PİRİNÇ KÜSPESİNDEN PİROLİTİK YAĞ VE FENOLİK REÇİNE ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine GÖRDES ŞEN

Danışman
Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2020

Bu tez çalışması 18.KARİYER.184 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİRİNÇ KÜSPESİNDEN PİROLİTİK YAĞ VE FENOLİK REÇİNE ELDESİ

Emine GÖRDES ŞEN

Danışman
Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2020

TEZ ONAY SAYFASI

Emine GÖRDES ŞEN tarafından hazırlanan "Tez Onay Sayfası" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca GG / AA / YYYY tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Meltem DİLEK

Başkan **:** Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI
Necmettin Erbakan Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi .....

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

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

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

…….
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

07 / 02 / 2020

Emine GÖRDES ŞEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİNÇ KÜSPESİNDEN PİROLİTİK YAĞ VE
FENOLİK REÇİNE ELDESİ

Emine GÖRDES ŞEN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Meltem DİLEK

Atık numunelerden piroliz teknolojisi ile gaz, sıvı (biyo yağ) ve katı ürünlerin (çar) üretimi uzun süreden beri bilinmektedir. Bu yöntemle üretilebilecek ürünlerin oranı kullanılan piroliz tekniğine ve değişkenlerine bağlıdır.

Bu çalışmada, pirinç küspesi atıklarının pirolizi sabit yataklı reaktörde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada optimum piroliz koşullarının belirlenmesi amacıyla sıcaklığın ve ısıtma hızının sıvı ürün (biyo yağ) verimine etkisi araştırılmıştır.

Pirinç küspesinin ısıl bozunma davranışının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analizi yapılmıştır. Optimum piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneyin biyo yağının bileşimi GC-MS ile tespit edilmiştir. Ayrıca biyoyağın FT-IR spektrumları çekilmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, günümüzde gittikçe artan bir problem olan katı atıklar içerisinden fenolik içeriği yüksek olan pirinç küspesinin piroliz yöntemi kullanılarak en yüksek verimle yararlı ve değerli kimyasallara dönüşümünü sağlamaktır. Piroliz aşamasında verim-fenolik madde içeriği konusunda optimum değerleri sağlayan piroliz reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Daha sonra, yüksek fenolik içerikli pirolitik biyoyağ kullanılarak fenolik reçineye alternatif bir reçine

sentezlenmiştir. Biyoyağ ile glikoz kaynaklı hidroksimetil furfural (HMF) uygun reaksiyon ortamında ve koşullarında bir araya getirilerek alternatif fenolik reçine sentezlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, pirinç küspesinin pirolizi sonucu en yüksek biyoyağ verimi 500°C sıcaklık, 100°C/dk ısıtma hızı ve 1 L/dk azot gazı (N_2) akış hızında %38,4 olarak tespit edilmiştir. GC-MS analiz sonucuna göre 500°C sıcaklık ve 100°C/dk ısıtma hızında biyoyağda en fazla bulunan bileşik türlerinin %66,85 fenol, %13,17 keton, %5,49 ester, %3,94 aromatik hidrokarbon, %2,81 eter, %2,01 alkol ve %0,23 aldehit bileşenlerinin olduğu tespit edilmiştir. FT-IR spektroskopisi ile fenol, alkol, keton, ester ve aldehit gibi bileşiklere ait fonksiyonel grupların varlığı gözlemlenmiştir. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde biyoyağ ve saf fenolden elde edilen reçinenin fenol formaldehit reçinelerine alternatif reçine olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

2020, xi + 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piroliz, Biyoyağ, Pirinç Küspesi, Fenolik Reçine

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PYROLYTIC OIL AND PHENOLIC RESIN
PRODUCTION FROM RICE HUSK

Emine GÖRDES ŞEN
Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

The production of gas, liquid (bio-oil) and solid products (char) has been known for a long time with pyrolysis technology from waste samples. The proportion of the products that can be produced by this method depends on the pyrolysis technique and the variables used.

In this thesis, pyrolysis of rice husk waste was made using nitrogen gas as the entraining gas in fixed bed reactor. In order to determine optimum pyrolysis conditions in the study, the effect of temperature and heating rate on liquid product (bio-oil) yield was investigated.

The composition of the experiment carried out under optimum pyrolysis conditions was determined by GC-MS. In addition, FT-IR spectra of bio oil was drawn. Thermogravimetric analysis was performed to determine the thermal behavior of the raw materials.

The main purpose of the thesis is valorization of rice husk which is waste material and also rich in phenolic compounds after pyrolysis as sources of phenolic resin. In this thesis the aim is to investigate the optimum conditions of pyrolysis which gave maximum amount of phenolic compounds in bio oil. Subsequently, it is essential to

synthesize an alternative resin to pyrolytic bio degradation phenolic resin with high phenolic content. Bio degradable phenolic resin was synthesized by combining glucose-linked hydroxymethylfurfural (HMF) with the appropriate reaction medium and conditions.

In this thesis, the highest bio-oil yield as a result of pyrolysis of rice husk was determined as %38,4 at 500°C temperature, 100°C/min heating rate and 1 L/min nitrogen gas (N2) flow rate. GC-MS analysis results was determined, %66,85 phenol, %13,17 ketone, %5.49 ester, %3.94 aromatic hydrocarbon, %2.81 ether, %2.01 alcohol and %0.23 aldehyde at 500 ° C and 100 ° C / min heating rate. The presence of functional groups belonging to compounds such as phenol, alcohol, ketone, ester and aldehyde was observed by FT-IR spectroscopy. When all these data are evaluated, it has been seen that the resin obtained from bio oil and pure phenol can be used as an alternative resin to phenol formaldehyde resins.

2020, xi + 61 pages

Keywords: Pyrolysis, Bio oil, Rice Husk, Phenolic Resin

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca gerek tez konusu seçmemde, gerek deneysel çalışmaların yönlendirilmesinde gerekse sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında engin bilgi birikimi ve her an yakın ilgi ve alakasıyla benden her konuda destek ve yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans tez danışmanım sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK' e,

Bu süreçte bazı analizlerin yapım ve yazımında bana destek olan Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı öğretim üyelerimiz Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ, Dr. Öğr. Üyesi Derya Yeşim HOPA ve Arş Gör. Dr. Nazan YILMAZ'a,

Tez çalışmam süresince bazı analizlerin yapım ve yazımında katkı ve desteklerinden dolayı Necmettin Erbakan Üniversitesi Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI'ya,

Tez çalışmamda bana hep destek olan benden yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Nilgün MUTLU'ya,

Tez çalışmam boyunca her an yanımda olan, yardımlarını ve maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Yasin ŞEN'e ve canım aileme,

Tez çalışmamı 18.KARİYER.184 proje numarası ile maddi olarak desteklediği için Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BAP),

Teşekkürü bir borç bilirim.

