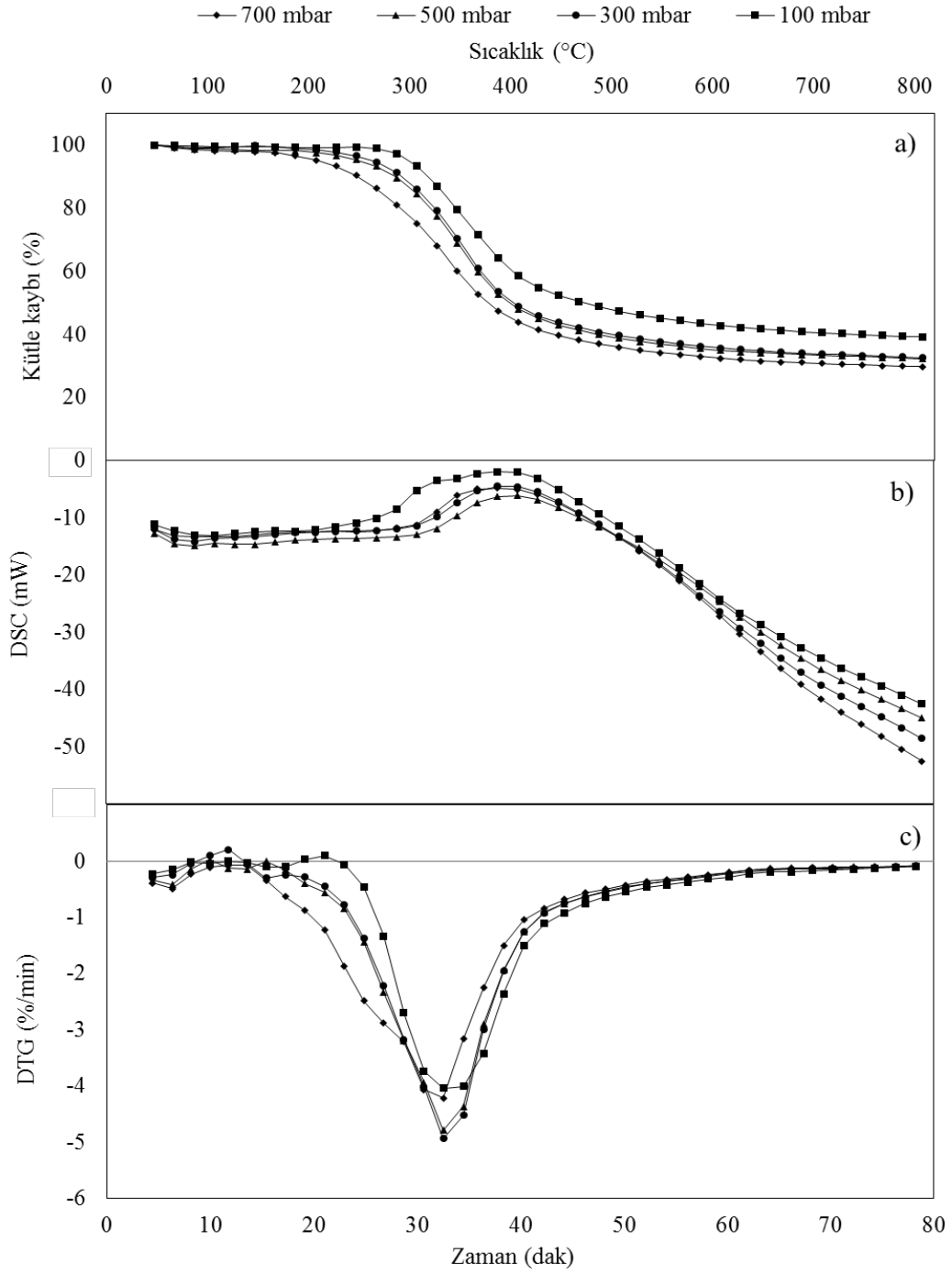
10.7.2. Biyo-ziftlerin termal davranışları

Fosil kaynaklardan üretilen ziftlerin yapısında izotropik matriksin içinde anizotropik küreler ve yığın halde mezofaz yapılar bulunur. Disk şeklindeki bu aromatik düzlemler birbirine paralel halde dizilmiş bir şekilde sıvı kristalin içinde hapsolmuş durumdadır. Sıvı kristal fazın içindeki mezofaz molekülleri grafitize olabilme özelliğine sahiptirler. Kondensasyon ve dehidrasyon reaksiyonları sonucunda karbonize olarak, daha büyük aromatik moleküllere dönüşürler. Yüzde 100 sentetik mezofaz zift ise kömür ve petrolden elde edilen ziftlere göre daha yüksek grafitizasyon özelliğine sahiptir [313]. Ancak çok düşük O/C oranına ve yüksek aromatikliğe sahip olmaları nedeniyle, karbonizasyon işlemi esnasında mikro porozite oluşumu sağlanamamaktadır. Bu nedenle fosil kaynaklı ziftlerden üretilen karbon köpük, karbonizasyon işleminin ardından 2000°C sıcaklığın üzerinde grafitizasyona uğratarak, yapıda bulunan disk şeklindeki aromatik düzlemlerin grafen tabakaları halinde dizilimleri sağlanır. Bu işlemin sonucunda yüksek iletkenliğe ve ısıl dayanıma sahip bir malzeme üretilmiş olur [276]. Fosil kaynaklardan üretilen ziftlerin, düşük oksijen içeriğine sahip ve yüksek oranda ağır aromatik hidrokarbonlardan oluşan yapısı nedeniyle, karbon köpük üretiminde yüksek sıcaklığa (500-650°C) ve basınca (20-200 bar) gereksinim duyulmaktadır [103,314]. Çünkü köpükleşmeyi sağlayacak uçucu gazlar yüksek sıcaklıklarda açığa çıkar ve bu sıcaklıkta oluşan gazların köpükleşme işlemi süresince yapıyı terk etmemelerini sağlamak, ancak çok yüksek basınçlara çıkıldığında mümkün olmaktadır. Dolayısıyla bu durum karbon köpük üretiminin de maliyetini arttırmaktadır.

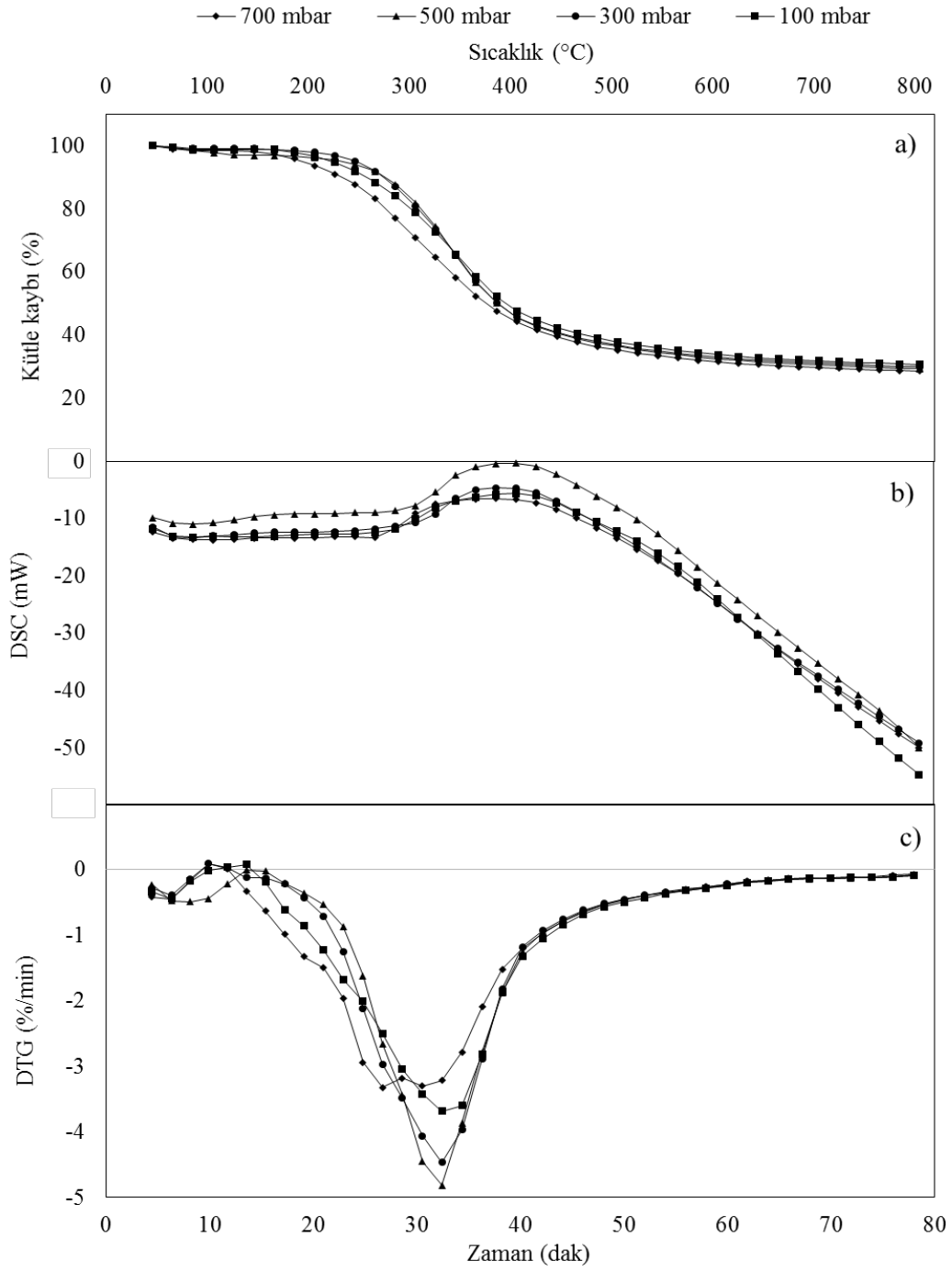
Tez kapsamında ise fosil ziftlere alternatif olarak biyokütle katranından biyo-zift üretimi gerçekleştirilmiştir. Biyo-ziftler birbirine içten bağlantılı fenolik halkalardan oluşan bir yapıdır. Ancak kompleks yapısı nedeniyle moleküler seviyede fraksiyonlanması ve buna bağlı olarak tam bir yapı formülünü ifade etmek mümkün değildir [164]. Düşük aromatik içeriği, yüksek O/C oranı ve büyük molekül ağırlığı dağılımı biyo-ziftin yapısını fosil ziftlerden tamamen farklı kılmaktadır. Bu nedenle biyo-ziften mezofaz bir yapı oluşturmak mümkün değildir. Fosil ziftlerin aksine sahip olduğu alifatik hidrokarbonca zengin oksijenli

yapılar ve düşük aromatiklik biyo-zifti daha reaktif yapmaktadır. İzotropik yapısı ve düşük karbon oranı (%50) karbonizasyon esnasında ziftte mikroporozite oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Biyo-ziftin reaktif oksijen içeren fonksiyonel grupları ve yüksek uçucu içeriği ısıtıldıkça ziftin köpükleşmesini sağlar [167]. Sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı biyo-ziftten karbon köpük üretiminin koşulları fosil ziftlere göre daha farklı ve avantajlı durumlarda gerçekleştirilebilir. Çünkü fosil ziftlere düşük oksijen içerikleri nedeniyle atmosfer basıncında 450°C'in üzerinde ısı işlem uygulanırken, biyo-ziftlerde daha düşük sıcaklıklarda çalışılabilir [273]. Bu nedenle, biyo-ziftten karbon köpük üretimi koşullarının belirlenebilmesi için biyo-ziftin termal davranışlarının incelenmesi gerekir.

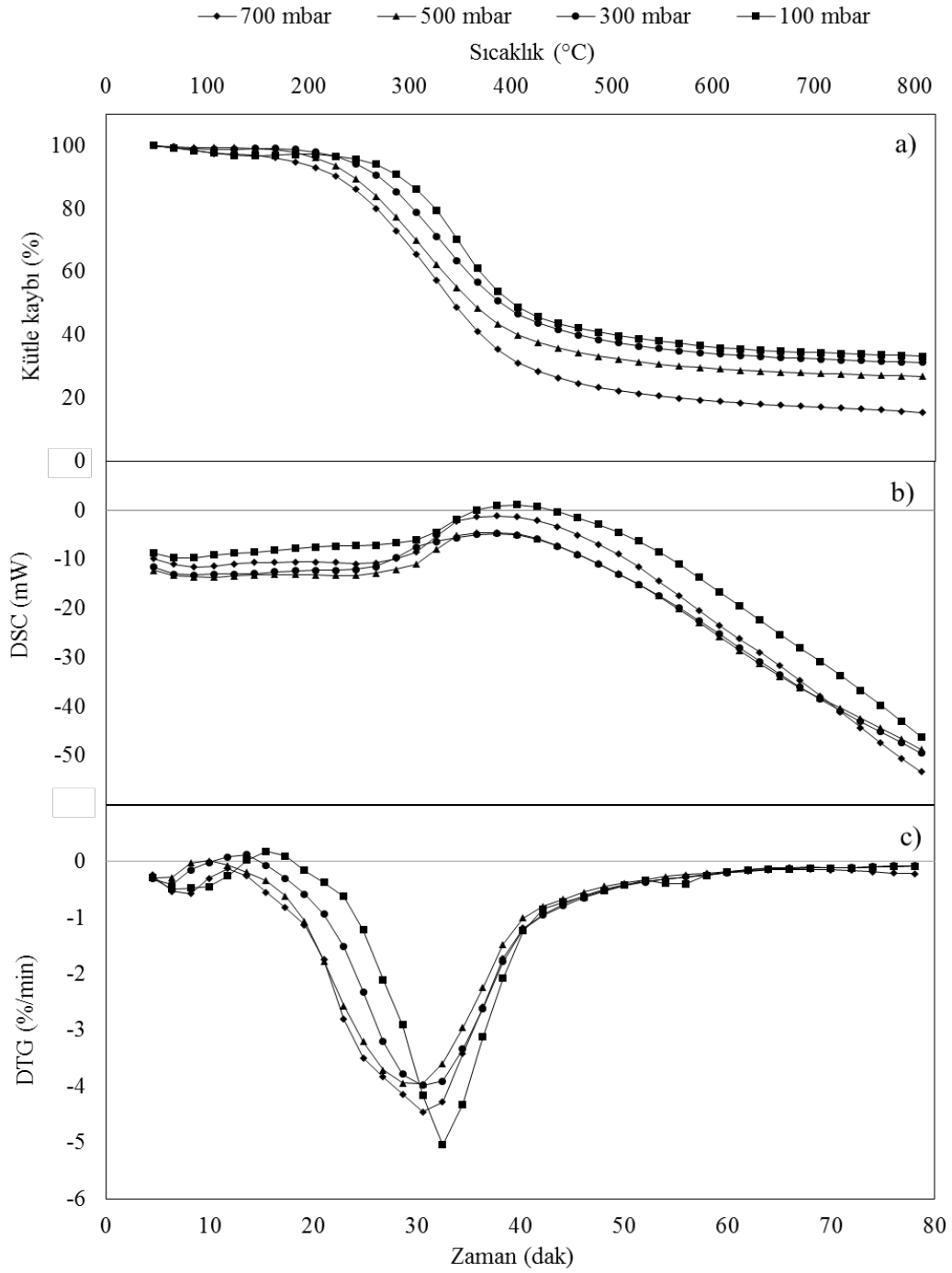
Farklı vakum basınçlarında üretilen biyo-zift örneklerinin TGA'da 800°C'a kadar ısıtılarak bozundurulması sonucunda elde edilen TG, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 10.14'de fındık kabuğu, Şekil 10.15'de meşe ağacı ve Şekil 10.16'da çam ağacı için verilmiştir.



Şekil 10.14. Fındık kabuğundan üretilen biyo-ziftin termal davranışı
a) kütle kaybı, b) Isı akışı (DSC), c) DTG



Şekil 10.15. Meşe ağacından üretilen biyo-ziftin termal davranışı
a) kütle kaybı, b) Isı akışı (DSC), c) DTG



Şekil 10.16. Çam ağacından üretilen biyo-ziftin termal davranışı
a) kütle kaybı, b) Isı akışı (DSC), c) DTG

İlk olarak TG eğrileri incelendiğinde, yumuşama noktası yüksek olan biyo-ziftlerin uçucu hidrokarbon içeriklerinin daha az olması nedeniyle kütle kayıplarının da daha az gerçekleştiği görülmüştür. Bilindiği gibi köpüklenme işlemi sırasında zift ilk olarak yumuşar ve ardından piroliz sonucunda oluşan gazlar nedeniyle genişler ve büyür. Genellikle en fazla genişleme, akışkanlığın

maksimum olduğu noktada oluşur [105,313]. Buna göre DTG verileri incelendiğinde en fazla kütle kaybının fındık kabuğunda, en yüksek akışkanlığını ve genişlemenin gerçekleştiği 330-355°C sıcaklık aralığında olduğu görülmektedir. Çam ağacına ait DTG eğrileri incelendiğinde fındık kabuğuyla benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Meşe ağacı biyo-ziftlerine ait DTG eğrileri incelendiğinde ise en fazla kütle kaybı 280-355°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Biyo-ziftlerin ısı akışı (DSC) eğrileri incelendiğinde kütle kaybının başlamasının ardından ekzotermik reaksiyonların gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum yeterli sıcaklığa ulaşan biyo-ziftte C-O bağının koparak yan zincirlerin serbest hale geldiğini ve yine yapıda bulunan aromatik halkalarla reaksiyona girerek daha ağır aromatik hidrokarbonların oluştuğunu göstermektedir. Çünkü bağ oluşumu sırasında açığa çıkan enerji, bağın kopması için gereken enerjiden her zaman daha yüksektir. Kütle kaybının büyük bir oranda tamamlanmasıyla birlikte (400-500°C) bağ oluşumu reaksiyonları tamamlanmış ve 400°C'in üzerinde biyo-ziftin krakinge uğramasıyla yapı karbonlu katı bir kalıntı halini almıştır [273]. Biyo-ziftlerin termal davranışları sonucunda düşük bir basınç uygulanarak yapıdan uzaklaşan uçucu gazların yapı içerisinde tutularak 400-500°C sıcaklık aralığında karbon köpük üretilebileceğinin sonucuna varılmıştır. Bu amaçla karbon köpük üretiminin 3 farklı sıcaklık (400-450-500°C) ve 3 farklı basınç (5-10-15 bar) koşullarında gerçekleştirilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür.