Emine GÖRDES ŞEN

AFYONKARAHİSAR, 2020

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ viii
ŞEKİLLER DİZİNİ ix
ÇİZELGELER DİZİNİ x
RESİMLER DİZİNİ xi
1.1 Fenolik Reçineler 2
1.2 Fenolik Reçinelerin Kimyası 4
1.2.1 Fenol 4
1.2.2 Formaldehit 5
1.2.3 Fenolik Reçinelerin Polimerizasyon (Kondensasyon) Reaksiyonu 6
1.2.4 Resol Reçine Sentezi 7
1.2.5 Novolak Reçine Sentezi 8
1.2.6 Fenolik Reçinelerin Kullanım Alanları 10
1.3 Piroliz 11
1.3.1 Piroliz Ürünleri 11
1.3.1.1 Katı Ürün (Çar) 12
1.3.1.2 Gaz Ürün 12
1.3.1.3 Sıvı Ürün (Biyoyağ) 13
1.3.2 Biyokütle Kaynağı: Pirinç Bitkisi 14
1.4 Refrakterler 16
1.4.1 Refrakterlerin Yapısal Özellikleri 17
1.4.2 Refrakter Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeler 19
1.5 MgO-Karbon Refrakterler 19
1.5.1 Refrakter Tuğlalarda Kullanılan Fenolik Reçineler 20
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 22
3. MATERYAL VE METOD 27
3.1 Piroliz İçin Hammaddenin Hazırlanması 28
3.2 Hammaddenin Termogravimetrik Analizi 28

3.3 Hammaddenin Pirolizi 28
3.4 Biyoyağa Uygulanan Analizler 32
3.4.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi (GC-MS) 32
3.4.2 FT-IR Spektrometresi 33
3.5 Reçine Sentezleri 34
3.5.1 Fenolden Polihidroksimetil Furfural (PHMF) Reçine Sentezi 34
3.5.2 Biyoyağ-PHMF Reçine Sentezi 36
3.6 Reçine İçerisindeki Fenolün Dönüşüm Oranının Tespiti 36
3.7 PHMF Reçineden Refrakter Tuğla Üretimi 37
3.8 Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü 38
3.9 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi 39
3.9.1 Soğuk Basma Mukavemet Testi 39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 40
4.1 Pirinç Küspesi Ön Analiz Sonuçları 40
4.2 Pirinç Küspesinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları 41
4.3 Biyoyağa Ait GC-MS Sonuçları 42
4.4 Pirinç Küspesi Biyoyağının Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları 48
4.5 Reçine Sentezine Ait Bulgular 49
4.6 MgO-C Refrakterlere Ait Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları 50
5. SONUÇLAR 53
6. KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

N_2	Azot gazı
dk	Dakika
CH_2CI_2	Diklormetan
G	Gram
$Ca(OH)_2$	Kalsiyum hidroksit
CO_2	Karbon dioksit
kg	Kilogram
$CrCl_2$	Krom (II) klorür
$CrCl_3.6H_2O$	Krom (III) klorür hekzahidrat
L	Litre
$MgCI_2$	Magnezyum klorür
MPa	Megapaskal
m^3	Metreküp
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
cm^3	Santimetreküp
SiO_2	Silisyum dioksit
NaOH	Sodyum hidroksit
NaCl	Sodyum klorür
H_2SO_4	Sülfürik asit

Kısaltmalar

ASTM	Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
B-PHMF	Biyoyağ Polihidroksimetil Furfural
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
HEXA	Hekzametilen Tetraamin
PHMF	Polihidroksimetil Furfural
TEAC	Tetraetilamonyum Klorür
TGA	Termogravimetrik Analiz
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Bakalit (İkizler1988)…….....…….....3

Şekil 1.2 Formaldehitin kullanım alanları (Pilato 2010)……..……6

Şekil 1.3 Piroliz sonucu elde edilen ürünler (Bridgwater and Cottom 1992)…….12

Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün şematik gösterimi (Sarıkaya 2018).....30

Şekil 4.1 Pirinç küspesine ait TG ve DTA analiz eğrileri 41

Şekil 4.2 Elde edilen biyoyağın GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.....48

Şekil 4.3 Pirinç küspesi pirolizinden elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu…...49

Şekil 4.4 Kalibrasyon grafiği…….....50

Şekil 4.5 R, P, F ve PF kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait % açık gözenek test sonuçları.....51

Şekil 4.6 R, P, F ve PF kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait yoğunluk test sonuçları…….…….....51

Şekil 4.7 R, P, F ve PF kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait soğuk basma test sonuçları.…….....…….…….…….…….....……52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Piroliz işleminde kullanılan deney şartları……..…....….....30

Çizelge 3.2 GC-MS analizi için kullanılan cihazın özellikleri…….....…….…..33

Çizelge 3.3 Üretilen MgO-C refrakter kompozisyonlar…….…...….37

Çizelge 3.4 Üretilen MgO-C refrakter kompozisyonlara ait reçeteler…….....38

Çizelge 4.1 Pirinç küspesi ön analiz sonuçları……..…..……40

Çizelge 4.2 Elde edilen ürünlerin yüzde verimleri……..……...…..…42

Çizelge 4.3 Pirinç küspesinin 400°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler……...…..…….....….....43

Çizelge 4.4 Pirinç küspesinin 500°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler…….……..…….....45

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 1.1 Pirinç küspesi……..…...……15

Resim 3.1 Piroliz reaktörü 29

Resim 3.2 Rotary evaporatörü ile biyoyağdan çözücünün uzaklaştırılması.....31

Resim 3.3 Pirinç küspesinden elde edilen biyoyağ 31

Resim 3.4 Pirinç küspesinden elde edilen çar 32

Resim 3.5 PHMF reçine sentezinde kullanılan çelik reaktör 34

Resim 3.6 Reçine karışımından aseton ile çözünmeyen kalıntıların süzülerek uzaklaştırılması..... 35

Resim 3.7 PHMF reçine fazı ile sulu fazı ayırma işlemi 35

Resim 3.8 Fenolden sentezlenen PHMF reçinesi 35

1.GİRİŞ

II. Dünya savaşından sonra nüfustaki artışla beraber enerjiye duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Dünyadaki enerji ihtiyacı petrol, kömür, doğalgaz gibi kaynaklardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar enerji ihtiyacının %80'ini karşılamakta ve gün geçtikçe tükenmektedir. Bu yüzden insanoğlu alternatif enerji kaynağı arayışına girmiş ve yenilenebilir enerji kaynağı olan güneş, rüzgar, termal, hidroelektrik ve biyokütle gibi enerji kaynaklarına yönelmişlerdir (Budak vd. 2009).

Bu kaynakların en önemlilerinden biri biyokütle enerji kaynağıdır ve bu konuda günümüzde pek çok çalışma mevcuttur (Hopa vd. 2016) Genellikle biyokütleyi direkt yakarak enerji üretimi sağlanmaya çalışılmaktadır. Ancak farklı proseslerle de biyokütleden enerji dönüşümü mümkündür. Tarımsal atıklar, hayvansal atıklar ve evsel atıklar başlıca biyokütle enerji kaynaklarını oluşturmaktadır. Bu biyokütle kaynakları farklı yöntemlerle (piroliz, kopiroliz, biyoetonol vb.) katı, sıvı veya gaz yakıtlara dönüştürülerek biyokütle enerjisi olarak kullanılırlar (Türe 2001, Hopa vd. 2019).

Biyokütleyi oksijensiz ortamda azot gazı eşliğinde direkt yakarak katı, sıvı veya gaz ürünler elde edilmesini sağlayan yönteme piroliz adı verilir ve bu yöntemle kolay depolanabilen, yüksek kalori değerine sahip ve yüksek sıvı ürün verimli yakıt elde etmek mümkündür (Soltes ve Elder 1981).

20. yüzyılın ikinci yarısından sonra dünya nüfusunun hızlı artışı ve bu artış ile doğru orantılı olarak tüketimin ve ihtiyaçların artması, bilimsel araştırma çalışmalarının artması ve sanayileşmenin gelişmesi insanları daha ekonomik, kullanıma daha elverişli malzemelerin üretimine yönlendirmiştir. Bu sebeple polimer malzemeler hakkında araştırma ve geliştirme girişimleri artmış ve gündelik hayatımızda daha sık kullanılır hale gelmiştir (Saçak 2008).

Fenolik reçineler yüzyıllardır bilinen, gelişimini günümüzde hala sürdüren ve termoset reçine malzemesi olarak önemli bir yer tutan polimerik yapıya sahip kimyasallardır. Fenolik reçineler yüksek mukavemet, kimyasal direnç ve ısıya karşı dayanım ve uygun maliyet gibi özellikleriyle hayatımızda pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Balcı 2007, Hirano ve Asami 2012).

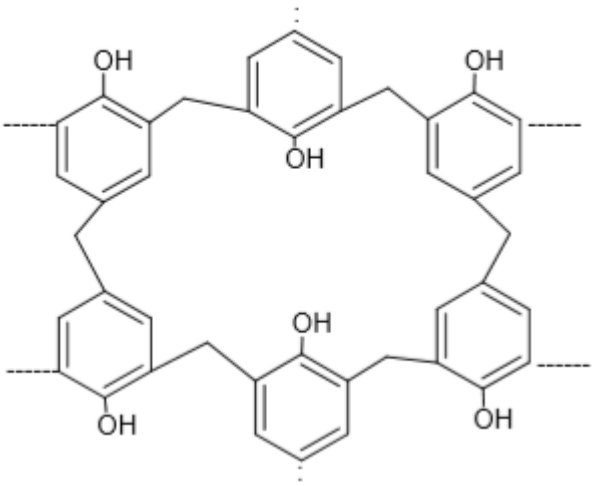
Bu çalışmada biyokütle kaynağı olan pirinç kabuklarından yararlanılarak piroliz yöntemiyle elde edilen biyoyağdan fenolik reçine sentezlenmesi amaçlanmıştır. İlk olarak deneylerde kullanılan pirinç küspesi numunesine ön analiz işlemleri yapılmıştır. En uygun piroliz sıcaklık aralığının belirlenmesi için pirinç küspesine Termogravimetrik Analiz (TGA) uygulanmıştır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen en yüksek verime sahip sıvı ürünün (biyoyağ) FT-IR ve GC-MS cihazları ile karakterizasyonu yapılmıştır. UV-Visible Spektrofotometresi ile reçine içerisindeki fenolün dönüşüm oranı tespit edilmiştir. Yüksek fenol içeriğine sahip olan sıvı ürün (biyoyağdan) ve saf fenolden Biyoyağ-Polihidroksimetil Furfural (B-PHMF) ve Polihidroksimetil Furfural (PHMF) reçinele.ri sentezlenmiştir. Elde edilen reçineler bağlayıcı malzeme olarak refrakter tuğla üretiminde kullanılmıştır. Üretilen refrakter malzemelerin bağ yapısını inceleyebilmek için % açık gözenek ve yoğunluk; mukavemet değerlerini analiz edebilmek için ise soğuk basma mukavemet fiziksel testleri uygulanmıştır.

1.1 Fenolik Reçineler

Tepkimeye dayalı sert, katranlı reçineli malzemeler olan fenol ve formaldehitten ilk olarak 1872 yılında Von Bayer bahsetmiştir. 1894 yılında Lederer ve Manasse tarafından normal şartlar altında fenol ve formaldehitin daha sonraki çalışmaları orto ve para-metilol fenollerin oluşumuyla sonuçlanmıştır. O dönemde bu malzemelerin büyük ölçekli kullanımları geliştirilmemiş ve depoda katran artıklarına yol açan yüksek reaktif ara ürünler olarak kabul edilmiştir.

Ticari anlamda fenolün formaldehit ile reaksiyonu olan ilk fenolik reçine 1907 senesinde Baekeland tarafından baz katalizörlüğünde fenol ve formaldehitin

kondenzasyon polimerizasyonuyla iki kademede sentezlenmiştir. Reçinenin oluşumu esnasında, ara ürün reaksiyon süresine göre katı veya sıvı olmak üzere elde edilebilmektedir. Birinci kademede malzeme gerekli çözücülerle çözülebilir yapıda olup, üç boyutlu çapraz ağ yapının oluştuğu ikinci kademede reçineye ısıl işlem uygulanıp bakalit adı verilen (Şekil 1.1), eriyik olmayan dayanıklı bir katıya çevrilmektedir (Choi vd. 2002).



Şekil 1.1 Bakalit (İkizler1988).

Pek çok kimyasala ve suya karşı dirençli olduğu bilinen fenolik reçinelerin, ısıya karşı dayanıklı yapılarından dolayı karşılaşılan problemler üretim, araştırma geliştirme ve kalite kontrol gibi kısımlarında ortaya çıkmaktadır (Nicholson ve Vermerris 2006).

Bu sorunları aşmak için Baekeland'ın fenolik reçine teknolojisi alanında çok fazla katkıları olmuştur. Baekeland'in fenol formaldehit veya fenolik reçineler konusunda yaptığı çalışmalar çok sayıda polimerin öncüsü olarak kabul edilmektedir. Baekeland tarafından sentezlenen fenolik reçineler, kağıt veya pamukla doyurulmuş kompozitlerin yanı sıra ahşap kalıplama malzemelerinin üretiminde de erken başarı sağlamıştır. Plastik endüstrisi, termoset veya termoplastik tip reçinelere ve ilgili elyaf takviyeli kompozitlere dayanan milyonlarca ton polimerik malzeme üretiminde önde gelen ve sofistike bir malzeme endüstrisi olarak ortaya çıkmıştır. Fenolik reçineler kırılgan olmalarına rağmen, dünya çapında 6 milyon ton/yıl hacme sahip büyük bir reçine sistemi olarak devam

etmektedir. Fenolik reçineler ahşap, cam, metal, kağıt, kauçuk vb. gibi çeşitli yüzeylerde, diğer birçok polimerik reçine sisteminden daha uygun maliyet/performans özelliklerine sahip, her yerde bulunan bir bağlayıcıdır (Knop ve Pilato 1985).

Fenolik reçinelerin görünüşü sarı ile kahverengi arasında bir renktedir. Renk yoğunluğu az olan fenolik reçineler üretimden sonra depolamada ve işlemede renklendirilebilmektedir. Para-alkil bileşimli fenollerden sentezlenen reçinelerin renk yoğunluğu daha düşüktür. Fenolik reçinelerin en yüksek Ultraviyole (UV) absorbans değeri 254-280 nm arasındadır. Fenolik reçineler Infrared (IR) spektroskopisinde kendine has IR spektrumları ile bilinirler. Fenolik reçineler birçok farklı çözücüde çözünebilir, plastikleştirilebilir ve pastikleştiricilerle uyumları hidrofilik veya hidrofobik gruplarla bir araya gelmesiyle ayarlanabilir (Knop ve Pilato 1985).

Çapraz bağlı termoset fenolik reçineler oldukça sağlam malzemelerdir. Çözünemez ve eritilemezler sadece organik çözücülerle teması halinde şişebilirler. Bozunma reaksiyonları molekül yapısına bağlı olarak 120-250°C arasında başlar. Çapraz bağlı fenolik reçineler toksik olmayan malzemeler kategorisinde yer alırlar. Fenolik reçinelerin toksitite oranları, içerdikleri reaksiyona girmeyen fenol miktarıyla ölçülür. Fenolik reçineler çapraz ağ yapıda bağlanırken sıcaklığında etkisiyle meydana gelen bazı maddeler özellikle formaldehit toksiktir. Çalışma şartlarında formaldehit için üst sınır 1 ppm iken fenol için bu sınır 5 ppm'dir (Knop ve Pilato 1985).

1.2 Fenolik Reçinelerin Kimyası

1.2.1 Fenol

1898'de Felix Hoffmann tarafından aspirinin (asetilsalisilik asit) elde edilmesiyle ve 20. yüzyılda fenolik reçinelerin ticarileştirilmesiyle fenole duyulan ihtiyaç ve ilgi artmıştır. 20. yüzyılın başlarına kadar fenol kömür katranından sentezlenmiş olup günümüzde de hala fenolün az bir kısmı kömür katranından sentezlenmektedir.