10.7.3. Biyo-zift özelliklerinin literatürle karşılaştırılması

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda 100 mbar vakum basıncında üretilen biyo-zift özelliklerinin, literatürde yer alan biyo-zift ve fosil tabanlı ziftler ile karşılaştırılması Çizelge 10.13'de verilmiştir. P100 olarak verilen kısaltma her bir biyokütleden 100 mbar vakum basıncı altında üretilen biyo-zifti belirtmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, biyo-zift üretimini gerçekleştiren Brezilyalı araştırma gruplarıyla benzer ve karşılaştırılabilir sonuçlar elde edildiği görülmektedir [273,276]. Ayrıca fosil tabanlı ziftlerle karşılaştırıldığında biyo-ziftlerin yumuşama noktası değerlerinin vakum

distilasyonu dışında (hava üfleme, çözücü ekstraksiyonu, vb.) herhangi bir işlem yapmadan arttırılabildiği belirlenmiştir.

Çizelge 10.13. Biyo-ziftlerin literatürde yer alan ziftlerle karşılaştırılması

Zift Tipi	Zift verimi(%)	Yumuşama noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül (%)	TI (%)	C (%)	Kaynak
Biyo-zift #03		108,0	1,24-1,26	0,2		70,50	[273]
Bitümlü şist/Asfaltit zifti		136,0	-	-		81,90	[251]
Petrol zifti		127,0	-	-		91,90	[315]
Kömür katranı zifti		116,0	-	-		93,28	[270]
Biyo-zift 250°C/4h		112,0	-	1,10		71,60	[276]
FK-P100	26,3	203,0	1,40	0,87	39,68	71,67	T.Ç.*
MA-P100	45,6	125,8	1,41	< 0,01	40,88	69,31	T.Ç.
ÇA-P100	30,1	141,3	1,39	0,08	43,22	70,90	T.Ç.

*Tez çalışması

10.8. Karbon Köpük Üretim Sonuçları

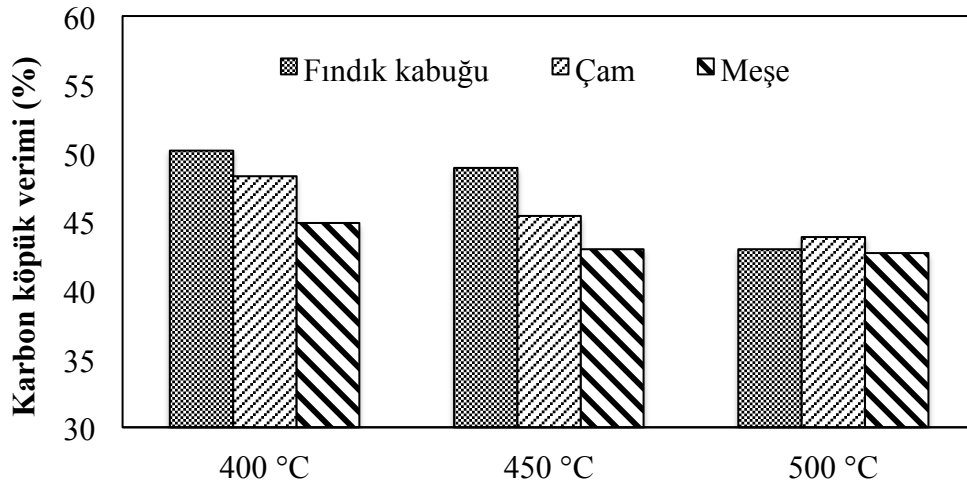
Biyo-ziftten üretilen karbon köpüğün görüntüsü (Şekil 10.17) fosil ziftlerden elde edilen karbon köpüklerle karşılaştırıldığında daha gözenekli bir yapının olduğu görülmüştür.



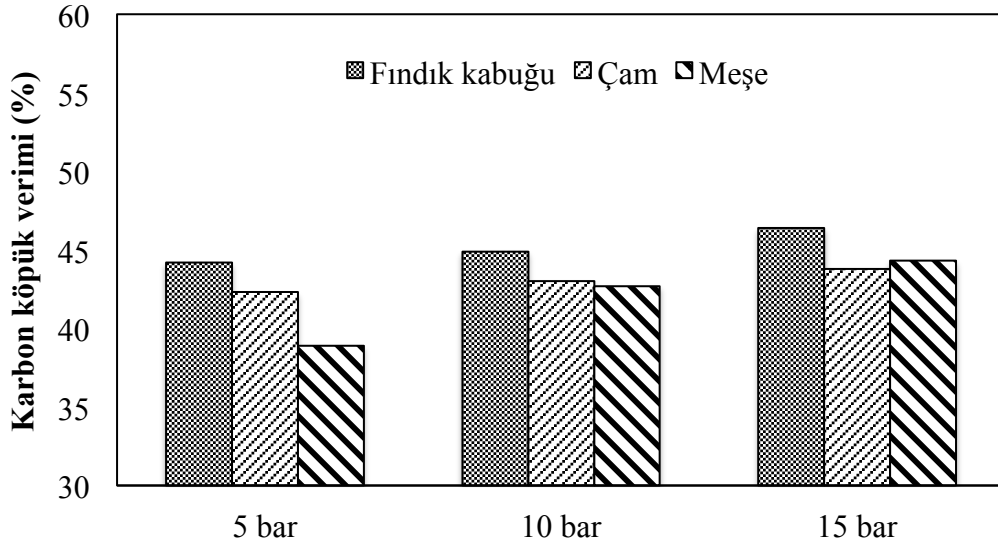
Şekil 10.17. Biyo-ziftten üretilen karbon köpük örneği

10.8.1. Sıcaklık ve basıncın karbon köpük oluşumuna etkisi

Sıcaklık (Şekil 10.18) ve basıncın (Şekil 10.19) karbon köpük verimi üzerine olan etkisi incelendiğinde, sabit basınçta sıcaklık arttıkça daha fazla uçucu açığa çıktığından karbon köpük verimi giderek azalmıştır. Sabit sıcaklıkta ise basınç arttıkça açığa çıkan uçucu miktarı azaldığından, karbon köpük verimi her üç biyo-zift için giderek artmıştır.



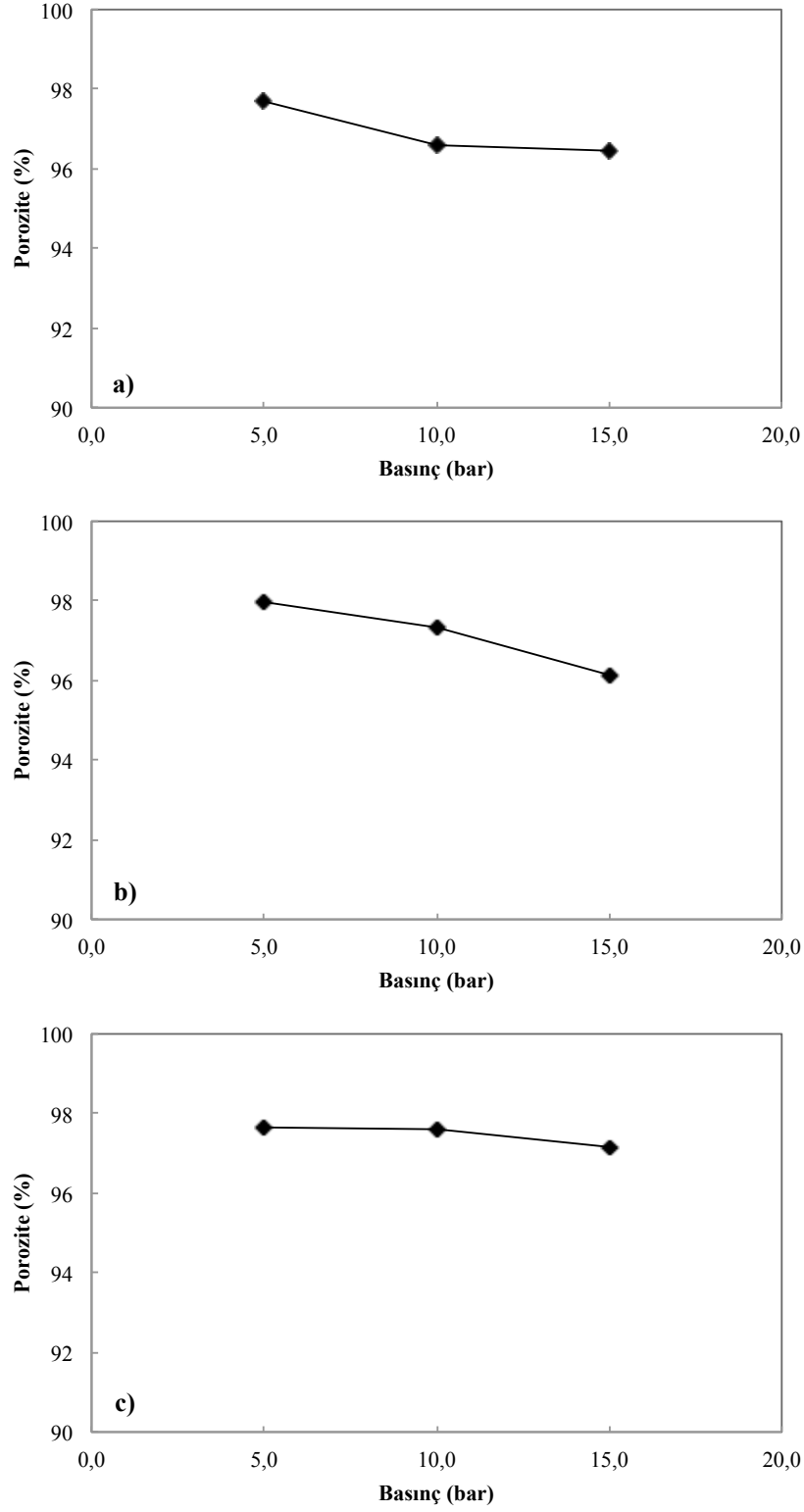
Şekil 10.18. Sıcaklığın karbon köpük verimine etkisi ($P_{sbt} = 10$ bar)



Şekil 10.19. Basıncın karbon köpük verimine etkisi ($T_{sbt} = 500$ °C)

Deneyisel çalışmalarda köpükleşme işlemi 3 farklı basınç (5-10-15 bar) koşullarında gerçekleştirilerek basıncın gözenekliliğe (porozite) olan etkisi

incelenmiştir. Sonuçlar (Şekil 10.20) incelendiğinde basıncın artırılmasıyla porozite değerleri her üç hammaddeden üretilen karbon köpüklerde giderek azalmıştır.



Şekil 10.20. Basıncın poroziteyle olan ilişkisi a) Fındık kabuğu, b) Çam ağacı, c) Meşe ağacı

10.8.2. Karbon köpüklerin özellikleri

Fındık kabuğu, meşe ağacı ve çam ağacı biyo-ziftlerinden farklı koşullarda üretilen karbon köpüklere ait sonuçlar Çizelge 10.14’de verilmiştir. Karbonlu malzeme üretiminde elde edilen son ürünün karbon içeriğinin %90’ın üzerinde olması istenmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi biyo-ziftten üretilen karbon köpüklerde bu oranın %90-96 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Karbon köpüklerin verimleri incelendiğinde, sabit basınçta sıcaklık arttıkça verim beklenildiği gibi azalmıştır. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça biyo-ziftin piroliziyle birlikte daha fazla uçucu hidrokarbonun yapıdan ayrılması ve sonuçta verimin azalmasıdır. Sabit sıcaklıkta basıncın artmasıyla ise verim değerleri giderek artmıştır. Bunun nedeni ise, basınç arttırıldığında yapıdan uzaklaşabilen uçucu hidrokarbon miktarının giderek azalmasıdır.

Benzer şekilde, sabit basınçta sıcaklık arttıkça karbon köpüklerin hem yığın hem de gerçek yoğunlukları giderek azalmıştır. Sabit sıcaklıkta basınç arttırıldığında ise her iki yoğunluk değerleri de giderek artmıştır. Wang ve ark. [280] köpükleşme işleminde sıcaklık arttırıldıkça yapıdan daha fazla uçucu hidrokarbonların uzaklaşmasıyla daha gözenekli bir karbon köpüğü elde edildiğini ve bu durumun hem gerçek yoğunluk hem de yığın yoğunluk değerlerinin artan sıcaklıkla azalttığını belirtmişlerdir. Ayrıca sabit sıcaklıkta basıncın arttırılmasıyla yapıdan daha az uçucuların uzaklaşması küçük boyutta gözeneklerin oluşmasına ve yığın yoğunluğunun artmasına neden olduğunu saptamışlardır. Çizelge 10.14’den de görüldüğü gibi elde edilen karbon köpüklerin porozite değerlerinin %95’in üzerinde olması üretilen karbon köpüklerin yüksek gözenekliliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Basma dayanımı sonuçları incelendiğinde, fındık kabuğundan üretilen karbon köpüğün diğer biyokütlelere göre daha yüksek bir mukavemete sahip olduğu görülmektedir. Çam ağacından üretilen karbon köpükler ise en düşük dirence sahiptirler. Benzer sonuçlar elde eden ve farklı tipteki fosil kaynak esaslı ziftlerden karbon köpük üretimini araştıran Chen ve ark. [134], bu durumun genel olarak karbon köpüğün yapısına ve aynı zamanda üretildikleri hammaddeye bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

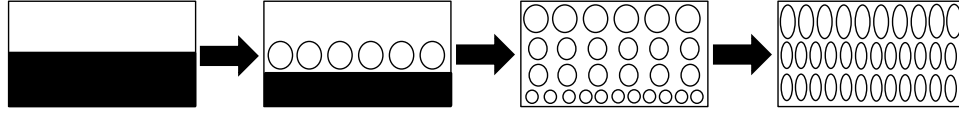
Çizelge 10.14. Üretilen karbon köpüklerin özellikleri

Hammadde	Üretim Koşulu	Verim (%)	Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)	Basma Dayanımı (MPa)	C (%)
<i>Fındık Kabuğu</i>							
FK-CF-1	400 °C, 10 bar	50,2	2,655	0,087	96,72	3,40	95,1
FK-CF-2	450 °C, 10 bar	48,3	2,521	0,085	96,63	3,58	96,0
FK-CF-3	500 °C, 10 bar	44,9	2,305	0,079	96,58	3,64	94,5
FK-CF-4	500 °C, 5 bar	44,2	2,201	0,051	97,69	1,93	95,5
FK-CF-5	500 °C, 15 bar	46,4	2,330	0,083	96,44	4,77	95,2
<i>Çam</i>							
Ç-CF-1	400 °C, 10 bar	48,9	2,521	0,077	96,96	0,64	95,0
Ç-CF-2	450 °C, 10 bar	45,4	2,033	0,055	97,27	0,70	96,0
Ç-CF-3	500 °C, 10 bar	43,0	1,909	0,051	97,34	0,73	95,0
Ç-CF-4	500 °C, 5 bar	42,3	1,879	0,038	97,98	0,52	95,0
Ç-CF-5	500 °C, 15 bar	43,8	1,945	0,075	96,14	0,77	94,0
<i>Meşe</i>							
M-CF-1	400 °C, 10 bar	44,6	3,338	0,071	97,87	1,36	94,0
M-CF-2	450 °C, 10 bar	43,9	2,905	0,068	97,66	1,42	90,2
M-CF-3	500 °C, 10 bar	42,7	2,810	0,067	97,62	1,48	92,5
M-CF-4	500 °C, 5 bar	38,9	2,734	0,064	97,65	0,88	90,2
M-CF-5	500 °C, 15 bar	44,3	3,011	0,086	97,16	1,59	91,0

10.8.3. Karbon köpüklerin gözenek yapısı

Azot adsorpsiyonu-desorpsiyonu çalışmaları sonucunda üretilen karbon köpüklerin gözenek özellikleri ve yüzey alanları Çizelge 10.15’de verilmiştir. BET yüzey alanı sonuçları genellikle 10-25 m²/g yüzey alanına sahip fosil zift esaslı karbon köpüklerle karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Ziftlerin üretildiği kaynağa göre bu durumun değişiklik gösterdiğini belirten Tsyntsarski ve ark. [105] kömür katranı ziftinden elde ettikleri köpüklerin yüzey alanlarını 12 ve 22 m²/g olarak belirlemişler ve ancak kimyasal aktivasyonla yüzey alanlarını 300 m²/g’ın üzerine çıkarmışlardır. Yapılan tez çalışmasında ise, sadece köpükleşme işleminin koşulları değiştirilerek farklı yüzey alanlarına sahip karbon köpükler üretilmiştir. Meşe ağacı biyo-ziftinden elde edilen karbon köpük en yüksek yüzey alanına sahip olurken, fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüklerinki en düşük çıkmıştır.

Elde edilen karbon köpüklerden sadece meşe ağacında mikroporların oluştuğu görülmektedir. Yüzey alanları 170 m²/g’ın altında olan fındık kabuğu ve çam ağacı karbon köpüklerinin mezopor gözeneklere sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yüzey alanı azaldıkça ortalama gözenek boyutu giderek artmış, buna karşın gözenek hacimleri giderek azalmıştır. Meşe ağacından elde edilen köpüklerde gözenekler daha küresel bir görünümdeyken, fındık kabuğu ve çam ağacından elde edilen köpüklerde gözenek şeklinin küreselden eliptiğe geçtiği düşünülmektedir. Bu sonuç Şekil 10.21’de örneklendirilen durumla açıklanabilir. Sıcaklık yükseldikçe ilk olarak zift erir ve ardından açığa çıkan piroliz gazları sonucunda genişlemeye başlar. İlk olarak ziftin üst kısımlarında kabarcıklar büyümeye başlar ve son olarak ziftin tamamına yayılır. Sıcaklık yükselmeye devam ettikçe açığa çıkan gazlar yapıdan uzaklaşmak için ziftin üst kısımlarına doğru hareket eder ve bunun sonucunda yukarıdan aşağıya doğru gözeneklerin büyüklüğü az da olsa giderek küçülür. Eriyik ziftin içerisindeki gaz kabarcıklarının şekli, yukarı yönde etkiyen kaldırma kuvvetine dik yer çekimi etkisinde küreselden eliptiğe geçer. Bu olgu kullanılan zift türüne ve yumuşama noktasına bağlı olarak değişiklik gösterir [313].