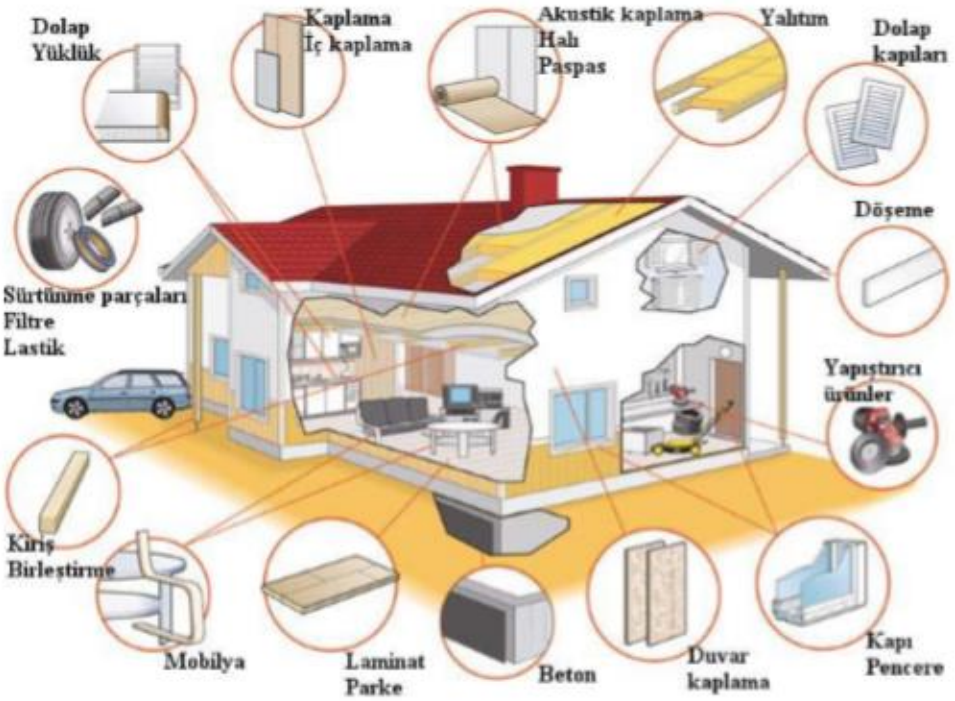
İlk fenolik reçine firması Mayıs 1910'da Almanya'da kurulmuş ve sentetik fenol reçine sentezi için yeni yöntemler denenmiştir (Hirano ve Asami 2012).

Fenoller, oda koşullarında katı, beyaz, amorf yapıda aromatik bileşiklerdir. Fenolün, hava ile etkileşimi sonucu renginin pembeye dönüşmesinin nedeni demir ve bakır ile temas etmesinden kaynaklanır. Fenolün erime noktası 40,9°C' dir. 68,4°C'nin altındaki sıcaklıklarda fenol suyla az da olsa karışabilmekte ve aromatik hidrokarbonlar, alkoller, ketonlar, eterler ve halojenli hidrokarbonlarda çözünmektedirler (Pilato 2010).

1.2.2 Formaldehit

1900'lü yıllardan itibaren ticari olarak üretimi yapılan formaldehit 1859 yılında Butlerov tarafından bulunmuştur. Pek çok kimyasal tepkimeye girmesinden ve ekonomik olarak uygun olmasından dolayı endüstride çok tercih edilen ürünlerden birisidir (Pilato 2010).

Kanserojen etkisinin tam olarak bilinmemesi nedeniyle çalışma koşullarında formaldehitin miktarı 1mg/L'yi geçmemelidir. Formaldehitin deride tahrişe ve solunum yollarında bazı rahatsızlıklara yol açtığı bilinmektedir. Günlük hayatta pek çok alanda formaldehit kullanılmakta ve bu kullanım için yılda 30 milyon ton tüketilmektedir. Bu tüketimi sağlayan bazı kullanım alanları kaplama, mobilya, laminat parke, döşeme, yapıştırıcı ürünler, lastik, sürtünme parçaları vb.'dir (Şekil 1.2) (Pilato 2010).



Şekil 1.2 Formaldehitin kullanım alanları (Pilato 2010).

1.2.3 Fenolik Reçinelerin Polimerizasyon (Kondensasyon) Reaksiyonu

Monomerlerin kimyasal bağlarla yüksek molekül ağırlıklı polimerlere dönüşmesine polimerizasyon reaksiyonu denir. Kondenzasyon polimerleri ise iki büyük molekülün birleşerek aradan küçük bir molekülün ayrılmasıyla meydana gelir. Polimerizasyon başladıktan sonra başlangıçta monomerlerin tamamı küçük moleküllü polimerlere dönüşmek üzere harcanır ve zamanla küçük moleküllü polimerlerde birleşerek büyük moleküllü polimerlere dönüşür. Bu şekilde basamak basamak ilerlediği için kondenzasyon polimerizasyonuna basamak polimerizasyonu da denilmektedir (Saçak 2008, Çanakçı 2010).

Resol reçineler, novalak reçineler fenolik reçinelerle yakın ilişkili sistemler örneğin benzoksazinler ve siyanat esterleri gibi fenolik reçinelerin farklı tipleri kullanılabilmektedir. Resol reçineleri, bazik koşullar altında formaldehitin aşırısı ile fenolden hazırlanır ve sıvı, katı veya çözelti halinde olabilir. Resoller ısıya karşı

reaktif oligomerik reçineler olup asit, baz, termal olarak veya özel ester koşullarında katalizlenebilir. Bu polikondensasyon tamamlanmadan durdurulur. Resoller, elyaf takviyeli kompozitler için tercih edilen fenolik reçine bileşimidir. Resoller kendi arasında çapraz bağlanmışlardır (TSE 1975).

Novolaklar kararlı, termoplastik, katı reçinelerin asidik şartlar altında, formaldehitin fenole stokiyometrik olarak eklenmesiyle hazırlanır ve novalağı çapraz bağlamak için bir kürleme maddesi (heksametilen tetramin) gerekir. Novalak reçineleri fenolik kalıplama malzemeleri için tercih edilen reçinelerdir (TSE 1988).

Fenolik reçinelerin sentezinde dikkat edilmesi gereken bazı parametreler vardır. Bu parametreler çalışılan pH aralığı, fenol ve formaldehitin başlangıçtaki molar oranları, katalizörün cinsi (asit veya baz), katalizörün miktarı, reaksiyonun sıcaklığı ve süresi gibi parametreler olup fenolik reçinelerin istenilen özelliklerde sentezlenmesinde önemli rol oynamaktadırlar (Aierbe vd. 2000, Polijansek ve Krajnc 2005, Balcı 2007).

1.2.4 Resol Reçine Sentezi

Baekeland ve Lebacht'ın yapmış olduğu araştırmalarda fenol-formaldehit reaksiyonu bazik çalışma şartlarında üç ana basamakta incelenebilir:

(1) A-basamağı veya resol
(2) B-basamağı veya resitol
(3) C-basamağı veya resit

A basamağında resol olarak adlandırılan başlangıç kondensasyon ürünleri olan alkoller meydana gelmektedir. Bu basamakta reçine termoplastik olup inorganik çözücülerde çözülebilmektedir.

B basamağında çapraz bağlanmaların başlamasıyla viskozite ve molar kütle giderek artmakta, çözünebilirlik azalmaktadır. Bu basamakta reçine sıcakken yumuşak, eriyebilir özellik sergilerken soğuduğu zaman katılaşıp sert ve gevrek bir hal alır.

C basamağında çapraz bağlanmalar ve polimerizasyon derecesi oldukça yüksektir. Bu basamakta reçine artık eriyemez ve çözünemez haldedir (Ibeh 1998).

Resollerin sentezi oda sıcaklığı ile 100°C arasında, amonyak, sodyum karbonat veya sodyum hidroksit gibi bazik katalizörler kullanılarak yaklaşık 1 saat süren bir reaksiyon sonucunda gerçekleşir. Resoller, fenol ve formaldehitin molar oranı 1:1 veya daha fazla olacak şekilde reaktörde karıştırılarak sentezlenmektedirler.

Resol reçineler reaktif metilol ve hidroksil gruplarından meydana gelmektedir. Isıtıldığında metilen köprüleri üzerinden çapraz bağlanma ile daha büyük moleküllerin oluşumu gözlenmektedir (Ibeh 1998).

Hidroksimetil gruplarının ısısı -20,3 kj/mol'dür. Metilen köprülerinin oluşumu için verilmesi gereken ısı miktarı ise 98,7 kj/mol'dür. Bundan dolayı, resol oluşum ısısı teorik olarak novolak oluşum ısısından daha düşüktür. Hidroksimetil grupları düşük sıcaklıklarda kararlı yapıda olup yüksek sıcaklıklarda metilen köprülerine dönüşebilirler. Bu yüzden, resol reçine sentezinde sıcaklık faktörü oldukça önemlidir (Zeldovich 1934).

1.2.5 Novolak Reçine Sentezi

Novolak reçine sentezinde okzalik asit, sülfürik asit, formik asit gibi katalizörler kullanılmaktadır. Novolak reçine sentezinde formaldehit molce fenole göre daha az miktarda alınır. Genellikle fenolün formaldehite oranı 1:0,8'dir. Bunun sebebi jelleşme noktasını geciktirmektir.

160°C'ye varan yüksek sıcaklıklarda su uzaklaştırılarak geri soğutucuda 2-4 saat kadar karışım ısıtılarak polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirilir. Polimerizasyon

sonucu elde edilen ara ürün düşük molar kütleli olup eriyik haldedir. Bu camsı malzeme dikkatlice öğütüldükten sonra, hekzametilen tetraamin (HEXA) ilavesiyle kalıplama ürününe dönüştürülmektedir. Sertleştirici olarak kullanılan HEXA ile karıştırılan fenolik reçineler iki aşamalı reçine veya novolak reçine olarak adlandırılmaktadırlar (Ibeh 1998).

Novolak reçine üretimi asidik çalışma ortamında metilol türevleri olarak elde edilen monomer yapı ile başlamaktadır. Bu adımdan sonra metilol fenollerden kondenzasyon reaksiyonu ile metilen ve eter köprüleri oluşmaktadırlar (Odian 1991).

Reaktörde fenolün stokiyometrik olarak metilol monomerinden fazla olması durumunda metil köprüleriyle polimerizasyon reaksiyonu mümkün olmaktadır. Bu nedenle asidik çalışma ortamında reçine polimerizasyonu girdileri sıkıca kontrol edilmelidir. Asidik ortamda, oluşan monomerden kondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen yapı metilen ve eter köprüleriyle büyüyerek çapraz bağlı polimeri meydana getirmektedir. Polimerleşmenin sadece eter köprüleri üzerinden gerçekleşmesi isteniyorsa fenol ve formaldehitin eş miktarlarda alınmaları gerekmektedir (Odian 1991).

Fenolik reçinenin polimerizasyon reaksiyonundan farklı katalizörler kullanılarak elde edilen resol ve novolak reçineleri arasındaki farklar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

1. Resol reçinelerin sentezinde bazik katalizörler kullanılırken novolak reçinelerin sentezinde asidik katalizörler kullanılmaktadır.
2. Resolllerin raf ömrü 1 yıldan daha az iken novolak reçineler için bu süre çok daha uzundur.
3. Resol reçineler sertleştiği zaman su, novolak reçineler sertleştiği zaman ise amonyak uzaklaşır.
4. Novolak reçineler resol reçinelere göre 2 kat daha kararlı yapıdadırlar.

5. Resol reçineler döküm ve bağlayıcı olarak kullanılırken, novolaklar kalıplanmış ürünlerde kullanılmaktadır.

6. Resol reçineler genellikle sıvı halde iken, novolak reçineler katı halde bulunmaktadırlar (Ibeh 1998).

1.2.6 Fenolik Reçinelerin Kullanım Alanları

Fenolik reçinenin ilk endüstriyel üretimi 1911 yılında başlamıştır. İlk üretilen şeffaf reçineler süsleme, aksesuar, ilaç kapları, optik ürünler elektriksel yalıtım malzemeleri, boya ve yapıştırıcılarda kullanılmıştır (Lopez vd. 2008). 1927'de ilk laminasyon malzemeleri üretilmiştir. 1930'lu yıllarda sigara ve pipo aksesuarları, mürekkep kalem sapı, ilaç kapları ve çeşitli optik ürünlerde kullanılmıştır (Zhang vd. 2008).

Fenolik reçine ve mineral karışımı yapıştırıcıların metal, cam ve seramiklerde oldukça fazla kullanımı vardır. Fenolik reçineler elektronik haberleşme teçhizatında ve 1932'de telefon ahizelerinde, 1949'da kalıplama malzemelerinin yapılmasıyla tüm telefon araçlarında kullanılmaya başlamıştır. Fenolik reçineler yüzyıllardır bilinen ve kullanım alanı çok geniş olan ayrıca günümüzde hala geliştirilmesi için pek çok çalışmalar yapılan malzemelerdir. Fenolik reçineler yüksek ısıl dayanım ve gelişmiş hibrit teknolojisi ile de anılmaktadırlar. Bu özelliği nedeniyle termal yalıtım malzemesi olarak da pek çok ev aletlerinde, iş ekipmanlarında ve kablolarda kullanılmaktadırlar (Huang vd. 2005, Zhou vd. 2008).

Fenolik reçineler metal yerine kullanımlarıyla da oldukça dikkat çekmektedirler. Daha hafif ve uygun maliyetli olmaları, elektronik, enstrüman muhafazaları, pompa ve motor parçaları gibi malzemelerdeki kullanımları da her geçen yıl giderek artmaktadır. Ayrıca fenolik reçineler bağlayıcı olarak da uzun yıllardır kullanılmaktadırlar (Wang vd. 2005). Özellikle araba parçalarında fenolik reçinelerin kullanımı yaygındır. Fren balataları, disk balataları ve debriyaj gibi sürtünmenin fazla olduğu yerlerde kullanılmaktadırlar (Polijansek ve Krajnc 2005).

Karbon fiber takviyeli fenolik reçineler de son zamanlarda yüksek mukavemet, aşınma direnci, ısıl dayanım ve sürtünme direnci gibi özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi çekmektedirler (Hirano ve Asami 2012).

1.3 Piroliz

Piroliz (pyrolysis) Yunanca'da "pyr" ateş ve "olysis" ortaya çıkmak anlamındaki kelimelerden türetilmiştir. Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıl işlem uygulanarak termal bozunması yöntemidir. Piroliz yöntemi ilk kez, petrol krizi olduğunda biyokütlenin ve talaşın sıvılaştırılması ve gazlaştırılmasında kullanılmıştır. Piroliz işlemi sonucu katı, sıvı ve gaz bileşenleri meydana gelir (Aysu vd. 2016).