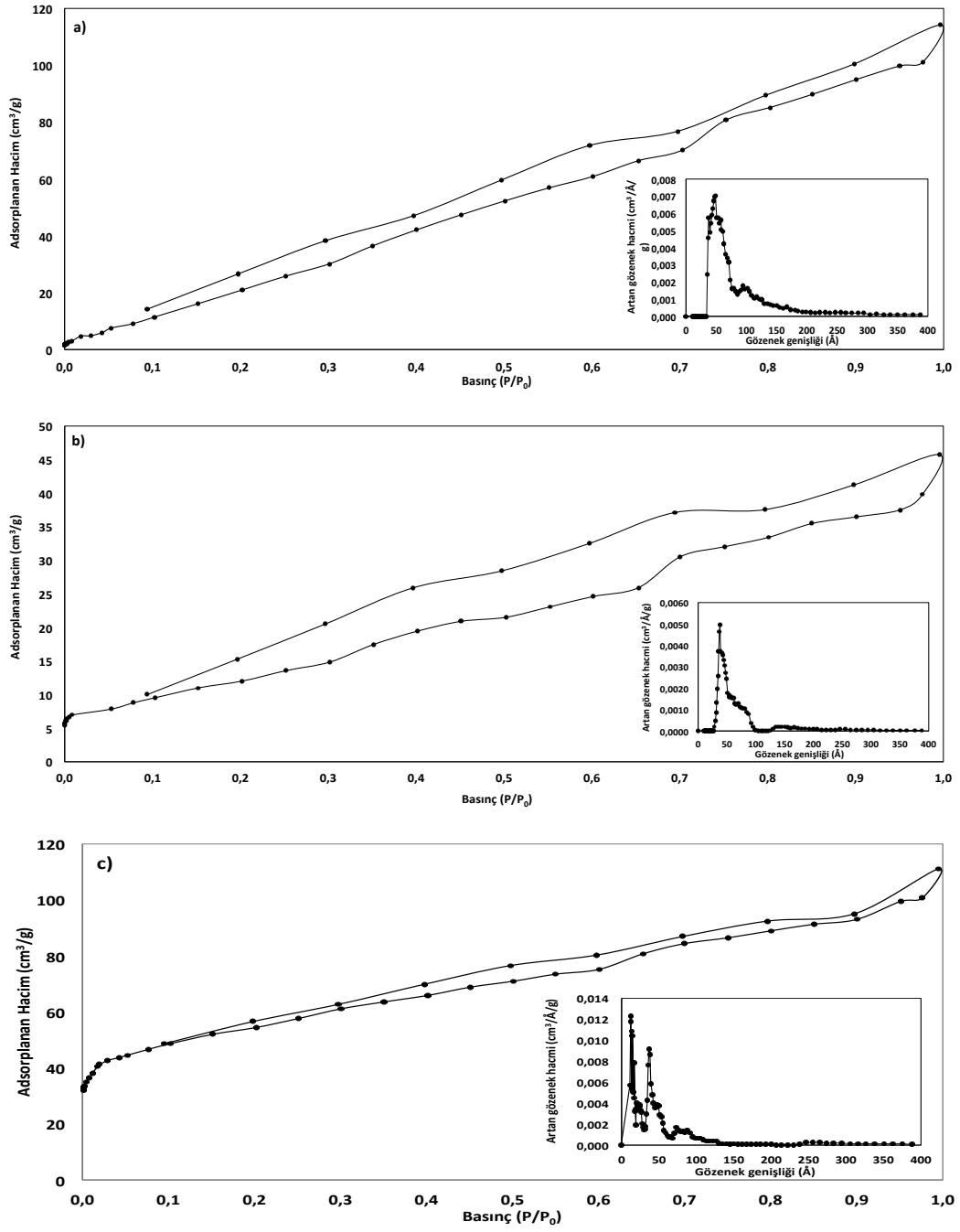


Şekil 10.21. Eriyik ziftte kabarcık oluşumu [313]

Fındık kabuğu, çam ağacı ve meşe ağacı biyo-ziftlerinden 500°C sıcaklık ve 10 bar basınçta üretilen karbon köpüklerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve DFT yöntemine göre gözenek dağılımları Şekil 10.22’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde meşe ağacından üretilen karbon köpüğün eğrisi mikro gözenek yapısına sahip olması nedeniyle diğerlerinde farklıdır. DFT-Monte Carlo yöntemi sonucunda elde edilen gözenek dağılımları incelendiğinde meşe ağacında mezopor gözenek yapısının yanında mikro gözenek yapısının olduğu, fındık kabuğu ve çam ağacının ise tamamıyla mezopor bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi 0-20 Å arası mikropor, 20-500 Å arası mezopor ve 500 Å’ün üzeri makropor bölgesi olarak belirlenmiştir. Her üç biyo-ziftten üretilen karbon köpüklerin 400 Å’ün üzerinde gözeneklerinin olmaması makroporlara sahip olmadıklarını göstermektedir. Yapılan karbon köpük üretimi sonucunda ilk defa tekdüze (uniform) bir gözenek dağılımına sahip karbonlu malzemelerin üretildiği söylenebilir.

Çizelge 10.15. Üretilen karbon köpüklerin yapısal karakterizasyon sonuçları

Hammadde	Üretim Koşulu	BET Yüzey alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (Å)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikropor Hacmi (cm ³ /g)	Mikropor Alanı (m ² /g)	Dış Yüzey Alanı (m ² /g)
Fındık Kabuğu							
FK-CF-1	400 °C, 10 bar	40,1	34,51	0,06915	-	-	40,1
FK-CF-2	450 °C, 10 bar	60,8	27,16	0,08252	-	-	60,8
FK-CF-3	500 °C, 10 bar	48,0	29,58	0,07094	-	-	48
FK-CF-4	500 °C, 5 bar	49,9	33,89	0,08453	-	-	49,9
FK-CF-5	500 °C, 15 bar	50,8	30,85	0,07765	-	-	50,8
Çam Ağacı							
Ç-CF-1	400 °C, 10 bar	99,3	31,10	0,1545	-	-	99,3
Ç-CF-2	450 °C, 10 bar	102,5	25,43	0,1303	-	-	102,5
Ç-CF-3	500 °C, 10 bar	147,8	23,95	0,177	-	-	147,8
Ç-CF-4	500 °C, 5 bar	157,4	23,87	0,1879	-	-	157,4
Ç-CF-5	500 °C, 15 bar	86,3	24,63	0,1062	-	-	86,3
Meşe Ağacı							
M-CF-1	400 °C, 10 bar	295,6	18,82	0,2781	0,03113	64,2	231,4
M-CF-2	450 °C, 10 bar	318,3	16,91	0,269	0,0308	71,7	246,6
M-CF-3	500 °C, 10 bar	189,2	18,22	0,1723	0,02367	48,9	140,3
M-CF-4	500 °C, 5 bar	178,5	13,65	0,1218	0,03942	81,7	96,8
M-CF-5	500 °C, 15 bar	207,4	15,51	0,1608	0,01637	31,1	176,3



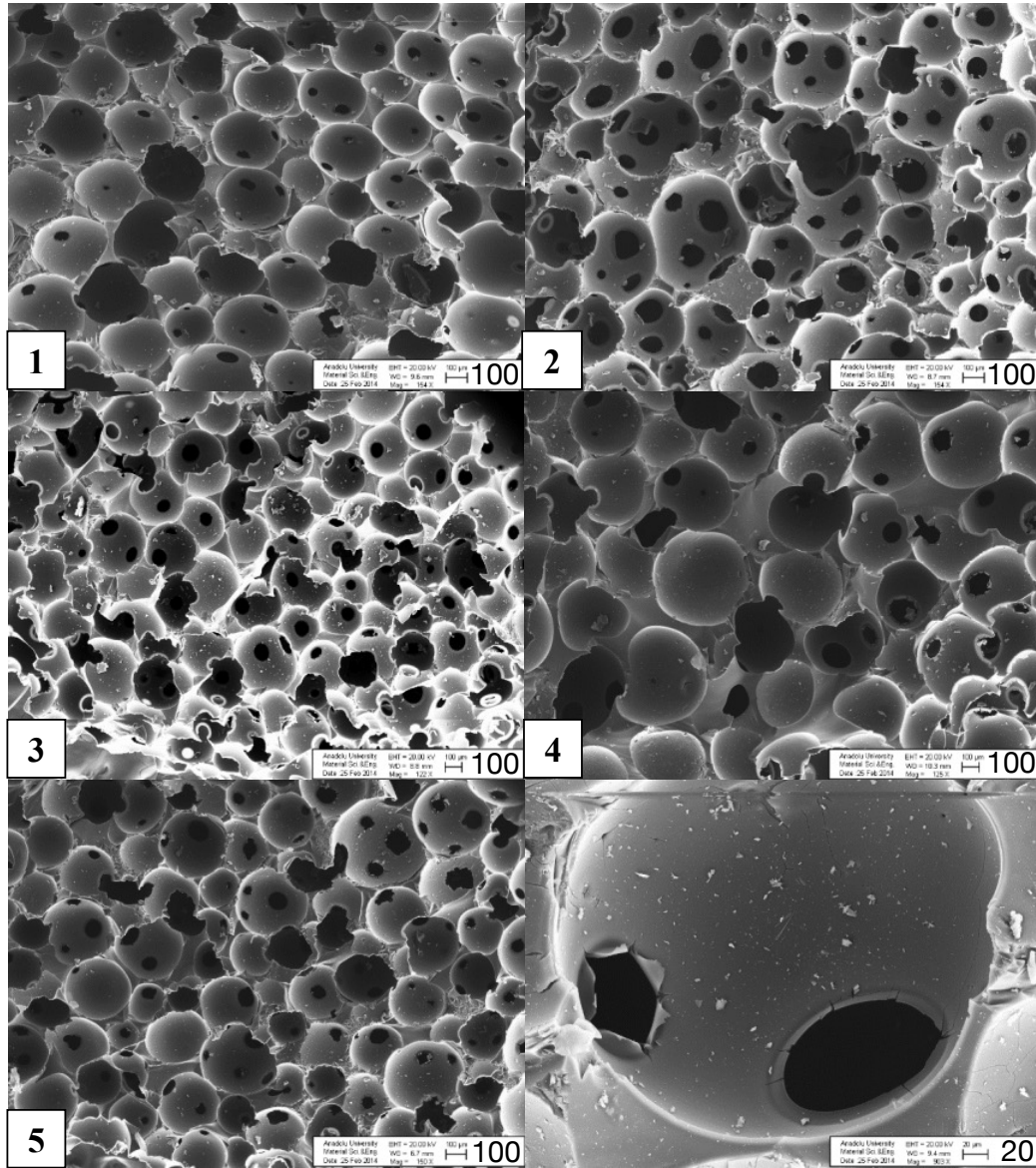
Şekil 10.22. Biyo-ziftten 500°C sıcaklık ve 1,0 MPa basınçta üretilen karbon köpüklerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve DFT metoduna göre gözenek dağılımları a)çam ağacı, b) fındık kabuğu, c) meşe ağacı

DFT-Monte Carlo yöntemine göre üretilen karbon köpüklerin gözenek dağılımları Çizelge 10.16’da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi fındık kabuğu ve çam ağacında üretilen karbon köpüklerin gözenek yapısı tamamen mezopordur. Diğer köpüklere kıyasla yüksek yüzey alanına sahip meşe ağacından üretilen aktif karbonun ise mikropor ve mezopor gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan analizler, elde edilen karbon köpüklerin gaz ve sıvı faz adsorpsiyon uygulamalarında alternatif bir adsorban olarak kullanılabilecek potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.

Çizelge 10.16. Üretilen karbon köpüklerin gözenek dağılımı

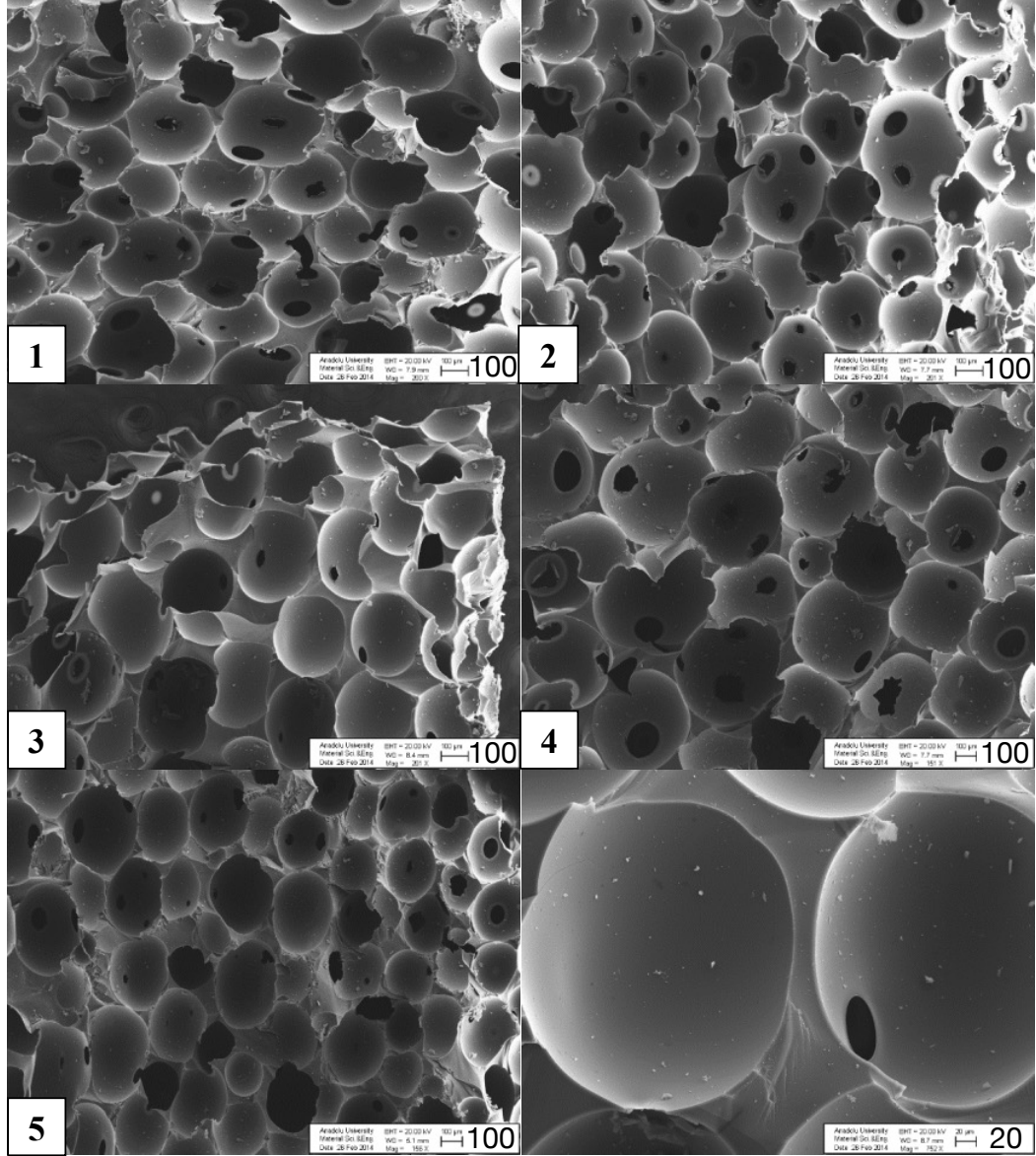
Hammadde	Üretim Koşulu	Mikropor Hacmi (%)	Mezopor Hacmi (%)	Makropor Hacmi (%)
Fındık Kabuğu				
FK-CF-1	400 °C, 10 bar	0	100	-
FK-CF-2	450 °C, 10 bar	0	100	-
FK-CF-3	500 °C, 10 bar	0	100	-
FK-CF-4	500 °C, 5 bar	0	100	-
FK-CF-5	500 °C, 15 bar	0	100	-
Çam Ağacı				
Ç-CF-1	400 °C, 10 bar	0	100	-
Ç-CF-2	450 °C, 10 bar	0	100	-
Ç-CF-3	500 °C, 10 bar	0	100	-
Ç-CF-4	500 °C, 5 bar	0	100	-
Ç-CF-5	500 °C, 15 bar	0	100	-
Meşe Ağacı				
M-CF-1	400 °C, 10 bar	41,1	58,9	-
M-CF-2	450 °C, 10 bar	28,8	71,2	-
M-CF-3	500 °C, 10 bar	42,5	57,5	-
M-CF-4	500 °C, 5 bar	72,3	27,7	-
M-CF-5	500 °C, 15 bar	51,6	48,4	-

Biyo-ziftlerden farklı koşullarda üretilen karbon köpüklerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 10.23-10.25’de meşe ağacı, Şekil 10.26-10.28’de fındık kabuğu ve Şekil 10.29-10.31’de çam ağacı için verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte hücrelerdeki gözenekliliğin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni sabit basınçta sıcaklık arttıkça daha fazla uçucu hidrokarbonun yapıdan uzaklaşmasıdır. Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça yapıdan daha az uçucu hidrokarbon uzaklaştığı için gözeneklerin büyüklüğü giderek azalmaktadır. Ayrıca basıncın artmasıyla giriş ve kavşakların büyüklüğünün de arttığı belirlenmiştir.



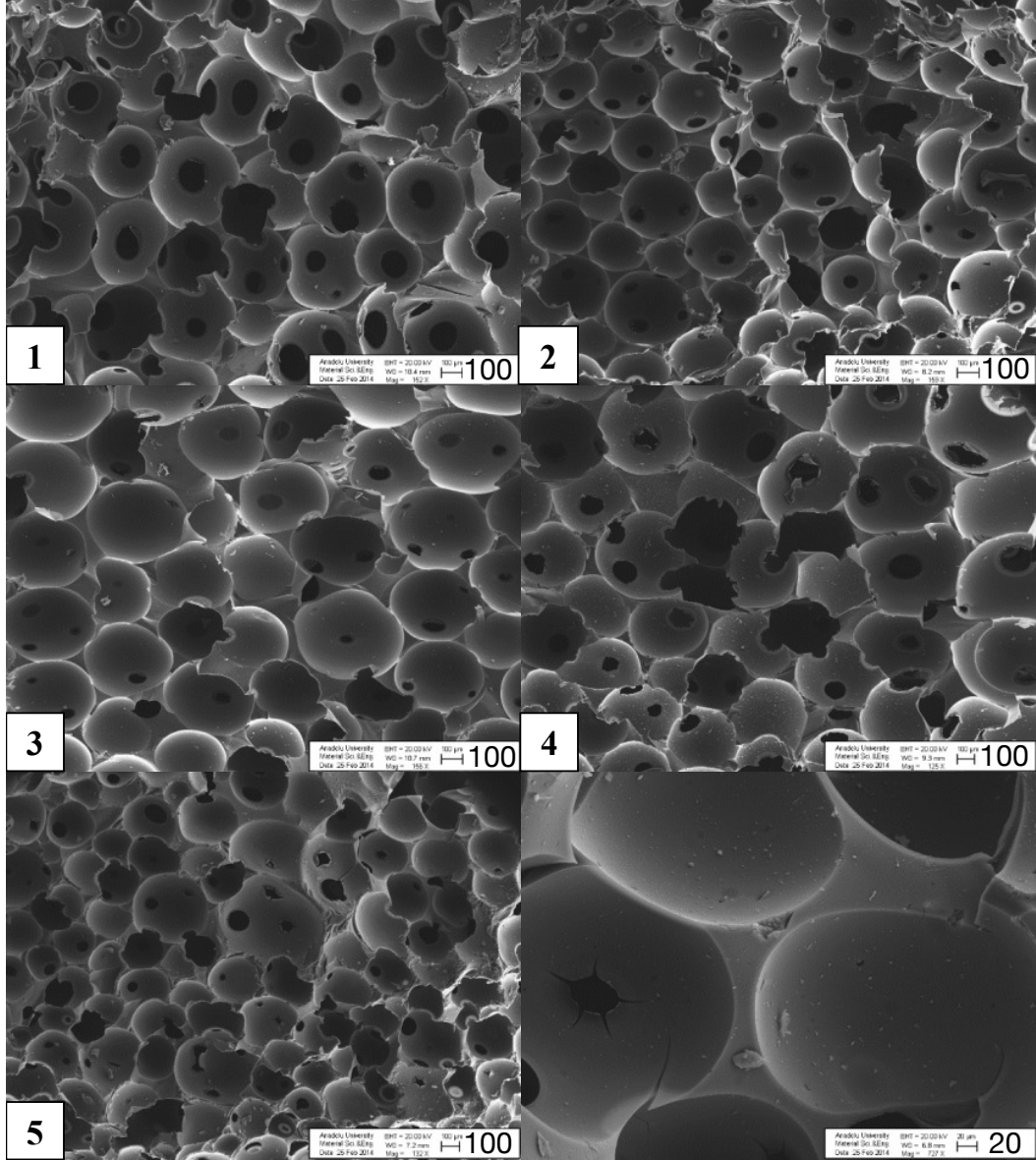
Şekil 10.23. Meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XY düzlemi

1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar

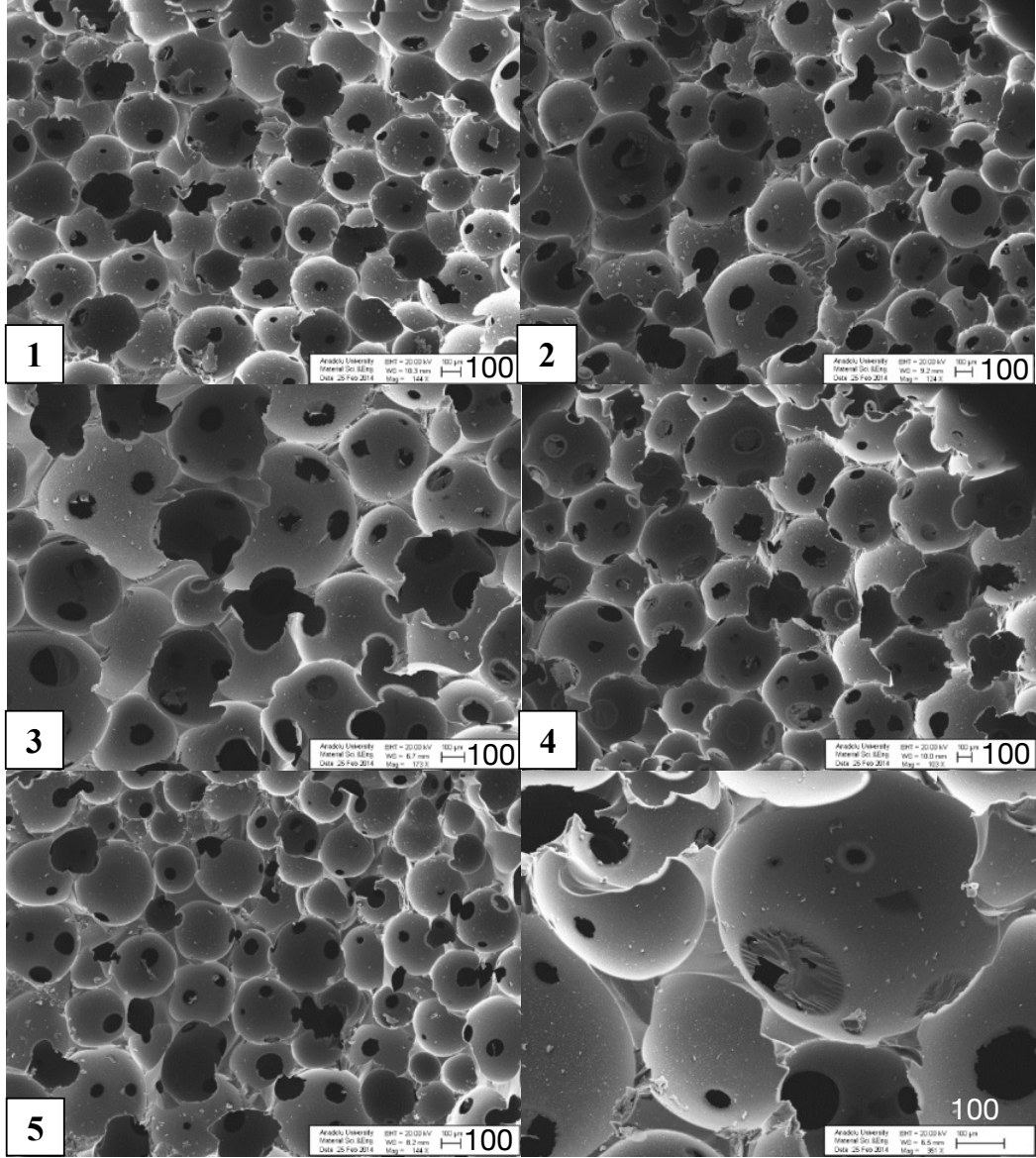


Şekil 10.24. Meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XZ düzlemi

1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar

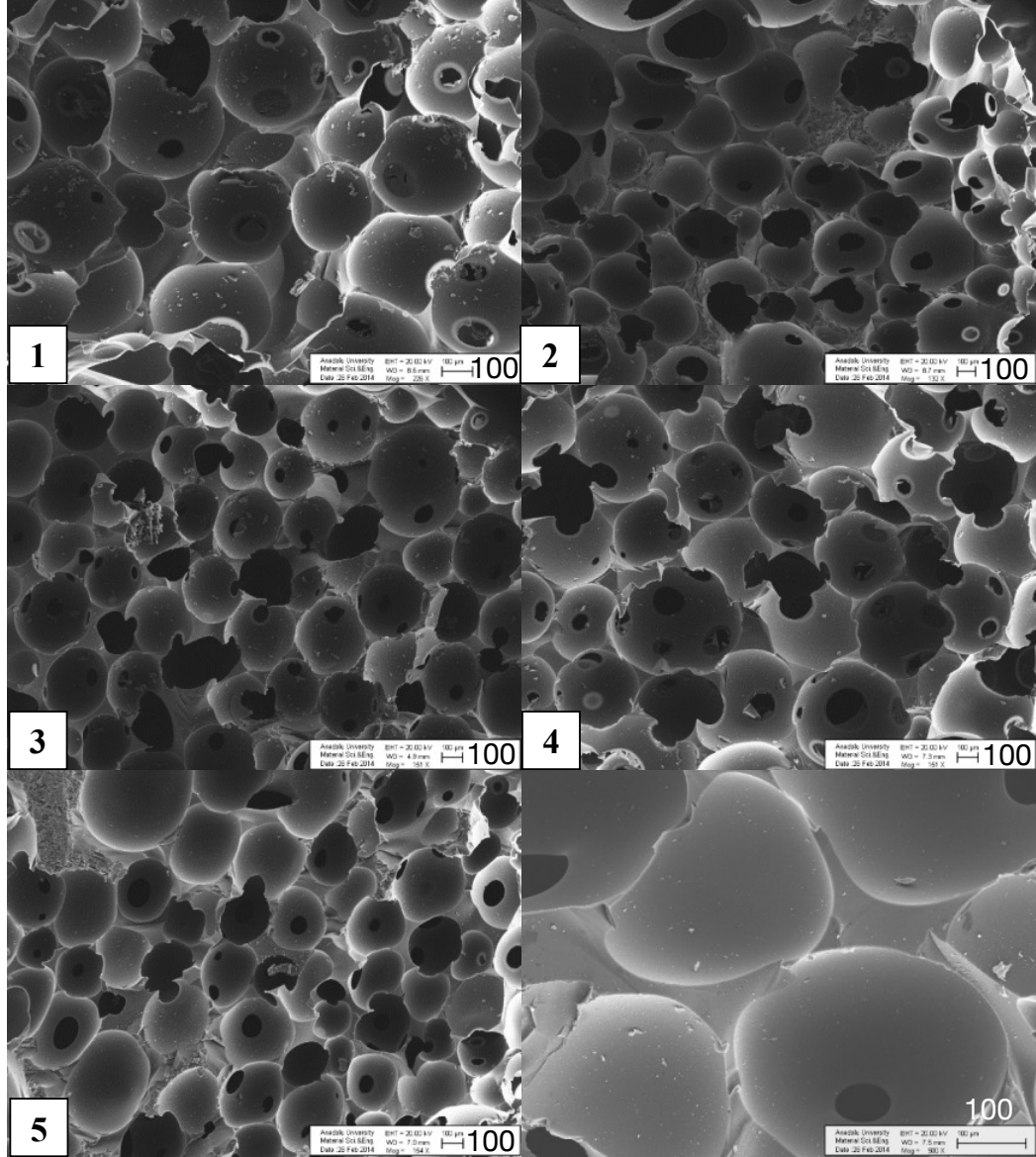


Şekil 10.25. Meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-YZ düzlemi
1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar



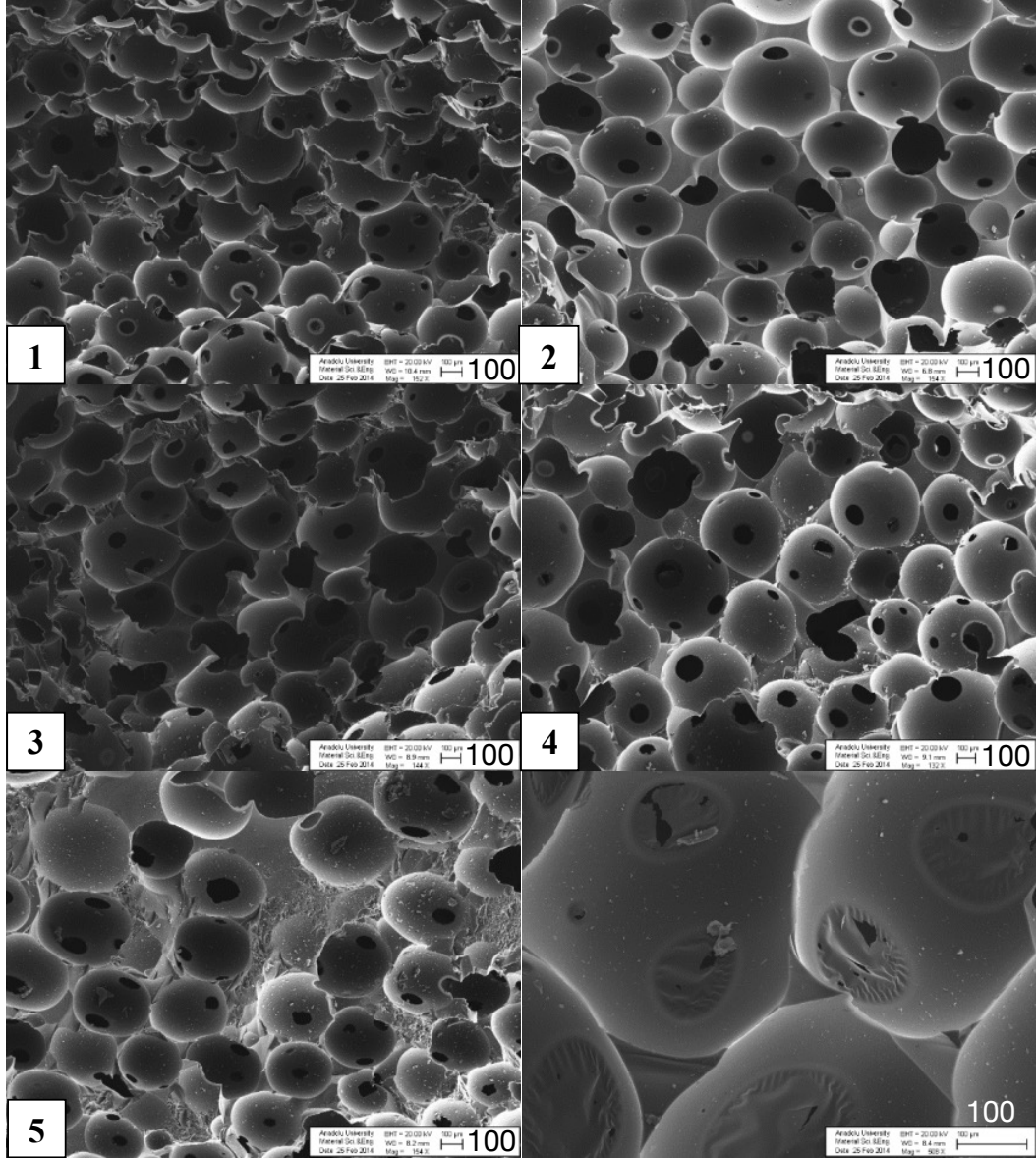
Şekil 10.26. Fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XY düzlemi

1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar

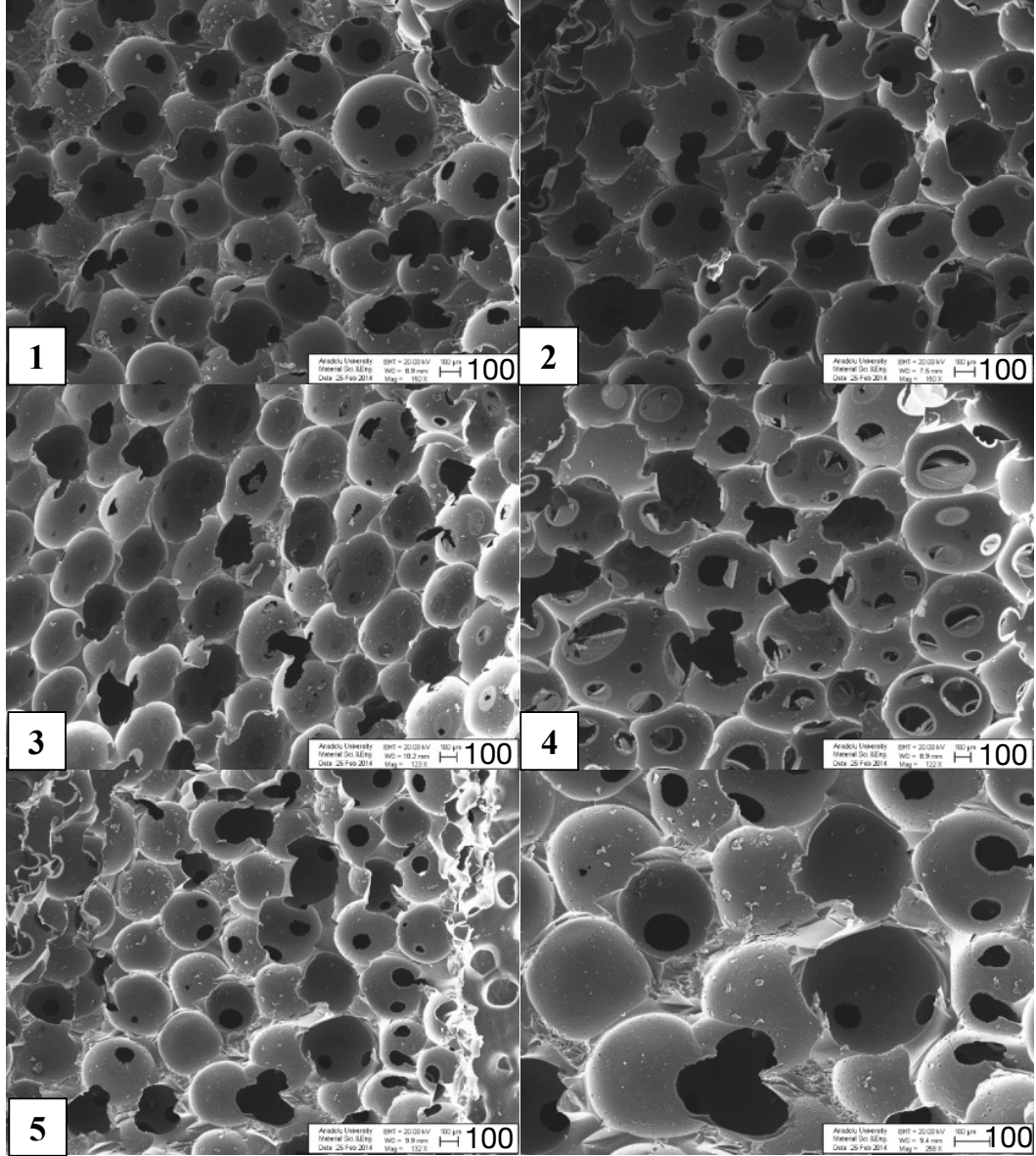


Şekil 10.27. Fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XZ düzlemi

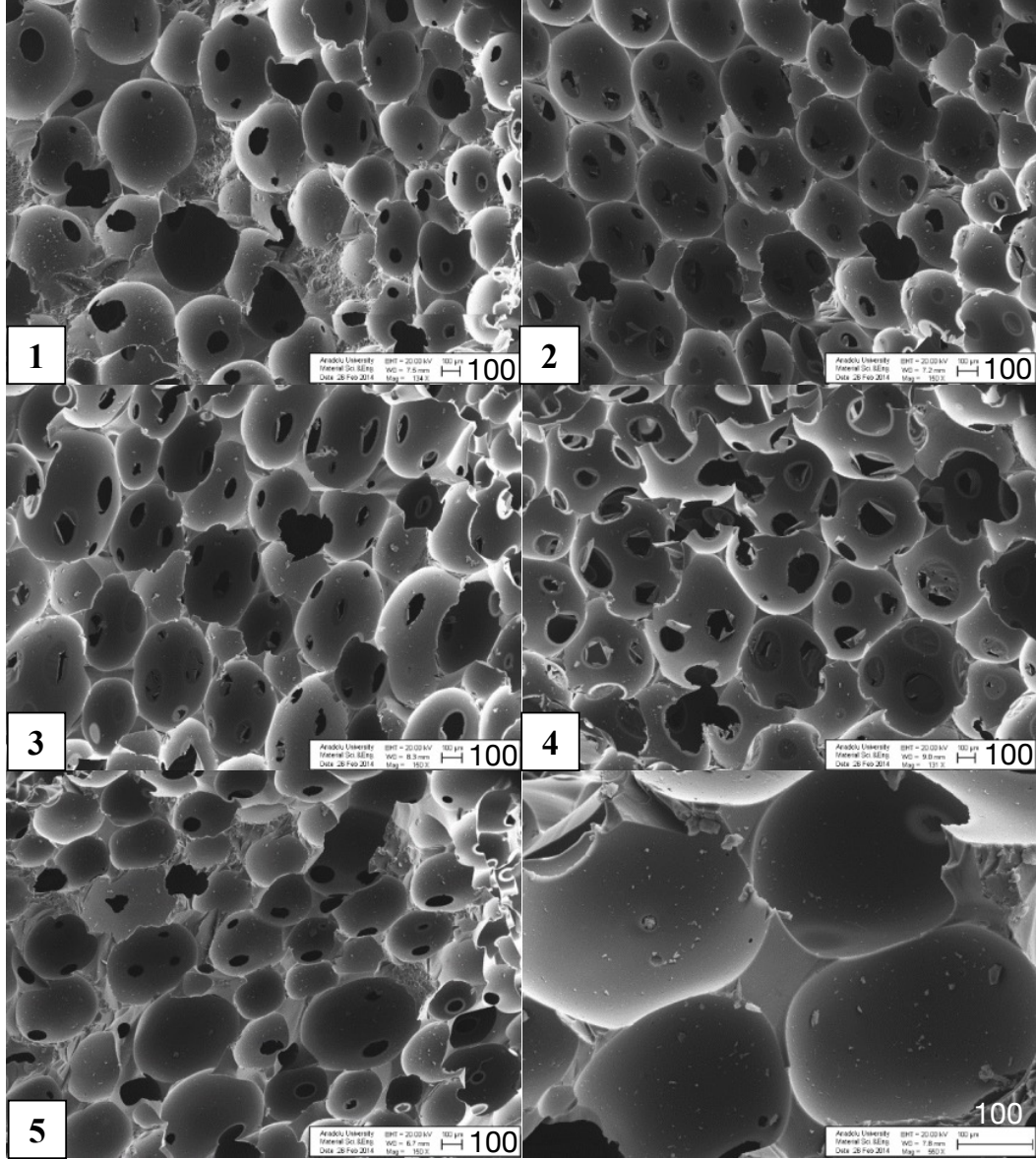
1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar