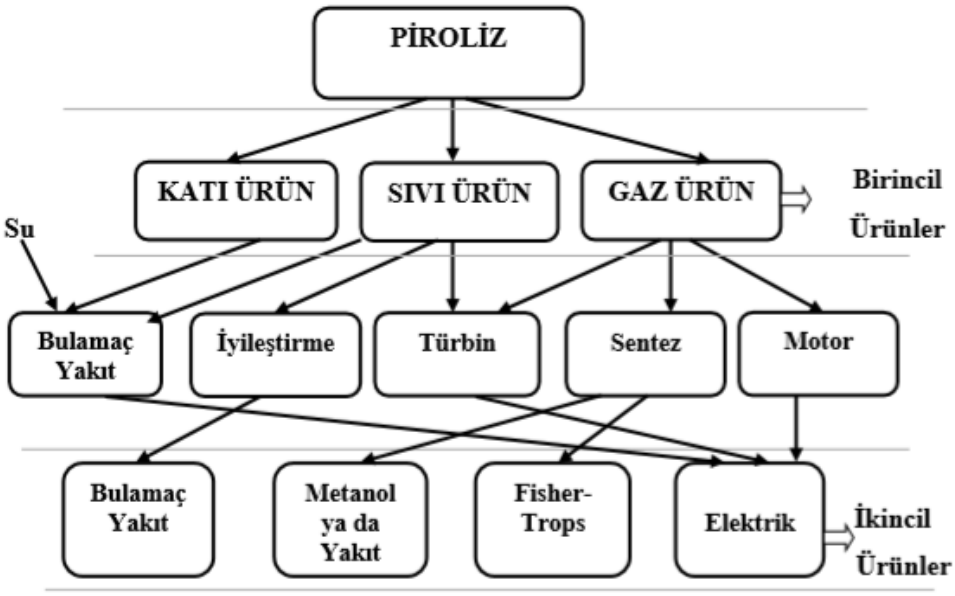
Genellikle piroliz yöntemi, biyokütle kaynaklarından biyoyağ elde edilmesi amacıyla kullanılır. Piroliz reaksiyonu sonucu elde edilen sıvı ürüne "biyoyağ" denir. Bu sıvı ürün koyu kahverengi renkte birçok organik bileşik içeren yapıya sahiptir (Aysu ve Sanna 2015).

Piroliz sonucu meydana gelen katı (çar), organik sıvı (biyoyağ), gaz ve su ürünlerinin verimleri biyokütlenin cinsine, miktarına, reaksiyon sıcaklığına, süresine, ısıtma hızına, parçacık boyutuna, sürükleyici gaz akış hızına vb. gibi birçok parametreye bağlı olarak değişkenlik gösterirler (Üçgül ve Akgül 2010). Piroliz yöntemleri farklı sıcaklıklar ve işlem koşullarına bağlı olarak; geleneksel (yavaş) piroliz ve hızlı (flash) piroliz şeklinde gruplandırılmaktadır (Uzun 2005, Keçeci 2006, Keleş 2009).

1.3.1 Piroliz Ürünleri

Piroliz sonucu oluşan ürünler birincil ve ikincil ürünler diye sınıflandırılabilir. Birincil ürünler herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın direkt kullanılabilirken ikincil ürünlerin kullanımı için bazı ön işlemler uygulamak gerekir. Ayrıca birincil ürünlere iyileştirme teknikleri uygulanarak ikincil ürünlere de dönüştürülebilirler

(Bridgwater ve Cottom 1992). Piroliz sonucu oluşan ürünler Şekil 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Piroliz sonucu elde edilen ürünler (Bridgwater ve Cottom 1992).

1.3.1.1 Katı Ürün (Çar)

Biyokütlenin yapısına bağlı olarak yaklaşık %30-40 oranında ham üründen %2-20 arasında kül elde edilmektedir. Çar ürün yavaş pirolizde uzun süren saatler veya günler sonunda elde edilirken bu süre hızlı pirolizde daha kısadır. Hızlı piroliz yöntemi tercih edildiğinde yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilebilmektedir. Buna karşın yavaş pirolizde ise katı ürün verimi daha yüksek olmaktadır. Çarın metalürjide (bakır, çelik, nikel vb. üretiminde), kimya endüstrisinde kullanım alanları bulunmaktadır (Bridgwater ve Bridge 1991).

1.3.1.2 Gaz Ürün

Piroliz işlemi sonucu oluşan gaz ürün H_2, CO_2, CO, CH_4, H_2O, propan, propilen, bütan, büten, etan vb. organik bileşiklerin buharları gibi doymuş ve doymamış hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde,

beslemenin kurutulması vb. alanlarda kullanılmaktadır (Bridgwater ve Bridge 1991, Goyal vd. 2008).

1.3.1.3 Sıvı Ürün (Biyoyağ)

Piroliz sonucu oluşan sıvı ürün biyo yakıt, odun distilatı, pirolitik katran,biyoyağ gibi çeşitli isimlerle adlandırılmaktadır. Biyoyağın düşük pH, yüksek viskozite, su içermesi ve yüksek sıcaklıklarda bozunması gibi bazı dezavantajları da vardır. Petrolden türeyen yakıtlar ile odun pirolizi sonucu oluşan biyoyağ kıyaslandığında aralarında elementel bileşim olarak bazı farklılıklar gözlenmektedir (Zheng vd. 2006).

Biyoyağın içerisindeki organik maddeler aşağıdaki gibidir:

- Asitler: Formik, asetik, propanoik, hekzanoik, benzoik vb.
- Esterler: Metil format, metil propionat, butirolakton, metil bütirat vb.
- Alkoller: Metanol, etanol, 2-propen-1-ol, izobütanol vb.
- Ketonlar: Aseton, 2-bütanon, 2 pentanon, 2-siklopentanon, 2,3 pentendion, 2-hekzanon, siklo-hekzanon vb.
- Aldehitler: Formaldehit, asetaldehit, 2-bütenal, pentanal, etandial vb.
- Fenoller: Fenol
- Alkenler: 2-Metil propen, dimetilsiklopenten vb.
- Aromatikler: Benzen, toluen, ksilen, naftelen, fenantren vb.
- Azotlu bileşikler: Amonyak, metilamin, piridin, metilpridin vb.
- Furanlar: Furan, 2-metilfuran, furfural vb.
- Gayakoller: 2 Metoksi fenol, 4-metil gayakol, etil gayakol vb.
- Şekerler: Levoglukosan, glukoz, fruktoz vb.

İçerdiği inorganik maddeler ise Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, V, Cl vb.'dir (Goyal vd. 2008).

Elde edile sıvı ürün yakıt için uygun olup, petrol rafineri besleme hammaddesine karıştırılabilir özelliğe sahiptir. Ayrıca katalizörlerden faydalanılarak özelliği iyileştirilip rafine yakıt üretimi için ya da kimyasal besleme hammaddesi olarak da kullanımı mümkündür. Biyoyağ kalorifik değerinin yüksek olması, taşınabilir ve depolanabilir olması, azot ve kükürt içeriğinin düşük olması vb. gibi nedenlerden dolayı yakıt olarak kullanımı tercih edilmektedir (Park vd. 2009).

Biyoyağın kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

- Motor yakıtı olarak dizel yakıtlı araçlarda,
- Enerji üretiminde,
- Reçine ve bazı kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Örneğin ahşap koruyucular, yapıştırıcılar vb. (Goyal vd. 2008).

Biyoyakıtlar %35-40 oranında oksijen içeriğine sahiptirler. Oksijen içeriğinin fazla olması ise enerji yoğunluğunun azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca asidik bileşiklerin fazlalığı da biyoyakıtın kararsız yapıda olmasına neden olur. Oldukça karmaşık bir yapıya sahip olan biyoyağın kaynama noktası geniş bir aralıkta gözlenmektedir. 100°C'de kaynamaya başlayan biyoyağ sıcaklık 250-280°C'lere ulaştığında kaynama sona erer ve geride %35-50 civarında katı atık kalır (Oasmaa ve Czernik 1999).

Biyoyağın içerisinde oldukça düşük pH (2-3) aralığına sahip asetik asit, formik asit gibi asitler mevcuttur. Bu yüzden biyoyağ aşındırıcı, keskin ve serttir. Ulaşım amacı ile motorlu araçlarda kullanılmak isteniyor ise kullanmadan önce ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir (Sipilae vd. 1998).