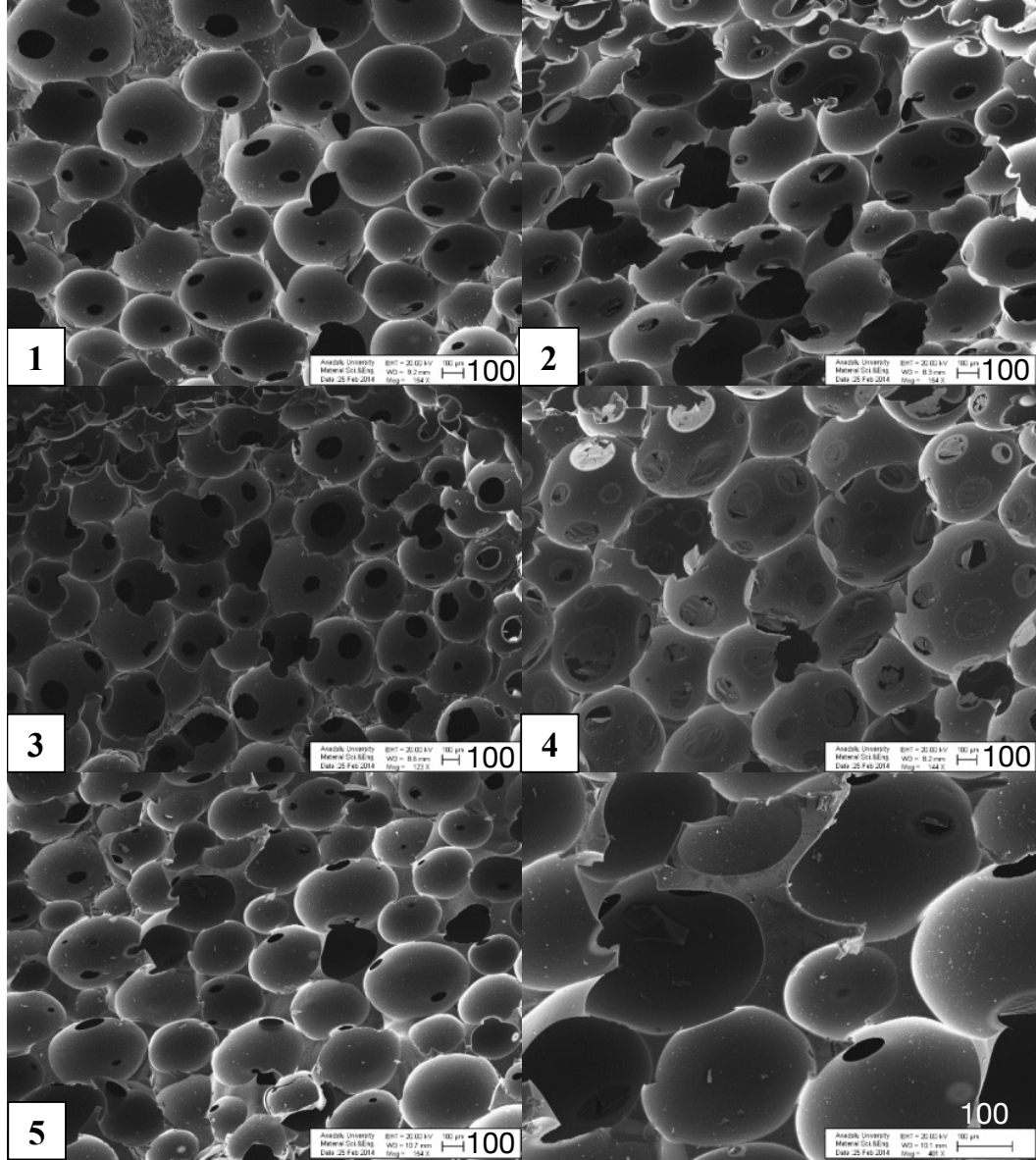
Şekil 10.28. Fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-YZ düzlemi
1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar



Şekil 10.29. Çam ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XY düzlemi
1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar



Şekil 10.30. Çam ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-XZ düzlemi
1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar



Şekil 10.31. Çam ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpüğün SEM görüntüleri-YZ düzlemi
1) 400°C-10bar, 2) 450°C-10bar, 3) 500°C-10bar, 4) 500°C-5bar, 5) 500°C-15bar

10.8.4.Karbon köpüğü uygulama sonuçları

Tez kapsamında üretilen karbon köpüklerin ilk olarak ısı yalıtım malzemesi olarak ardından son dönemlerde artan ilgiyle gözenekli malzemelere gaz depolanması (CO₂) uygulamalarında kullanımları araştırılmıştır.

1000°C’da karbonizasyonu gerçekleştirilen karbon köpükler için en önemli uygulama alanı sahip oldukları düşük ısıl iletkenliklerinden dolayı yalıtım malzemesi olarak değerlendirilebilmeleridir [103,131,134,136,137]. Isı yalıtım malzemelerini birbirinden ayıran en temel özellik ısı iletim katsayılarıdır. ISO ve CEN standardına göre ısı iletim katsayısı 0,065 W/m.K değerinden küçük olan malzemeler ısı yalıtım malzemesi olarak tanımlanırken, diğer malzemeler yapı malzemesi kapsamına girmektedir [316]. Bu amaçla her bir biyo-ziftten elde edilen karbon köpüğün ısıl iletkenlik katsayısı değeri ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 10.17’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde her üç karbon köpüğün yalıtım malzemesi olarak kullanılabileceği, özellikle fındık kabuğu ve çam ağacından üretilen karbon köpüklerin ısıl iletkenlik katsayılarının oldukça düşük olduğu görülmektedir. Isıl iletkenlik katsayıları 0,04±0,005 W/m.K civarında olan ve genellikle yalıtım malzemesi olarak oldukça sık kullanılan cam yünü (0,040 W/m.K), taş yünü (0,043 W/m.K), poliüretan köpük (0,046 W/m.K) ve cam köpüğü (0,050 W/m.K) gibi malzemelerle karşılaştırıldığında üretilen karbon köpüklerin yalıtım malzemesi olarak kullanılabilecek kapasiteye sahip oldukları belirlenmiştir [316].

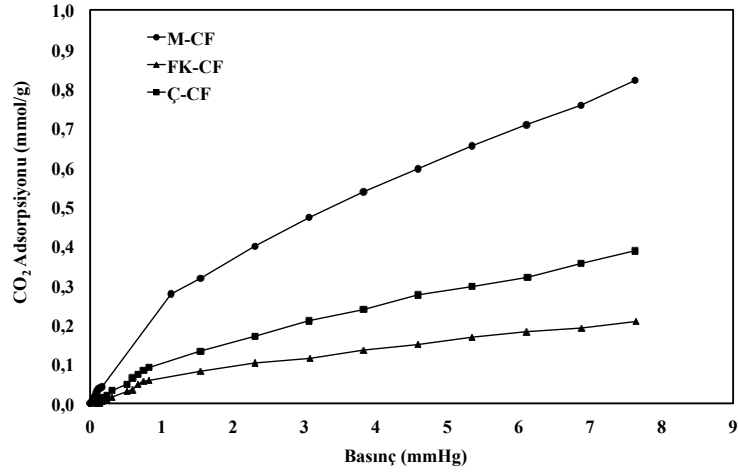
Çizelge 10.17 Karbon köpüklerin ısıl iletkenlik katsayıları

Karbon köpük tipi	Üretim Koşulu	k (W/m.K)
FK-CF-3	500 °C, 10 bar	0,054
Ç-CF-3	500 °C, 10 bar	0,050
M-CF-3	500 °C, 10 bar	0,069

Son zamanlarda, otomotiv uygulamalarında H_2 depolanması, sera gazı emisyonlarından kaynaklanan etkilerden dolayı CO_2 tutunması ve uçucu organik bileşiklerin taşınması gibi farklı uygulamalar için gaz depolanması üzerine geliştirilen çalışmalara olan ilgi giderek artmaktadır [317]. Özellikle CO_2 emisyonunun azaltılarak küresel ısınmanın yavaşlatılması üzerine olan çaba oldukça fazladır. Çünkü küresel ısınma, fosil kaynakların yakılmasıyla açığa çıkan ve sera gazları içerisindeki en önemli gaz olan CO_2 'nin atmosfere salınmasıyla oluşmaktadır [318].

Farklı alternatifler arasında, gözenekli adsorbanlar üzerine adsorpsiyonla gazların depolanması ilginç bir yaklaşım olarak görünmektedir. Bu tür uygulamalarda temel alınan, adsorban malzemenin üzerine fiziksel adsorpsiyon işlemiyle gazın depolanmasıdır. Her ne kadar gaz molekülleriyle adsorban arasındaki etkileşim zayıf olsa da gazın depolanmasını arttıracak kadar yeterlidir. Bu nedenle birim adsorban başına gaz adsorpsiyonunu arttırmak için, adsorbanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve yoğunluğa sahip olması gerekir [319]. Yapılan çalışmalar sonucunda aktif karbon gibi gözenekli karbon malzemelerin sahip oldukları yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi nedeniyle CO_2 tutunması işlemleri için etkili bir çözüm olduğu belirlenmiştir [320,321].

Literatürde daha önce zift esaslı karbon köpükler üzerine gaz depolanmasına (CO_2 , H_2 , CH_4 gibi) ait yapılmış çalışmalar bulunmamaktadır. Bu nedenle, deneysel çalışmalar sonucunda biyo-ziftten elde edilen mikro ve mezo gözenek yapısına sahip karbon köpükler üzerine CO_2 depolanması çalışmaları yapılmış ve üretilen malzemelerin gaz depolanması uygulamalarında kullanılabilirlikleri araştırılmıştır. Şekil 10.32'de fındık kabuğu, çam ağacı ve meşe ağacı biyo-ziftlerinde üretilen karbon köpükler için elde edilen sonuçlar verilmiştir. Beklenildiği gibi mikro gözenek yapısına sahip meşe ağacı biyo-ziftinden üretilen karbon köpük en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşmış, onu sırasıyla çam ağacı ve fındık kabuğu biyo-ziftinden üretilen karbon köpükler izlemiştir. Genel olarak 8 mmHg basıncı ortamında en yüksek adsorpsiyon miktarları 0,20-0,85 mmol/g aralığında gerçekleşmiştir.



Şekil 10.32. Biyo-ziftten üretilen karbon köpüklerin CO₂ tutma kapasiteleri

Elde edilen sonuçların literatürle karşılaştırılması ise Çizelge 10.18’de verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere sonuçlar literatürde yer alan diğer gözenekli malzemelere oranla oldukça yüksektir. Ayrıca karşılaştırma amacıyla verilen malzemelerde en yüksek adsorpsiyon miktarına 30-55 bar basınç aralıklarında ulaşılmış, tez kapsamında ise sonuçlar en yüksek 0,01 bar basınçta elde edilmiştir. Bu durum aynı basınçlara çıkıldığında daha da yüksek sonuçların alınabileceğini göstermektedir. Deneysel sonuçlar, karbon köpüklerin gaz depolanması uygulamalarında başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir. Yapılan tez çalışmasıyla karbon köpükler için yeni bir uygulama alanı belirlenmiştir.

Çizelge 10.18. Deneysel sonuçların literatürle karşılaştırılması

Malzeme	CO ₂ ads. (mmol/g)	Basınç (bar)	Kaynak
Aktif karbon	24,0	30	[319]
	2,5	0,1	
Karbon monolit	7,0	30	[319]
	3,0	0,1	
Mezopor Polimer	3,7	1,0	[318]
	0,5	0,1	
Grafen esaslı aktif karbon	1,76	1,0	[320]
TC SBA-15	3,4	1,0	[322]
	0,4	0,1	
TC KIT-6	3,2	1,0	[323]
COF	5,2-27,0	55	
MOF	0,366	0,06	[324]
	1,27	1,0	
	33,5	32	[325]
	2,1	1,0	
Ç-CF	0,40	0,01	Tez çalışması
M-CF	0,85	0,01	Tez çalışması
FK-CF	0,20	0,01	Tez çalışması

10.8.5.Karbon köpük özelliklerinin literatürle karşılaştırılması

Elde edilen karbon köpüklerin literatürde daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 10.19’da verilmiştir. Çizelge incelendiğinde tez kapsamında elde edilen karbon köpüklerin özellikleri, fosil esaslı ziftlerden üretilen çalışmalarla benzer özellikler göstermektedir.

Çizelge 10.19. Karbon köpüklerin literatürle karşılaştırılması

Karbon köpük tipi	k (W/m.K)	Porozite (%)	Basma dayanımı (MPa)	Yığın yoğunluk (g/cm³)	Kaynak
Ultramet’s	0,085	-	0,763	0,042	[104]
ERG’s	-	-	0,48	-	[104]
Touchstone	0,40	-	20,70	0,50	[104]
MER	0,05	-	7,00	0,62	[104]
ORLN	0,30	-	3,50	0,65	[104]
WVU	-	-	18,70	0,31	[105]
ChSF	-	-	17,40	0,59	[105]
MPCF-1	-	89,90	-	0,32	[106]
MPCF-2	-	72,70	-	0,51	[106]
FK-CF-3	0,054	96,58	3,64	0,079	Tez çalışması
Ç-CF-3	0,050	97,34	0,73	0,051	Tez çalışması
M-CF-3	0,069	97,62	1,48	0,067	Tez çalışması

11. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında, fosil ziftlerden elde edilen karbon köpüğün biyokütle esaslı olarak üretilmesi araştırılmıştır. Biyokütlenin tercih edilmesinin nedeni, fosil kaynaklarla karşılaştırıldığında yenilenebilir olmasıdır. Aynı zamanda sülfür içermemesi ve bozunduğunda açığa çıkan CO₂ oranının düşük olması nedeniyle, çevre üzerine olan etkileri fosil kaynaklara göre yok denecek kadar azdır. Karbon köpük eldesinde başlangıç hammaddeleri karşılaştırıldığında biyokütlenin fosil kaynaklara göre daha kolay bulunması ve çok ucuz olması, hatta atık biyokütlelerin bile kullanılabilmesi üretim maliyetlerini oldukça düşürmektedir.

Kömürün pirolizinde genellikle en iyi katran verimi 550-600°C'in üzerinde elde edilmektedir. Ancak en iyi kömürün kullanıldığı çalışmalarda bile ulaşılan en yüksek verim % 10-15 aralığında gerçekleşmektedir. Fosil kaynaklara göre daha fazla oksijen içeriğine sahip biyokütlenin pirolizi sonucunda farklı özelliklere sahip katran elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda 300-700°C sıcaklık aralığında yapılan piroliz işlemi sonucunda her üç biyokütle için en uygun sıcaklık 400°C olarak saptanmış ve bu sıcaklıkta katran verimleri sırasıyla fındık kabuğunda %24,2, meşe ağacında %22,2 ve çam ağacında %25,4 olarak belirlenmiştir. Piroliz sıcaklıkları karşılaştırıldığında işlem sıcaklığı kömüre göre düşürülmüş ve yine bu sıcaklıkta elde edilen katran verimleri daha yüksek elde edilmiştir. Dolayısıyla fosil kaynaklara göre maliyet açısından avantaj sağlanmıştır.

Karbon köpük üretiminde ikinci aşama ise katrandan vakum distilasyonu ile zift üretmektir. Daha önce bahsedildiği gibi fosil kaynaklardan elde edilen katranın düşük oksijen içeriğinden dolayı vakum distilasyonu 450°C'in üzerindeki sıcaklıklarda ve 1 mbar'a kadar inilebilen basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Bu koşullarda elde edilen ziftlerin verimi %10-35 ve yumuşama noktası ise 110-130°C arasında değişmektedir. Bu nedenle elde edilen ziftin yumuşama noktasının artırılabilmesi için hava üfleme, çözücü ekstraksiyonu, vb. ek işlemler uygulanmaktadır. Biyokütle katranı ise sahip olduğu yüksek oksijen içeriği sayesinde daha düşük sıcaklıklarda

distillenebilmiştir. Tez kapsamında her üç biyokütleden üretilen biyo-ziftler için en uygun vakum sıcaklığı 200°C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta 700-100 mbar vakum basıncı ortamında biyo-zift üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda biyo-zift verimi %25-75 arasında gerçekleşmiştir. Yine bu koşullarda elde edilen biyo-ziftlerin yumuşama noktaları 80-200°C aralığında bulunmuştur. Ayrıca vakum distilasyonu süresinin arttırılmasıyla yumuşama noktalarının da arttığı saptanmıştır. Fosil ziftlerin yumuşama noktasını arttırabilmek için uygulanan ek işlemlere gerek olmadan biyo-ziftlerin yumuşama noktası, sadece vakum distilasyonu koşullarının değiştirilmesiyle sağlanabilmiştir. Biyo-zift üretimi çalışmaları sonucunda vakum sıcaklığı yarı yarıya düşürülmüştür. Vakum basıncı da fosil kaynaklara göre düşürülmüş ve zift üretiminde biyokütle katranının kullanımıyla maliyet oldukça azaltılmıştır.

Bir başka avantaj ise, üretilen biyo-ziftten karbon köpüğün yanı sıra karbon fiber ve aktif karbon üretilebilecek kapasiteye sahip bir yapının elde edilmesiyle biyo-zift esaslı farklı karbon malzemelerin üretimi için yeni araştırma alanlarının yaratılmış olmasıdır.

Üretilen biyo-ziftlerin özellikleri, literatürde yer alan diğer biyo-zift ve fosil kaynaklı ziftler ile karşılaştırıldığında benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Ayrıca fosil tabanlı ziftlerle karşılaştırıldığında biyo-ziftlerin yumuşama noktası değerlerinin vakum distilasyonu dışında (hava üfleme, çözücü ekstraksiyonu, vb.) herhangi bir işlem yapmadan arttırılabildiği belirlenmiştir.

Sürecin son aşaması ise ziftten yüksek sıcaklık ve basınç altında karbon köpüğün üretilmesidir. Fosil kaynaklardan üretilen ziftlerin düşük oksijen içeriğine sahip ve yüksek oranda ağır aromatik hidrokarbonlardan oluşan yapısı nedeniyle, karbon köpük üretiminde yüksek sıcaklığa (500-650°C) ve basınca (50-200 bar) ihtiyaç duyulmaktadır. Çünkü köpükleşmeyi sağlayacak uçucu gazlar yüksek sıcaklıklarda açığa çıkar ve bu sıcaklıkta oluşan gazların köpükleşme işlemi süresince yapıyı terk etmemelerini sağlamak, ancak çok yüksek basınçlara çıkıldığında mümkün olmaktadır. Dolayısıyla bu durum karbon köpük üretiminin de maliyetini arttırmaktadır. Biyo-ziftten karbon köpük üretimi sonucunda ise sıcaklık ve basınç düşürülerek yine fosil kaynaklara göre daha ekonomik koşullar sağlanmıştır. Köpükleşme basıncının düşürülmesiyle (5-15

bar) biyoziftten karbon köpük üretimi, genellikle 30-50 bar aralığında gerçekleşen köpükleşme işlemleri ile kıyaslandığında, literatürde yer alan fosil ziftlerden yapılan karbon köpüklerle benzer özelliklerin ve birçoğundan ise daha iyi sonuçların elde edildiği belirlenmiştir.

Karbonizasyon işleminin ardından üretilen karbon köpüklerin yalıtım malzemesi olarak kullanılabilirliklerini belirlemek amacıyla ısı iletkenlik katsayıları ölçülmüş ve sonuçlar ISO ve CEN tarafından belirlenen değerlere uygunluk göstermiştir. Genellikle yalıtım malzemesi olarak oldukça sık kullanılan cam yünü, taş yünü, poliüretan köpük ve cam köpüğü gibi malzemelerle kıyaslandığında tez kapsamında üretilen karbon köpüklerin yalıtım malzemesi olarak kullanılabilecek potansiyele sahip oldukları belirlenmiştir.

Ayrıca deneysel sonuçlar, karbon köpüklerin gaz depolanması uygulamalarında başarıyla kullanılabileceğini göstermektedir. Çalışmaların geliştirilerek daha yüksek basınçlarda CO₂'nin dışında H₂ ve CH₄ depolanmasının araştırılmasıyla biyo-zift esaslı karbon köpüğün gaz depolanması uygulamalarındaki etkinliği daha detaylı araştırılabilir.

Biyokütle katranından elde edilen biyo-zift, bu çalışmada karbon köpük üretimi konusunda yeni bir karbon kaynağı olarak literatüre kazandırılmıştır. Ayrıca karbon köpükler için yeni bir uygulama alanı belirlenmiştir. Genel olarak üretilen malzemelerin ekonomik, teknolojik ve ekolojik dengesi göz önüne alındığında biyokütle katranından üretilen biyo-zift ve karbon köpüğün verimli, düşük maliyetli, çevreye dost ve daha iyi özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Dai, L., *Carbon nanotechnology, Recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications*, Elsevier Science Ltd., Elsevier Press., The Netherlands, 2006.
- [2] Wang, C.Y. ve Inagaki, M., “Oxidation Resistance of Pitch Based Carbon Fibers During Heat Treatment in Carbon Dioxide”, *Proceedings of the International Symposium of Carbon*, Tokyo, Japan, 1998.
- [3] Menendez, R., Granda, M. ve Bermejo, J., Pitch Pyrolysis Chemistry, Mesophase Chemistry and Coking, Introduction to Carbon Technologies, pp. 461-484, Eds. Marsh., Heintz, E.A., and Rodriguez- Reinoso, F., Universaded de Alicante, Secretariade de Publicaciones. 1997.
- [4] Chung D. D. L., *Carbon Fiber Composites*, Elsevier Science Ltd., Butterworth-Heinemann Press, Massachusetts, USA, 1994.
- [5] Tsyntsarski B. ve ark., “Carbon foam derived from pitches modified with mineral acids by a low pressure foaming process”, *Carbon*, **48**, 3523-3530, 2010.
- [6] Nagel B., Pusz S., Trzebicka B., “Review: Tailoring the properties of macroporous carbon foams”, *J. Mater. Sci.*, **49**, 1-17, 2014.
- [7] Qiao ,W. M., Song, Y., Huda, M., Zhang X., Yoon, S.H., Mochida, I., Katou O., Hayashi H., Kawamoto K., “Development of carbon precursors from bamboo tar”, *Carbon* **43**, 3002-3039, 2005.
- [8] Aysu T. ve Durak H., “Catalytic pyrolysis of liquorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and character”, *J.Anal. Appl. Pyrol.*, **111**, 156-172, 2015.
- [9] Duman, G., Okutucu, C., Ucar, S., Stahl, R., Yanik, J. , “The slow and fast pyrolysis of cherry seed”, *Bioresour. Technol.*, **102**, 1869–1878, 2011.
- [10] Çepelioğullar Ö., *Farklı biyokütle-plastik atık karışımlarının termogravimetrik analiz yöntemi ile birlikte pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.

- [11] Shi, D., Guo, Z., Bedford, N., *Nanomaterials and devices*, Elsevier Science, Tsinghua University Press., China., 2014.
- [12] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., *Science of Carbon Materials*, Alicante : Universty of Alicante, Guanteng, Spain. 2000.
- [13] Marsh, H., *Carbon materials: an overview of carbon artifacts*, Introduction to Carbon Technologies, pp.1-34, Eds. Marsh, H., Heintz, E.A., and Rodriguez-Reinoso, F., Universaded de Alicante, Secretariade de Publicaciones. 1997.
- [14] Ebbesen, T.W., *Carbon nanotubes: Preperation and properties*, CRC Press, 1997.
- [15] Baran, D., *Avgamasya asfaltitinden karbon köpük üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [16] Işıksal E., *Stabilizasyon aşaması olmadan karbon köpük üretimi ve proses parametrelerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [17] Sertakar A.G., *Demineralize asfaltitten karbon köpük üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [18] Savage, G., *Carbon-Carbon Composites*, Chapman & Hall, London, Great Britanian, 1993.
- [19] Gül, A., *Karbon nanofiber ilave edilmiş mezofaz zift bazlı karbon köpüğün hazırlanması ve karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2012.
- [20] Levin, I. ve Hesshaimer, V., “Radiocarbon - a unique tracer of global carbon cycle Dynamics”, *Radiocarbon* **42**, 69-80, 2000.
- [21] Burchell, T. D., “Carbon materials for advanced technologies”, Elsevier Science, Pergamon Press, The Netherlands, 1999.
- [22] Karagöz A., *Grafit katkılı kurşun kalemlerin dozimetrik özelliklerinin ve lüminesans hassasiyetlerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011.
- [23] Inagaki, M., *New carbons: Control of structure and functions*, Elsevier, Tokyo, Japan. 2000.

- [24] Bhushan, B., Handbook of nanotechnology, Springer, Newyork., USA, 2004.
- [25] Marsh H. ve Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier Science Ltd., Great Britanian, 2006.
- [26] Anonim, *Allotropes of Carbon*, 2015.
<https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/boundless-chemistry-textbook/nonmetallic-elements-21/carbon-150/allotropes-of-carbon-582-3569/>
- [27] Anonim, *Carbon Structures*, 2015.
<http://www.arch.mcgill.ca/prof/sijpkcs/arch374/winter2002/psbmonro/>
- [28] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley and Sons, 1999.
- [29] Bozkaya, Y., *Karbon nanotüp sentezinde kullanılmak üzere Fe-katkılı Al_2O_3 seramik tozlarının ve altlıkların üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.
- [30] Loos, M., *Carbon nanotube reinforced composites*, Elsevier Science Ltd., William Andrew Press., USA, 2015.
- [31] Efe, S., *Bor nitrid ve bor karbür katkı malzemelerinin mezofaz zift bazlı karbon köpüğün özelliklerine etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [32] Edwards, I. A. S., Marsh, H., Menendez, R., *Introduction to carbon science*, Elsevier Science Ltd., Butterworths, London, Great Britanian 1989.
- [33] Pierson, H. O., *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993.
- [34] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. ve Smalley, R.E., C-60 - Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 162-163, 1985.
- [35] Hermanson, G. T., Bioconjugate Techniques, Chapter 15–Buckyballs, Fullerenes, and Carbon Nanotubes, Elsevier Science Ltd. Academic Press, USA, 627-628, 2008.
- [36] Belin, T. ve Epron, F., “Characterization methods of carbon nanotubes: A review”, *Mater. Sci. Eng. B.-Adv.*, **119**, 105–118, 2005.

- [37] Dai L., Carbon Nanotechnology, Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications, Elsevier Science Ltd., Elsevier Press., The Netherlands, 2006, 155-156.
- [38] Dresselhaus, M. S. ve diğ., *Science of fullerenes and nanotubes*, Academic Press, Boston, USA, 1996.
- [39] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- [40] Kır, S., *Yüksek saflıkta karbon nanotüplerin büyütülmesi ve elektriksel karakterizasyonu*, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2009.
- [41] Harris, P. J. F., *Carbon nanotubes and related structures, New materials for the twenty-first century*, Cambridge University Press, Cambridge-Great Britanian, 1999.
- [42] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London. Great Britanian, 1998.
- [43] Zhang, K., Stocks, G. M., Zhong, J., “Melting and premelting of carbon nanotubes”, *Nanotechnology*, **18**, 1-5, 2007.
- [44] Franklin, R. E., “Homogeneous and heterogeneous graphitization of carbon”, *Nature*, **177**, 239, 1956.
- [45] Mochida, I., Yoon, S. H., Qiao W., “Catalyst in synthesis of carbon and carbon precursors”, *J. Brazil.Chem. Soc.*, **17**, 1059-1073, 2006.
- [46] Franklin R.E., Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, *Proceedings of the Royal Society of London A*, 209, 196-218, 1951.
- [47] Harris P.J.F., Rosalind Franklin’s work on coal, carbon, and graphite, *Interdisciplinary Science Reviews* 26, 204-210, 2001.
- [48] Marsh, H. ve Griffiths, J. A., “High resolution electron microscopy study of graphitization of graphitizable carbons”, *Extended Abstracts, International Symposium*, Toyohashi, Japan, 1982.

- [49] Fan, Z. ve Watkinson, A. P., “Kinetics and Structural Evolution during aging of coker vapour deposits”, *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning VIII*, Schlading, Austria, 76-85, 2009.
- [50] Inagaki, M., *Handbook of advanced ceramics*, Part 2: Advanced Carbons, 2nd Edt., Elsevier Science Ltd., Academic Press, USA, syf 25-60, 2013.
- [51] Yoshimura, S., Chang, R. P. H, Supercarbon; Synthesis, properties and applications, Springer, 1998.
- [52] Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M., Konno, H., *Advanced materials science and engineering of carbon*, Elsevier Science Ltd., Butterworth-Heinemann Press, Massachusetts, USA, 2013.
- [53] Hu, B., Wang, K., Wu, L., Yu, S. H., Antonietti, M., Titirici, M. M., “Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass”, *Adv.Mater.*, **22 (7)**, 813–828, 2010.
- [54] Aksak, M., *Growth and characterization of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition method*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2008.
- [55] Lee, J., Kim, J., Hyeon, T., “Recent progress in the synthesis of porous carbon materials”, *Adv.Mater.*, **18 (16)**, 2073–2094, 2006.
- [56] Kılıç, M., *Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [57] Ekici, H. S., *Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2007.
- [58] Anonim, *Activated Carbon*, 2015.
http://www.activatedcarbonindia.com/activated_carbon.htm
- [59] Anonim, *Activated Carbon Fibers in Environmental Applications*, 2015.
<http://www.iitk.ac.in/infocell/iitk/newhtml/storyoftheweek52.htm>

- [60] Varol Apaydın, E., *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi*, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [61] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed: Gerhartz, W., VCH, Almanya, **A5**, 124-140, 1986.
- [62] Encyclopedia of Chemical Technology, (Ed: Grayson, M), **4**, 561-569, John Wiley&Sons, Great Britanian , 1978.
- [63] Çiçek, İ., *Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.
- [64] Ioannidou, O., ve Zabaniotou, A., “Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **11**, 1966-2005, 2007.
- [65] Yaman, N., Öktem, T., Seventekin, N., “Karbon liflerinin üretimi”, *Tekstil ve Konfeksiyon*, **3**, 164-173, 2006.
- [66] Bauccio, M., *ASM Engineered Materials Reference Book*, Second Edition, 67 – 98, 1987.
- [67] Bingöl, Y. C., *Karbon-fiber takviyeli polimer matriksli kompozit bisiklet kadrosu üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [68] Dokur, M. M., *Karbon fiber esaslı polimerik matrisli kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [69] Akgün, H., *Poliüretan-Karbon Fiber Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2008.
- [70] Anonim, 2015.
http://www.adherent-tech.com/recycling_technologies
- [71] Anonim, 2015.
http://web.mit.edu/3.082/www/team2_f01/chemistry.html
- [72] Anonim, 2015.
<http://www.carbonfiber.gr.jp/english/material/what.html>

- [73] Morgan, P., *Carbon fiber and their composites*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [74] Chung, D. D. L., *Carbon fiber composites*, Elsevier Science Ltd., Butterworth-Heinemann Press, Massachusetts, USA, 1994.
- [75] Mutluay, İ., *Sürekli karbon nanotüp üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [76] Arslanoğlu, N., *Karbon nanotüplerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [77] Scarselli, M., Castrucci, P., De Crescenzi, M., “Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes”, *J. Phys. Condens.Mat.*, **24**, 1-36, 2002.
- [78] Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. Heer, W.A. “Carbon nanotubes-the route toward applications”, *Science*, **297**,787-792., 2002.
- [79] Kocabaş, S., *Karbon nanotüpler üzerine hidrojen adsorpsiyonunun incelenmesi*, Doktora Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2006.
- [80] Endo, M., Iijima, S., Dresselhaus, M. S., *Carbon nanotubes*, Elsevier Science Ltd., Pergamon, Antony Rowe Ltd. Press, Eastbourne, Great Britanian, 2005.
- [81] Geim, A. K. ve Novoselov, K., S., “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, **6**, 183-191, 2007.
- [82] Anonim, 2015.
<http://www.amerikaninsesi.com/content/grafin-adli-madde-hayatimizi-degistirebilir/1873095.html>
- [83] Uygur, P. G., Yardım, M. F., Ekinci, E., “Liquid-phase exfoliation of graphite to obtain graphene-like sheets”, *Book of Abstracts of 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries*, 141, 2010.
- [84] Öztürk, D. H., *Grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen ve metal-grafen kompozit sentezi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2014.

- [85] Zhu, Y. ve ark., “Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applicatons”, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010.
- [86] Alpayım, A. B., *Grafın bazlı süperkapasitörlerin modellenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2014.
- [87] Stankovich, S., ve ark., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon*, **45**, 1558-1565, 2007.
- [88] Uygur P.G., *Grafen benzeri tabaka eldesi için sıvı fazda grafit ayrıştırması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [89] Develi, Z. R., *Grafen ve grafitin kontrollü oksitlenmesi ile grafen/grafen oksit hibrit yapıların eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [90] Anonim, 2010 R&D 100 Award Winners, 2015.
<http://www.rdmag.com/articles/2010/07/2010-r-d-100-award-winners>
- [91] Droege, M.W., *Low density open cell organic foams, low density open cell carbon foams, and methods for preparing same*, A.B.D. Patent No: 5945084, 1999.
- [92] Ford, W. D., *Methods of making cellular refractory thermal insulating material*. A.B.D. Patent No: 3,121,050. 1964.
- [93] Anghelescu, M. S., *Karbon köpüğün termal ve mekaniksel analizi*, Doktora Tezi, Russ Mühendislik ve Teknoloji Koleji, Makine Mühendisliği Bölümü, 2009.
- [94] Googin, J.M, Napier, J. M., Scrivner, M. E., *Method for manufacturing foam carbon products*, A.B.D. Patent No: 3345440, 1967.
- [95] Raley, Jr., Charles, F. ve Asher, D. R., *Process for preparing macroporous open-cell carbon foam from normally crystalline vinylidene chloride polymer*, A.B.D. Patent No: 3960770, 1976.
- [96] Bonzom, A., Crepaux, A. P., Moutard, A. E. J., *Process for preparing pitch foams and products so produced*, A.B.D. Patent No: 4276246, 1981.