1.3.2 Biyokütle Kaynağı: Pirinç Bitkisi

Ülkemizde daha çok Marmara ve Karadeniz bölgelerinde üretilen pirinç buğdaygiller ailesinden *Oryza sativa* L. cinsi tarım bitkisi olup koruyucu bir kabuk içerisinde bulunur. Hasatı yapılan pirincin yaklaşık olarak %18-20'lik kısmı

kabuktan oluşmaktadır. Pirinç küspesi yapısında selüloz, hemiselüloz ve ham lif gibi değerli karbonhidratların yanı sıra %20 civarında da silisyum dioksit (SiO_2) bulundurur (Atukeren 2011).

Pirinç insanoğlunun kullandığı ana besin maddelerinden biridir. Food Agriculture Organization'ın yayımlanan verilerine bakıldığında, 2011 yılı için yaklaşık olarak dünyada 722 milyon ton pirinç yetiştirilmiş olup yetiştirilen pirincin yaklaşık %20'si civarında pirinç küspesi elde edilmiştir. Ülkemiz için bu veriler ise 2002 yılından günümüze kadar pirinç üretim, tüketim ve ihracaat oranı her yıl düzenli bir artış göstermektedir (Uçarkoşar 2013).

Pirinç küspesi içeriği, %50 selüloz, %25-30 lignin ve yaklaşık olarak %15-20 silisten oluşmaktadır. Pirinç küspesinin içeriği üretilen bölgenin coğrafi konumuna, iklim koşullarına, hasat edileceği zamana; kullanılan gübrenin içeriğine bağlı olarak farklılık göstermektedir. Pirinç küspesi oksijenli ortamda yakıldığı zaman ağırlıkça %18-22 oranında kül oluşur. Pirinç küspesinin yapısında bulunan silis, kabukların dış çeperlerinde toplanmıştır. Pirinç kapçığı külü gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanı sebebiyle adsorpsiyon kapasitesi yüksek olan bir maddedir (Mazlum 1989). Resim 1.1'de pirinç küspesi görülmektedir.



Resim 1.1 Pirinç küspesi.

Pirinç küspesi Mısır ve Japonya gibi ülkelerde refrakter üretiminde hammadde olarak, hafif beton üretiminde hafif agrega olarak, çeltik üretiminde yalıtım malzemesi olarak kullanılmakta olduğu bilinmektedir. Külü ise son yıllarda

çimentoda puzolan malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır (Mazlum 1989). Yüksek oranda silis içeren pirinç küspesi, 500-700 °C arasında yavaş yanarak ortaya amorf ve boşluklu yapıya sahip kül ortaya çıkarmaktadır (Neville 2000).

1.4 Refrakterler

Refrakter yüksek sıcaklıklara dayanabilen malzemelerin genel adı olarak bilinmekte olup Latince inatçı, dirençli anlamlarında ifade edilen "refractorius" kelimesinden gelmektedir. Önceleri yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeler ateş tuğlası olarak bilinse de günümüzde yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyabilen malzemelerin kullanım alanlarına bakıldığı zaman bu tanımlamanın oldukça yetersiz olduğu görülmektedir. Refrakterler yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruyabilen malzemeler olduğundan ısıyı geçirmezler. Bu özellikleri nedeniyle yakıt tasarrufu sağlarlar ve CO_2 salınımını azaltarak çevreye ve ülke ekonomisine katkı sağlarlar (Yarbil 2012).

Refrakterlerin ISO'ya (International Standard Organization) ve TSE 'ye (Türk Standartları Enstitüsü) göre tanımlaması ve sınıflandırması birbirinden farklı olsa da sanayide terim birliğini sağlamak amacıyla uluslararası kabul edilen tanımlama ve sınıflandırma kullanılır. ISO 1109-1975 (E), ISO 1927-1975 (E), TSE 2334 ve TSE 2335 'e göre tanımlama ve sınıflandırma "Ateşe dayanıklı (refrakter) malzeme; metaller ve metal alaşımları dışında olup, ateşe dayanıklılık sıcaklığı 1500°C'den az olmayan malzeme ve mamullerdir" şeklinde ifade edilmiştir (DPT 2001).

Refrakterler en çok demir-çelik sektöründe kullanılırken bunu çimento, kimya, seramik ve demir dışı metaller sanayileri takip etmektedir. Fırınlarda uygulanan süreçler fırının tipine, üretimin tür ve teknolojisine bağlı olarak değişmektedir. Bu farklılıklar değişik özelliklerde refrakterler kullanmayı gerektirmektedir. Dolayısıyla farklı özelliklerde ve türlerde refrakter malzemeler üretilmektedir.

Refrakter malzemelerin genel özellikleri:

- İyi derecede iletken malzemeler değildirler,
- Yüksek basınç altında kırılgan yapıdadırlar,
- Erime noktaları yüksek malzemelerdir,
- Havada stabildir,
- Oksidasyona maruz kalmazlar,
- Mikro ve makro yapıda heterojendirler (Yarbil 2012).

Dünyada refrakter malzemelerin tarihsel gelişim süreci ateşin bulunmasıyla başlamıştır. Refrakter malzemeler ortaçağda kimyacılar tarafından fırın ve pota yapımında kullanılmıştır. Günümüzde kullanılan şekilli refrakter malzemeler 18. yüzyılın ortalarında ilk kez İngiltere'de üretilmiş, bu şekilde refrakter sanayisi doğmuştur. Refrakter sanayisi doğuşundan bu yana en büyük gelişimi son 50 yıl içinde göstermiştir (DPT 2008).

Ülkemizde ise ilk refrakter malzeme 1934 yılında Kırıkkale Çelik Fabrikası tarafından üretilmiş olan Sinter Manyezittir. Refrakter malzeme üretimini gerek yerli gerekse yabancı sermaye ortaklı pek çok fabrika takip etmiştir (DPT 2001).

1.4.1 Refrakterlerin Yapısal Özellikleri

Refrakter malzemeler yüksek derecede sıcaklıklara direçli olduklarından farklı sıcaklıklarda termal gerinim ve zorlanmalara, mekanik aşınma ve korozyana maruz bırakılabilirler. Kullanılacağı yere uygun kriterlerde değişik tür ve özelliklerde refrakter malzemeler tasarlanıp üretilebilir. Refrakter malzemelerin özellikleri çoğunlukla yapılan testlerle ölçülebilir ve bu testler refrakter malzemelerin performansını gösterir (Banerjee 2004).

1.4.1.1 Refrakterlerin Fiziksel Özellikleri

Refrakter malzemeler dövülebilirlik, akışkanlık, yoğunluk, porozite, sıcak ve soğuk dayanımı, mekanik aşınma gibi pek çok fiziksel özelliklere sahiptirler. Fiziksel özelliklerini ve performanslarını belirleyebilmek için bazı testlere tabi tutulurlar. Refrakter malzemelerin yoğunluk, porozite, sıcak ve soğuk dayanımı ile mekaniksel aşınma özelliklerini ASTM test standartlarına göre belirlenebilir, elde edilen sonuçlara göre sınıflandırılıp karakterize edilebilirler (Banerjee 2004).

1.4.1.2. Refrakterlerin Kimyasal Özellikleri

Refrakter tanelerinin kimyasal analizi, kurdukları bağ yapısı ve refrakterin yüksek sıcaklık etkisi altında sıvı fazın etkilerine direnme yeteneğine göre kimyasal özellikleri tayin edilir. Ayrıca refrakterlerin erozyon ve korozyonlara karşı gösterdikleri dirençler de kimyasal yapısını tayin etmede önemli bir yere sahiptir (Banerjee 2004).