- [97] Hopper, R. W. ve Pekala, R. W., *Low density microcellular carbon or catalytically impregnated carbon foams and process for their preparation*, A.B.D. Patent No: 4756898 dated 12.7.1988, 1988.
- [98] Brow, M., Watts, R., Alam, M.K., Koch, R., Lafdi, K. “Characterization requirements for aerospace thermal management applications”. *Proceedings of SAMPE 2003*, Dayton, Ohio, USA, 2003.
- [99] Klett, J. W., “High thermal conductivity, mesophase pitch-derived carbon foam”, *Proceedings of the 43rd International SAMPE Symposium, Part 1 (of 2)*, Anaheim, California, USA, 1998
- [100] Klett J.W., “*Process for making carbon foam*”, A.B.D. Patent No: 6,033,506., 2000.
- [101] Klett, J. W., Hardy, R., Romine, E., Walls, C., Burchell, T, “High-thermal-conductivity mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties”, *Carbon*, **38**, 953, 2000.
- [102] Kırca, M., *Rastgele ağ yapılı nano malzemelerin mekaniği*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [103] Ekşilioğlu, A., Gencay, N., Yardım, M. F., Ekinci, E., “Mesophase AR pitch derived carbon foam: Effect of temperature, pressure and pressure release time”, *J.Mater.Sci.*, **41**, 2743-2748, 2006.
- [104] Gallego, N. C. ve Klett, J.,W., “Carbon foams for thermal management”, *Carbon*, **41**, 1461-1466, 2003.
- [105] Tsyntsarski, B. ve ark., “Porosity development during steam activation of carbon foams from chemically modified pitch”, *Micropor. Mesopor.Mater.*, **154**, 56-61, 2012.
- [106] Wang, M. X., Wang, C.Y., Li, T. Q., Hu, Z .J, “Preparation of mesophase-pitch-based carbon foams at low pressures”, *Carbon*, **46**, 84-91, 2008.
- [107] Sipahi, M., *İletken polimer kaplamanın karbon köpüğün elektriksel ve yapısal özellikleri üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi ,Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [108] Anonim, *Carbon foam well suited to thermal management*, 2015.
<http://www.wpafb.af.mil/news/story.asp?id=123252284>

- [109] Murdie, N., Parker, C.A., Pigford, J.F., Narasimhan, D., Dillon, F., *Carbon-carbon composite material made from densified carbon foam*, A.B.D. Patent No: 6323160, 2001.
- [110] Klett, J. W., *Pitch-based carbon foam and composites*, A.B.D. Patent No: 6656443, 2003.
- [111] Klett, J. W., Burchell, T. D., Choudhury, A., *Pitch-based carbon foam and composites and used thereof*, A.B.D. Patent No: 2399719, 2008.
- [112] Kalback, W. M., Romine, E., Bouratt, X. M., *Solvated mesophase pitches*, A.B.D. Patent No: 5259947, 1993.
- [113] Prasad, K. R., Munichandraiah, N., "Electrocatalytic efficiency of polyaniline by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy studies", *Synthetic Met.*, **126**, 61-68, 2002.
- [114] Simandl, R. F., Brown, J. D., *Microcellular carbon foam and method*, A.B.D. Patent No: 5300272, 1994.
- [115] Kanno, K., Tsuruya, H., Fujiura, R., Koshikawa, T., Watanabe, F., *Carbon foam, graphite foam and production processes of these*, A.B.D. Patent No: 6689336, 2004.
- [116] Tan, S.C., *Microcellular carbon foams and microcellular C/C composites fabricated therefrom*, A.B.D. Patent No: 6339031, 2002.
- [117] Murdie M., Parker C. A., Pigford J. F., Narasimhan D.; Dillon F., *Process of stabilizing a carbonaceous pitch-based foam*, A.B.D. Patent No: 6342171, 2002.
- [118] Edwards, I. A. S., Mechanism of formation of isotropic and anisotropic carbons, *Introduction to Carbon Science*, pp.1-36, Ed. Marsh, H., Butterworths, London, Great Britain, 1989.
- [119] Mochida, I., Korai, Y., Ku, C., Watanabe F., Sakai, Y., Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch", *Carbon*, **38**, 305-328, 2000.
- [120] Rogers D.K., Plucinski, J. W., *Blended pitch/coal based carbon foams*, A.B.D. Patent No: 6656239, 2003.
- [121] Rogers, D. K., *Cellular coal products and processes*, A.B.D. Patent No: 6814765, 2004.

- [122] Rogers, D. K., *Petroleum pitch-based carbon foam*, A.B.D. Patent No: 6833012, 2004.
- [123] Vinton, C. S., Franklin, C. H., *Method for the preparation of vitreous carbon foams*, A.B.D. Patent No: 4022875, 1977.
- [124] Inagaki M. ve ark., “Carbon foams prepared from polyimide using urethane foam template”, *Carbon*, **42**, 497- 502, 2004.
- [125] Chong,C. and Eliot, B., 2006. Carbon foam derived from various precursors, Department of Chemical Engineering, West Virginia University.
- [126] Kearns K.M., *Pitch foams products*, A.B.D. Patent No: 5961814, 1999.
- [127] Murdie, N., Parker, C. A., Pigford, J. F., Narasimhan, D., Dillon, F., *Process of making carbon-carbon composite material made from densified carbon foam*, A.B.D. Patent No: 6077464 2000.
- [128] Chen, W., Wen, T., Teng, H., “Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor”, *Electrochim. Acta* , **48**, 641-649, 2003.
- [129] Murdie et al., 1993. Carbon-Carbon Matrix Materials, Carbon-Carbon Materials and Composites, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 105-167.
- [130] Stiller, A. H., Stansberry, P. G., Zondlo, J. W., *Method of making a carbon foam material and resultant product*, A.B.D. Patent No: 6346226 2002.
- [131] Calvo, M., García, R., Arenillas, A., Suárez, I, Moinelo, S., “Carbon foams from coals. A preliminary study”, *Fuel*, **84**, 2184-2189, 2005.
- [132] Baran, D., Yardım, M. F., Atakül, H., Ekinci, E., “Synthesis of carbon foam with high compressive strength from an asphaltene pitch”, *New Carbon Mater.*, **28**, 127-133, 2013.
- [133] Ekşilioğlu, A., *Sıcaklık, çözücü ve ek karbon malzemelerin mezofaz zift bazlı karbon köpüğünün özelliklerine etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
- [134] Chen, C., ve ark. “Carbon foam derived from various precursors”, *Carbon*, **44**, 1535-1543, 2006.

- [135] Calvo, M., Garcia, R., Arenillas, A., Suarez, I., Moileno, S. R., “Carbon foams from coals. A preliminary study”, *Fuel*, **84**, 2184-2189, 2005.
- [136] Zhen-Hua, M., Min, C., Shu, Z., Xiu-Dan, W., Yong-Gang, W., “Effect of precursor on the pore structure of carbon foams”, *New Carbon Mater.*, **22**, 75-79, 2007.
- [137] Xuefei, Z., Shiquan, L., Hongzhao, L., Lijuan, G., “Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resin”, *J. Env. Sci.*, 121-123, 2009.
- [138] Wang, X., Zhong, J., Wang, Y., Yu, M., Wang, Y., “The study on the formation of graphitic foam”, *Mater.Let.*, **61**, 741–746, 2007.
- [139] Li S. ve ark., “Formation mechanism of carbon foams derived from mesophase pitch”, *Carbon*, **49**, 618-624, 2011.
- [140] Klett J., ORNL High Conductivity Graphitic Foams, Oak Ridge Ulusal Laboratuari, Tennessee 2003.
- [141] Wang R., Li W., Liu S., “A porous carbon foam prepared from liquefied birch sawdust”, *J.Mater. Sci.*, **47**, 1977-1984, 2012.
- [142] Somiya, S., *Handbook of advanced ceramics materials, applications, processing, and properties*, Second Edition, Elsevier, 2013.
- [143] Çengel, Y. A., Boles, M. A., *Mühendislik yaklaşımıyla termodinamik*, McGraw Hill, 2. Baskı, 1996.
- [144] Turgut, G, Eksilioglu, A, Gencay, N, Gonen, E, Hekim, N., Yardim, M. F., Sakiz, D., Ekinci, E., “Pore structure engineering for carbon foams as possible bone implant material”, *J Biomed Mater Res A*. **85**, 588-96, 2008.
- [145] Maurer, E. I., *Surface modification of carbon structures for biological applications*, Yüksek Lisans Tezi, Wright State University, 2010.
- [146] Sevük, Z., *Deneysel kemik defektlerinde uygulanan karbon köpük ve 810 nm laser’in iyileşme üzerine olan etkilerinin histopatolojik olarak incelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [147] Anonim ,*Carbon Foam Tooling for Aerospace Composites* , 2015.
<http://www.graftech.com/getdoc/b9edd118-f900-4408-8e2c-7a6152ac922a/SAMPE-Article-on-Carbon-Foam.aspx>

- [148] Anonim, *Touchstone-CFoam*, 2015.
<http://www.cfoam.com>
- [149] Bowen, D. A., Lau, F., Zabransky, R., Remick R., Slimane, R., Doong S., Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Gasification of Biomass, Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies, FY 2003 Progress Report, USA, 1-4, 2003.
- [150] Maricle, D.L. ve Nagle D.C., *Carbon foam fuel cell components*, A.B.D. Patent No: 4125676, 1978.
- [151] Diefendorf, R.J., Pitch Precursor Carbon Fibers-Comprehensive Composite Materials, Volume 1: Fiber Reinforcements and General Theory of Composites, 2003.
- [152] Figueiredo, J. L., Bernardo, C., Baker, R. T. K., Hüttinger, K. J., *Carbon Fiber Filaments and Composites*, Springer, 1990.
- [153] Riggs, D. M., Shford, A. J., Lewis, R. W., Graphite fibers and composites, Handbook of Composites, Van nostrand Reinhold Co., New York, USA, 1982.
- [154] Almugherhy, A. A., *Preperation and characterization of Göynük oil shale derived pitch precursors for production of carbon mataterials*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.
- [155] Zender, M., “On the composition of pitches”, *Fuel*, **66**, 1527-1531, 1987.
- [156] El-Akrami, H. A., *Preparation and characterization of avgamasya asphaltite and Raman-Dinçer crude oil derived pitches for production of stabilized fiber*, Doktora Tezi , İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.
- [157] Gül, A., *Mesophase pitch derived graphitic carbon foam*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [158] Greinke, R.A. ve Singer, L.S. “Constitution of coexisting phases in mesophase pitch during heat treatment: Mechanism of mesophase formation”, *Carbon*, **26**, 665-670, 1988.
- [159] Okyay, F., *Petrol ziftlerinin pirolizinde oluşan karbon yapıların gelişimi*, Yüksek Lisans Tezi, Sabancı Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.

- [160] Mittal, V., *High performance polymers and engineering plastics*, John Wiley & Sons, 2011.
- [161] Hearle, J. W.S., *High performance fibers*, Woodhead Publishing, 2001.
- [162] Anonim, 2015
<http://www.chemistryland.com/CHM107/Written.html>
- [163] Brooks, J. D. ve Taylor, G. H., “The formation of graphitizing carbons from the liquid phase”, *Carbon*, **3**, 185-193. 1965.
- [164] Araujo, R. C. S., Pasa, V. M. D, Melo, B. N., “Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams”, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1420-1428, 2005.
- [165] Carazza, F., Rezende, M. E. A., Pasa, V. M. D., Lessa, A., Fractionation of wood tar, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, 1465-1474, 1993.
- [166] Pimenta, A. S., Vital, B. R., Bayona, J. M., Alzaga, R., “Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of *Eucalyptus grandis* by supercritical fluid extraction and GC/MS determination”, *Fuel*, **77 (11)**, 1133-1139, 1998.
- [167] Prauchner, M. J., Pasa, V. M. D., Otani, S., Otani, C., “Biopitch-based general purpose carbon fibers: Processing and properties”, *Carbon*, **43**, 591-597, 2005.
- [168] Pasa, V. M. D., Carazza, F., Otani, C., *Wood tar pitch: Analysis and Conceptual Model of Its Structure, Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Springer, 1997.
- [169] *Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*, Woodhead Publishing, 2009.
- [170] Lima, L. R. P. D. ve Rey A. D., “Linear viscoelasticity of textured carbonaceous mesophases”, *J. Brazil. Chem. Soc*, **17**, 1109-1116, 2006.
- [171] Bridgwater, A.V. ve Bridge, S. A., “*A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*”, A.V. Bridgwater ve G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92, 1991.

- [172] Probstein, R. F. ve Hicks, R. E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, New York, USA, 1983.
- [173] Şahin, H.T., *Lignoselülozik maddelerin asit hidrolizi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta, 50-53.
- [174] Benk, A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A., “Bitki atıklarının katı yakıt olarak değerlendirilmesi”, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB Yayınları, Kayseri, 259-265, 2003.
- [175] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, *Bioresouce Tech.*, **83**,37-46, 2002.
- [176] Uzun, B. B., *Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [177] Mohan, D., Pittman, J., Charles, U., Steele, P. H. “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review”, *Energ Fuel*, **20**, 848–889, 2006.
- [178] Kanmaz, G., *Biyokütlenin katalitik pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [179] Klass, D. L., *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, USA,1998.
- [180] Mutlu, Ü., *Farklı biyokütlelerin pirolizi ve ürünlerin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2012.
- [181] Anonim,2015.
<http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/cellulose-bacterienne-pure.htm>
- [182] Anonim,2015.
<http://pixgood.com/hemicellulose-composition.html>
- [183] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K, Vassileva, G., Morgan, T., “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass”, *Fuel*, **94**, 1-33, 2012.

- [184] Üner, B., “Kraft hamurundan kalıntı ligninin izole edilmesi ve yapısı,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **2**, 83-100, 2003.
- [185] Anonim, 2015.
<http://www.responsiblebusiness.eu/download/2588761/cellulose+fertig.jpg>
- [186] Kirk, O., *Encyclopedia of Chemical Tech.*, 3rd Eds., John Wiley and Sons Inc., New York, **11**, 336, 1980.
- [187] Güneş, G. ve Gürboy, B., Türkiye’de biyomedikal yayınlarda asitsiz kağıt kullanımı ve karşılaştırılması, 2006.
http://www.ku.edu.tr/files/library/activities/Biyomedikal_Yayinlarda_Gusun.ppt
- [188] Sahin, T., “Agal malzemenin termal bozunma ürünleri,” *Orman Mühendisliği Dergisi*, **42**, Orman Mühendisleri Odası Yayın Organı, Ankara, 2005.
- [189] Türe, E., “Elektrik enerjisi depolamanın önemi ve yeni gelişmeler”, *Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi*, Ankara, 269-277, 2000.
- [190] Anonim, 2015.
http://www.ibwf.de/images/env&enz_lignin.jpg
- [191] Vigouroux, R. Z., *"Pyrolysis of biomass"*, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Kungl Tekniska Hogskolan, **144**, 1104-3466, Stockholm, 2001.
- [192] Akan, G., *Biyokütleden basınçlı piroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin cevap yüzey metodu kullanılarak optimizasyonu ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2013.
- [193] Acaroğlu, M., Alternatif enerji kaynakları, *Biyokütle Enerjisi*, 74-107, 2003.
- [194] Anonim, *"Biyokütle Enerjisi"*, Youth For Habitat- Türkiye, 2006.
- [195] Ültanır, Ö. M., “Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları”, *Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri* No:1, 549-563, İzmir, 1994.

- [196] Sarioğlu, N., *Mısır saplarının hızlı ve katalitik pirolizi ile ürünlerinin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [197] Tophancioğlu, S. Ö., *Tarımsal atıklardan hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesinde piroliz parametrelerinin etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir 2009.
- [198] Hajaligol, M., J. Howard, J. Longwell and A. Peters, “Product composition and kinetics of rapid pyrolysis of cellulose”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 457-465, 1982.
- [199] Funazukuri, T., R. Hudgins and P. Silveston, “Product distribution in pyrolysis of cellulose in microfluidized bed”. *J. Anal. Pyrolysis*, **9**, 139-158, 1986.
- [200] Scott, D. S, J. Pisorz, M. A. Bergougnou, R. Graham ve Overend, R .P., “The role of temperature in fast pyrolysis of cellulose and wood”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 8-11, 1988.
- [201] Sadaka, S., “Pyrolysis”, Associate Scientist, Center for Sustainable Enviromental Technologies, Iowa State University, Nevada, 2013.
<http://bioweb.sungrant.org/NR/rdonlyres/57BCB4D0-1F59-4BC3-A4DD-4B72E9A3DA30/0/Pyrolysis.pdf>
- [202] Bridgwater, A.V., “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chem. Eng. J.*, **87**, 102, 2003.
- [203] Dr.Samy Sadaka, P.E., Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustinable Enviroment Technologies, Iowa State Universty, Nevada, 2009.
<http://bioweb.sungrant.org>
- [204] Gopakumar, S., T. (2012), Bio-oil production through fast pyrolysis and upgrading to “green” transportation fuels, Doktora Tezi, Auburn University, Auburn, Alabama.
- [205] Soltes, E. ve Elder, T., *Pyrolysis in organic chemicals from biomass*, Goldstein IS. (ed.) CRC Press, Florida, USA, 1981.
- [206] Rahman, A. N. E., Akmal, M. A. ve Prasad, K. B. S., “Pyrolysis of solid wastes”, *J.Sci. Ind. Res.*, **60**, 52-59, 2001.

- [207] Zhu, X. ve Lu, Q. “Production of chemicals from selective fast pyrolysis of biomass”, *Biomass* (Ed: Momba, M. Ve Bux, F.), 202, Croatia, 2010.
- [208] Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M., R. ve Ray, A., “Modeling of pyrolysis in wood: A Review”, Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, New Delhi-110016, India., 2013.
- [209] Apaydın E., *Çeltik sapından yapay yakıt üretiminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2002.
- [210] Gonzales, J. F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C. M., Ganan, J., Encinar, J. M., Sabio, E. ve Rubiales, J., “Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3003-3012, 2005.
- [211] Carrott, S. P. J. M. ve Carrott M. M. L. R., “Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review”, *Bioresource Technol.*, **98**, 2301-2312, 2007.
- [212] Nowakowski, D.J., Bridgwater, A.V., Elliott, D.C., Meier, D., de Wild, P., “Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **88**, 53-72, 2010.
- [213] Effendi A., Gerhauser H., Bridgwater A.V., “Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review”, *Renew. Sust. Energ.Rev.*, **12**, 2092-2116, 2008.
- [214] Thevenot, M., Dignac M.,F., Rumpel, C., “Fate of lignins in soils: A review”, *Soil Biol. Biochem.*, **42**, 1200-1211, 2010.
- [215] Belgacem, M. N. ve Gandini, A., *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevir Science Ltd., Great Britain, 2008.
- [216] Novaes, E., Kirst, M., Chiang, V., Winter-Sederoff, H., Sederoff, R., “Lignin and Biomass: A negative correlation for wood formation and lignin content in trees” *Plant Physiol.*, **154**, 555-561, 2010.
- [217] Anonim, Orman Genel Müdürlüğü, Geçmişten Bugüne Ulusal Orman Alanımızın Durumu, 2015.
<http://www.ogm.gov.tr/Sayfalar/Ormanlarimiz/TurkiyeOrmanVarligi.asp>
- [218] Anonim, Orman İdaresi ve Planlama Dairesi Başkanlığı, Türkiye Orman Varlığı, 2015

- <http://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/Yayinlar/T%C3%BCrkiye%20Orman%20Varl%C4%B1%C4%9F%C4%B1.pdf>
- [219] Anonim, 2015.
<http://bitkirehberi.net/cam-agaci-pinus/>
- [220] Sarıbaş, M., ve Ekici, B., “Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) Batı Karadeniz Bölgesi’ndeki doğal yayılışına katkı”, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, **6(6)**, 127-135, 2004.
- [221] Öktem, E., *Kızılçam*, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Muhtelif yayınlar serisi:52, 178, 1987.
- [222] Anonim, 2015.
<http://www.cicekcimmyflorist.com/2013/03/20/mese-agaci-quercus-l/>
- [223] Anonim, 2015.
<http://www.agaclar.net/forum/mese/347.htm>
- [224] Anonim, 2015.
<http://www.agaclar.org/agac.asp?id=290>
- [225] Anonim, *Tarımsal ekonomi araştırma enstitüsü*, 2003.
<http://www.tepge.gov.tr/Dosyalar/Yayinlar/02b0694741a54a6dae30c8dcf1536619.pdf>
- [226] Anonim, *Türkiye’nin meyve üretim yöreleri*, 2015.
<http://web.firat.edu.tr/sosyalbil/dergi/arsiv/cilt13/sayi2/023-054.pdf>
- [227] Anonim, *Orman Genel Müdürlüğü, Badem Eylem Planı 2013-2017.*, 2015.
<http://www.ogm.gov.tr/ekutuphane/Yayinlar/Badem%20Eylem%20Plan%C4%B1.pdf>
- [228] Anonim, *2013 Almond Almanac*, 2015.
http://www.almonds.com/sites/default/files/content/attachments/2013_almanac.pdf
- [229] Anonim, *Türkiye İhracat portalı, Badem üretimi, ihracatı, tüketimi ve fiyatları*, 2014.
[http://www.ihracatturk.com/badem-uretimiihracatituketimi-ve-fiyatlari.html\(2014\)](http://www.ihracatturk.com/badem-uretimiihracatituketimi-ve-fiyatlari.html(2014))
- [230] Anonim, *Badem kabuğu*, 2015.
<http://karaelmaskomur.com/badem-kabugu>

- [231] Anonim, 2015
<http://www.piskinfidancilik.com.tr/hs/sayfa3.php?mainID=1>
- [232] Zhang, T., Walawender, W. P., Fan, L. T., Fan, M., Daugaard, D., ve Brown, R.C., "Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation", *Chem. Eng. J.*, **105**, 53-59, 2004.
- [233] Şimşek Yılmaz, M., *Kimyasal aktivasyonla iki farklı biyokütleden elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi*", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [234] Anonim, 2015
<http://www.gursoy.com.tr/content/view/287/247/lang,tr/>
- [235] Anonim, *Toprak Mahsülleri Oisi Genel Müdürlüğü, 2013 yılı fındık sektör raporu*, 2015.
<http://www.tmo.gov.tr/Upload/Document/raporlar/2013findiksektorraporu.pdf>
- [236] Balolu, E.S., *Aktifletirilmemi Fındık (Corylus Avellena) Kabuklarının Krom yonlarının Arıtımında Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Trabzon. 2002.
- [237] Şencan, S., *Düşük maliyetli adsorbentlerle nikel iyonu giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaeli, 2001.
- [238] Diebold, J. P., Chum, H. L., Evans, R. J., Milne, T. A., Reed, T. B., ve Scahill, J. W., *In Energy from Biomass and Wastes X*, Ed. Klass, D.L. Institute of Gas Technology, Chicago., USA, 1987.
- [239] Doğru, M., Howarth, C.R., Akay, G., Keskinler, B. ve Malik, A.A., "Gasification of hazelnut shells in a down draft gasifier", *Energy*, **27**, 415-427, 2002.
- [240] Argun, M.E., *Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya. 2007.
- [241] Anonim, 2015.
<http://hrast.sumfak.hr/~dendrolo2/atlas/089.htm>
- [242] Anonim, 2015.

<http://www.winterwoods.com/cones2.htm>

- [243] Tanrıverdi, H., “Karaçam (*pinus nigra* arnold.) ve kızılçam (*pinus brutia* ten.) odunundaki polisakkarit karakterizasyonu ve miktarı ile lignin miktarı üzerine kromatografik ve spektrofotometrik araştırmalar”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2004.
- [244] Anonim, 2015.
<http://www.cicekcimmyflorist.com/2013/03/18/karacam-pinus-nigra/#ixzz3PSEMrnmC>
- [245] Anonim, 2015.
<http://www.agaclar.org/agac.asp?id=259>
- [246] Anonim, 2015.
<http://kanatlibirligi.com/makale/altlik-nasil-olmali-kaba-talastan-altlik>
- [247] Ateş, F., *Euphorbia rigida'nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi*”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2001.
- [248] Anonim, Euphorbia, 2008
[http://www.bibilgi.com/S%C3%9CTLE%C4%9EEN-\(Euphorbia\)](http://www.bibilgi.com/S%C3%9CTLE%C4%9EEN-(Euphorbia))
- [249] Erülken Y., *Euphorbia rigida'dan aktif karbon eldesi ve mikro gözenekli yapının oluşumunda aktivasyon yönteminin etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2011.
- [250] Anonim, *Euphorbia Rigida*, 2015.
<http://www.cambridge2000.com/gallery/html/P2274677.html>
- [251] Apak, E., Yardım M. F., Ekinci, E., “Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Göynük oil shale: vacuum distillation and hexane extraction”, *Carbon*, **40**, 1331-1337, 2002.
- [252] El Akrami, Yardım, M.F., Akar, A., Ekinci, E., “FT-IR. characterization of pitches derived from Avgamasaya asphaltite and Raman-Dinçer heavy crude”, *Fuel*, **76**, 1389-1394, 1997.

- [253] El Akrami, Yardim M.F., Ekinçi E., “Preparation and characterization of Raman-Dincer crude oil derived pitches for production of stabilized fibers”, *Fuel*, **79**, 497-504, 2000.
- [254] Prada, V., Granda, M., Bermejo J., Menendez R., “Preparation of novel pitches by tar air-blowing”, *Carbon*, **37**, 97-106, 1999.
- [255] Martin, Y., Garcia, R., Sole, R. A., Moinelo, S. R., “Structural characterization of coal tar pitches obtained by heat treatment under different conditions, *Energ Fuel*, **10**, 436-442, 1996.
- [256] Derbyshire, F., Andrews, R., Jacques, D., Jagtoyen, M., Jagtoyen, G., Rantell, K. T., “Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors”, *Fuel*, **80**, 345-356, 2001.
- [257] Álvarez P. ve ark., “Preparation of low toxicity pitches by thermal oxidative condensation of anthracene oil”, *Env.Sci. Technol.*, **43**, 8126-8132, 2009.
- [258] Álvarez, P. ve ark., “Characterization and pyrolysis behavior of novel anthracene oil derivatives”, *Energ Fuel*, **22**, 4077-4086, 2008.
- [259] Álvarez, P. ve ark., “Mesophase from anthracene oil-based pitches”, *Energ Fuel*, **22**, 4146-4150, 2008.
- [260] Mianowski, A., Blazewics, S., Robak, Z., “Analysis of the carbonization and formation of coal tarpitch mesophase under dynamic conditions”, *Carbon*, **41**, 2413-2424, 2003.
- [261] Blanco, C., Santamaría, R., Bermejo, J., Menéndez, R., “A comparative study of air-blown and thermally treated coal-tar pitches”, *Carbon*, **38**, 517-523, 2000.
- [262] Mishra A ve ark., “A comparative study on the development of pitch precursor for general-purpose carbon fibres”, *J. Mater. Process. Technol.*, **168**, 316-320, 2005.
- [263] Mora, E., Blanco, C., Prada, V., Santamaría, R., Granda, M., Menéndez R., “A study of pitch-based precursors for general purpose carbon fibres”, *Carbon*, **40**, 2719-2725, 2002.
- [264] Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., “Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HF/BF₃,” *Carbon*, **28**, 311-319, 1990.

- [265] Montes-Morán, M. A., Crespo, J. L., Young, R. J., García, R., Moinelo S. R., “Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study”, *Fuel Process. Technol.* , **77-78**, 207-212, 2002.
- [266] Blanco, C., Santamaría, R., Bermejo, J., Bonhomme, J., Menéndez, R., “Microsturcture and properties of pitch-based carbon composites”, *J Microscopy*, **196**, 213-224, 1999.
- [267] Özel, M. Z. ve Bartle, K., “Production of mesophase pitch from coal tar and petroleum pitches using supercritical fluid extraction”, *Turk. J. Chem.*, **26**, 417-424, 2002.
- [268] White, K L., Knutson, B.L., Kimber, G., “Extraction of coal tar pitch using a mixture of compressed CO₂ and toluene”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3360-3366, 1999.
- [269] Guillén, M. D., Blanco, J., Canga, J. S., Blanco, C. G., “Study of effectiveness of 27 organic solvents in the extraction of coal tar pitches”, *Energ Fuel*, **5**, 188-192, 1991.
- [270] Pérez, M., Granda, M., Santamaría, R., Morgan, T., Menéndez, R., “A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch”, *Fuel*, **83**, 1257-1265, 2004.
- [271] Dauché, F. M., Bolaños, G., Blasig, A., Thies, M. C., “Control of mesophase pitch properties by supercritical fluid extraction”, *Carbon*, **36**, 953-961, 1998.
- [272] Coutinho, A. R., Rocha, J. D., Luengo, C. A., “Preparing and characterizing biocarbon electrodes”, *Fuel Process. Technol.*, **67**, 93-102, 2000.
- [273] Rocha, J. D., Coutinho, A. R., Luengo, C. A., “Biopitch produced from Eucalyptus wood pyrolysis liquids as a renewable binder for carbon electrode manufacture”, *Braz. J. Chem. Eng.*, **19**, 127-132, 2002.
- [274] Prauchner, M. J., Pasa, V. M .D., Otani, C., Otani S., “Characterization and thermal polymerization of Eucalyptus tar pitches”, *Energ Fuel*, **15**, 449-454, 2001.
- [275] Prauchner, M.J. ve ark., “Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization”, *Biomass Bioenerg*, **28**, 53-61, 2005.

- [276] Prauchner, M.J. ve ark., “Eucalyptus tar pitch pretreatment for carbon material processing”, *J. Appl. Polym.Sci.*, **91**, 1604-1611, 2004.
- [277] Araújo, R. C. S., Pasa, V. M. D., Melo, B. N., “Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams”, *Euro. Polym. J.*, **41**, 1420-1428, 2005.
- [278] Genceli, E., Apak, E., Razvigorova, M., Petrov,N., Minkova, V., Ekinci, E., “Preparation, modification, and characterization of pitches from apricot stones, *Fuel Process.Technol.*, **75**, 97–107, 2002.
- [279] Ekşilioğlu, A., Gencay, N., Yardım, M.F., Ekinci, E., “Mesophase AR pitch derived carbon foam: Effect of temperature, pressure and pressure release time”, *J.Mater. Sci.*, **41**, 2743-2748, 2006.
- [280] Wang, M. X., Wang, C. Y., Li, T.Q., Hu, Z.J, “Preparation of mesophase-pitch-based carbon foams at low pressures”, *Carbon*, **46**, 84-91, 2008.
- [281] Wang X., Zhong J., Wang Y., Yu M., A study of the properties of carbon foam reinforced by clay, *Carbon*, **44**,1560-1564, 2006.
- [282] Li Q.W., Hong B. Z., Xiong X., Xiao F., “Effect of zirconium addition on the microstructure and performance of carbon foam”, *Mater. Sci. Eng.*, **527**, 2993-2997, 2010.
- [283] Ohta, N., Nishi, Y., Morishita, T., Ieko, Y., Ito, A., Inagaki, M., “Preparation of microporous carbon foams for adsorption/desorption of water vapor in ambient air”, *New Carbon Mater.*, **23**, 216-220, 2008.
- [284] Li, J., Wang, C., Zhan, L., Qiao, W. M., Liang, X. Y., Ling, L.C., “Carbon foams prepared by supercritical foaming method”, *Carbon*, **47**, 1189-1206, 2009.
- [285] Min, G., Zengmin, S., Weidong, C., Hui, L., “Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams”, *Carbon*, **45**,141-145, 2007.
- [286] Li, S., Song, Y., Song, Y., Shi, J., Liu, L., Wei, X., Guo, Q., “Carbon foams with high compressive strength derived from mixtures of mesocarbon microbeads and mesophase pitch”, *Carbon*, **45**, 2092-2097, 2007.

- [287] Li, S., Guo, Q., Song, Y., Liu, Z., Shi, J., Liu, L., Yan, X., “Carbon foams with high compressive strength derived from mesophase pitch treated by toluene extraction”, *Carbon*, **45**, 2843-2854, 2007.
- [288] Klett J.W., McMillan A.D., Gallego N.C., Burchell T.D., Walls C.A., “Effects of heat treatment conditions on the thermal properties of mesophase pitch-derived graphitic foams”, *Carbon*, **42**, 1849-1852, 2004.
- [289] Hu H.L., Hwang J.D., Ko T.H., The structure of the carbon foam derived from mesophase coal-tar pitch, Proceeding of the 4th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference, 2009, 678-680. DOI:10.1109/IMPACT:2009.5382278.
- [290] Araújo, R. C. S. ve Pasa V. M. D., “Mechanical and thermal properties of polyurethane elastomers based on hydroxyl-terminated polybutadienes and biopitch,” *J.Appl.Polym. Sci.*, **88**, 759-766, 2003.
- [291] Melo, B. N. ve Pasa, V. M. D., “Thermal and morphological study of polyurethanes based on eucalyptus tar pitch and castor oil”, *J.Appl. Polym.Sci.*, **92**, 3287-3291, 2004.
- [292] Melo, B. N. ve Pasa V .M. D., “Composites based on eucalyptus tar pitch/castor oil polyurethane and short sisal fibers”, *J.Appl. Polym.Sci.*, **89**, 3797-3802, 2003.
- [293] Liu S., Huang Z., Wang R., “A carbon foam with bimodal micro-mesoporous structure prepared from larch sawdust for the gas-phase touene adsorption”, *Mater.Res. Bull.* **48**, 2437-2441, 2013.
- [294] Seo, J., Park, H., Shin, K., Baeck,S. H., Rhym, Y., Shim, S.E., “Lignin-derived macroporous carbon foams prepared by using poly(methyl methacrylate) particles as the template, *Carbon* **76**, 357-367, 2014.
- [295] Qiao ,W. M., Huda, M., Song, Y., Yoon, S. H., Korai , Y., Mochida, I., Katou O., Hayashi H., Kawamoto K., “Carbon fibers and films based on biomass resins”, *Energ Fuel*, **19**, 2576–2582, 2005.
- [296] Li ,S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q., “Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas,” *Fuel Process.Technol.*, **85**, 1201-1211, 2004.

- [297] Coats, A.W., Redfern, J.P. “Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data”. *Nature*, **201**, 68-69, 1964.
- [298] Coats, A.W., Redfern, J.P., “Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. II.”, *J. Polym.Sci. B.*, **3 (11)**, 917–920, 1965.
- [299] Zhou, L., Luo, T., Huang, Q., “Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends”, *Energ Convers. Manage.* **50**, 705-710, 2009.
- [300] Anonim, 2015.
<http://www.tcichemicals.com/a-cmn/en/common/support-download/pressure-temperature-e.pdf>
- [301] Brebu, M., Uçar, S., Vasile, C., Yanık, J., “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers”, *Fuel*, **89**, 1911-1918, 2011.
- [302] Mayoral, M. C.,. “Different approaches to proximate analysis by thermogravimetric analysis”. *Thermochim Acta*, **370**, 91–97, 2001.
- [303] d’Almeida A.L.F.S, Barreto, D.W., Calado, V., d’Almeida, J. R. M. “Thermal analysis of less common lignocellulose fibers”, *J Therm Anal Calorim.*, **91(2)**, 405–408. 2008.
- [304] White J. E., Catallo, W. J., Legendre, B.L., “Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies”. *J Anal Appl Pyrol.* **9**, 11–33. 2011.
- [305] Idris, S.S., Rahman, N.A., Ismail, K., Alias, A.B., Rashid, Z.A., Aris, M.J., “Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA)” *Bioresour Technol.*, **101**, 4584–4592. 2010.
- [306] Özveren, U., Özdoğan, Z. S., “Investigation of the slow pyrolysis kinetics of olive oil pomace using thermo-gravimetric analysis coupled with mass spectrometry”, *Biomass Bioenerg.* **58**, 168-179, 2013.
- [307] Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikara, S., Gupta, R. B., Tu, M., Taylor, S., “Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments”, *Bioresource Technol.*, **102**, 6742-6749, 2011.
- [308] French, R., Czernik, S., “Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production”, *Fuel Process.Technol.*, **91**, 25-32, 2010.

- [309] Lopez, A., Marco, I. de, Caballero, B. M., Laresgoiti, M. F., Adrados, A., Aranzabal, A., “Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud”, *Appl. Cataly. B.* **104**, 211-219, 2011.
- [310] Stephanidis, S., Nitsos, C., Kalogiannis, K., Iliopoulou, E.F., Lappas, A.A., Triantafyllidis, K.S., “Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass”, *Catal. Today*, **167**, 37-45, 2011.
- [311] Pütün E., Uzun, B. B., Pütün, A. E., “Rapid Pyrolysis of olive residue.2.Efeect of catalytic upgrading of pyrolysis vapours in a two-stage fixed-bed reactor”, *Energ. Fuel.*, **23**, 2248-2258, 2009.
- [312] Lopez, A., Marco, I. de, Caballero, B.M., Adrados, A., Laresgoiti, M.F., “Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wates”, *Waste Manage.*, **31**, 1852-1858, 2011.
- [313] Wang, M.X., Wang, C.Y., Chen, M.M, Li, T.Q., Hu, Z.J, “Bubble growth in the preparation of mesophase-pitch-based carbon foams”, *New Carbon Mater.*, **24**, 61-66, 2009.
- [314] Klett, J., Hardy, R., Romine, E., Walls, C., Burchell, T, “High-thermal-conductivity mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties”. *Carbon*, **38**, 953-973, 2000.
- [315] Kershaw, J. R. ve Black, K. J. T., “Structural characterization of coal-tar and petroleum pitch”, *Energ Fuel*, **7**, 420-425, 1993.
- [316] Kulaksızoğlu Z., Isı yalıtımı sektör araştırması,
<http://www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-42.pdf>
- [317] Morco-Lozar, J.P., Juan-Juan, J., Suarez-Garcia, F., Cazorla-Amoros D., “Linares-Solano A., MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage”, *Int. J. Hydro. Energ.*, **37**, 2370-2381, 2012.
- [318] Yang ,Z., Xia, Y., Zhu, Y., “Preparation and gases storage capacities of N-doped porous activated carbon materials derived from mesophase polymer”, *Mater. Chem. Phys.*, **141**, 318-323, 2013.

- [319] Marco-Lozar J.P., Kunowsky M., Carruthers J.D., Linares-Solano A., “Gas storage scale-up at room temperture on high density carbon materials”, *Carbon* **76**, 123-132, 2014.
- [320] Xia K., Tian X., Fei S., You K., “Hierarchical porous graphene-based carbons prepared by carbon dioxide activation and their gas adsorption properties”, *Int. J. Hydro. Energ.*, **39**, 11047-11054, 2014.
- [321] Salvador, F., Sanchez-Montero, M.J., Montero, J., Izquierdo, J., “Hydrogen storage in carbon fibers activated with supercritical CO₂: models and importance of porosity”, *J. Pow. Sour.*, **190**, 331-335, 2009.
- [322] Sevilla M., Fuertes A.B., “CO₂ adsorption by activated templated carbons”, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **366**, 147-154, 2012.
- [323] Furukawa H., Yaghi O.M., “Storage of Hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8875-8883, 2009.
- [324] Demessence A., D’Alessandro D.M., Foo M.L., Long J.R., “Strong CO₂ binding in a water-stable, triazolate-bridged metal–organic framework functionalized with ethylenediamine”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8784-8786, 2009.
- [325] Millward A.R., Yaghi O.M., “Metal–Organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17998-17999, 2005.