Refrakterler, yüksek sıcaklıklarda korozif sıvılardan (cüruf içeren sıvılar) dolayı korozyona maruz kalırlar (Banerjee 2004). Cüruflar değişik oksitlerin (kalsiya, silika, alümina ve magnezya vd.) karışımından meydana gelen karmaşık bir karışımdır (Gürel ve Altun 2009). Eriyik cüruf ile refrakter malzeme temas ettiğinde refrakterin ara yüzeyinde cüruftan dolayı korozyon nedeniyle mekaniksel bozunmalar ve hasarlar meydana gelir (Gürel ve Altun 2009).

Refrakter malzemeler korozyona uğradıklarında refrakter yüzeyinde meydana gelen hasar seviyesi refrakterin yapısındaki tanelerin boyutuna ve refrakterlerin kurdukları bağ yapısı özelliklerine bağlıdır. Ayrıca refrakterlerde görülen korozyon, gözeneklerde gaz ya da sıvıların penetrasyonu (nüfuz etmelerinden) nedeniyle de gerçekleşebilir (Banerjee 2004).

Bir refrakterin oluşumunda doğru tane ve bağ seçimi çok önemli olup kullanılacağı yere göre belirlenir. Örneğin demir sanayisinde alümina ve silika içeren refrakter

malzemeler tercih edilirken çelik sanayisinde yapısında magnezya içeren refrakterler tercih edilir (Banerjee 2004).

1.4.2 Refrakter Üretiminde Kullanılan Katkı Maddeler

Refrakter malzemelerin üretiminde katkı olarak grafit ve fenolik reçine akla ilk gelen maddelerdir. Bazik refrakterler, grafit ilavesi ile sıvı metal ve cüruf korozyonuna karşı oldukça dayanıklı hale gelirler. Grafit cüruf tarafından ısıtılmaması ve yüksek ısıl şok direncinin olması nedeniyle bazik refrakterlerde kullanılmaktadır.

Refrakter malzemelerin gelişmesiyle ziftin yerine bağlayıcı malzeme olarak fenolik reçineler daha çok kullanılmaya başlanmıştır. Sanayide farklı reçineler kullanılsa da bunlardan en çok tercih edileni fenol formaldehit reçineleridir. Reçine ve zift kıyaslandığında reçinenin zifte göre daha iyi özellikleri olduğundan reçine kullanımı daha çok tercih edilir. Bu özeliklerden bir tanesi reçinenin daha yüksek oksidasyon dayanımına sahip olmasıdır (Sağlam 2006).

1.5 MgO-Karbon Refrakterler

MgO-Karbon tuğlalar 20. yüzyılın ortalarında Amerika'da geliştirilmesine rağmen Amerika'da çelik üretim endüstrisinde çok fazla kullanılmamıştır. 1980'li yılların başlarında Japonya'da MgO-Karbon tuğlalar çelik üretim endüstrisinde su soğutmalı elektrik ark ocaklarında kullanılmıştır. Günümüzde elektrik ark ocaklarında, pota ocaklarında, bazik oksijen konvertörlerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Refrakterlerde cürufa ve korozyona karşı dayanımı artırmak için karbon kullanılır. 3 Çeşit karbon türü bulunur. Bunlar; bağlayıcı karbon, karbon siyahı ve doğal grafittir.

Magnezit ve grafit arasında daha iyi bir bağ yapısı elde edebilmek amacıyla pişirme esnasında katı karbona dönecek ve dolayısıyla toplam karbonu artıracak sıvı reçine veya zift kullanılır. Bu bağlayıcılar istenilen mukavemete ulaşabilmek için taneler

arasındaki bağı sertleşerek ve 1000 °C'den yüksek sıcaklıklarda karbon gruplarına dönüşerek oluştururlar. Eğer kalıcı karbon miktarı % 7'den az ise karbon siyahı şeklinde normal karbon ilave edilir. Yüksek miktarda karbon gerekirse doğal pul grafit kullanımı % 25'e kadar arttırılabilir. Grafit yoğunluğunun manyezitten düşük olması nedeniyle grafit ilave edilmesi yoğunluğu düşürür ve düşük yoğunlukta basınca mukavemeti getirir. Aynı zamanda termal genleşme düşer, ısı iletkenliği ve termal şok direnci artar. Bu sayede tuğla bünyesi daha esnek olur.

Zift bağlı MgO-Karbon tuğlalar ve dolomit tuğlalarda zift, bağlayıcı malzeme olarak kullanılır ve bu esnada karbonize olur. Böylece cüruf atağına karşı dayanımı ve termal mukavemeti artırır. Fakat bu malzemeler ağırlıkça % 10'dan daha az karbon içeriğine sahiptirler. Yani yapısal mukavemetin arttırılması için karbon içeriğinin arttırılması gerekir. Fenolik reçinelerin bağlayıcı malzeme olarak kullanılmasıyla birlikte ağırlıkça % 10'dan fazla karbon içeren magnezya-karbon tuğlaların üretimi sağlanmış ve bu sorun ortadan kaldırılmıştır. Reçine bağlı tuğlaların karbon içeriği ağırlıkça % 10-25 arasında değişmektedir (DPT 2001).

Reçine bağlayıcıların zifte göre avantajları:

- Reçine bağlı tuğlalarda gaz çıkışı fazla değildir. Bu nedenle çevreye zararı daha azdır.
- Reçine bağlı tuğlalar yüksek sıcaklıklarda daha dayanıklıdır.
- Reçine kullanılan tuğlalar daha kısa sürede kurutulurlar.
- Reçine bağlı tuğlalar daha yüksek mukavemet ve aşınma dayanımına sahiptirler (Özşahin 1988).

1.5.1 Refrakter Tuğlalarda Kullanılan Fenolik Reçineler

Günümüzde karbon içeren refrakterlerde kullanılan en yaygın bağlayıcı fenolik reçinelerdir. Fenolik reçinelerin özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Fenolik reçinenin grafit ve refrakter agregalara karşı kimyasal ilgisi onun kolaylıkla bünyeye penetrasyonuna neden olur.
- Daha yapışkan oldukları için tuğlanın dayanımını arttırır.
- Kuru dayanımı yüksektir ve ısıtılıp biçimlendirildikten sonra soğuyup sertleşir.
- Kuvvetli karbon bağlarının oluşunu sağlayan yüksek karbon içeriğine sahiptir.
- Çevre kirliliği fenolik reçinelerde zifte göre daha azdır.
- 2 Çeşit fenolik reçine vardır: Isıtılıp biçimlendirildikten sonra soğuyup sertleşen resol reçine ve termoplastik olan novalak reçinedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Zheng Ji-Lu (2007), pirinç küspesine 420°C-540°C sıcaklık aralıklarında akışkan yataklı proseste hızlı piroliz işlemi uygulamıştır. Pirinç küspesinden en yüksek biyoyağ verimi (%56) 465°C'de elde edilmiştir. Elde edilen biyoyağın kimyasal bileşimi GC-MS analiziyle belirlenmiştir. Aynı zamanda biyoyağın ısıl değeri, stabilitesi ve korozyon özellikleri içinde incelemeler yapılmıştır. Elde edilen biyoyağın alternatif yakıt olarak taşıtlarda kullanılabilmesi için rafine edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Biswas vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada piroliz sıcaklığı ve seçilen biyokütle çeşidinin, piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Biyokütle kaynağı olarak mısır koçanı, buğday samanı, pirinç samanı ve pirinç küspesi seçilmiştir. Çalışmada 300, 350, 400, 450°C sıcaklık değerleri ile sabit yataklı reaktörde geleneksel piroliz yöntemi uygulanmıştır. Mısır koçanı, buğday samanı, pirinç samanı ve pirinç küspesinin optimum sıcaklıkları sırasıyla 450, 400, 300, 350°C ve bu sıcaklıklardaki biyoyağ verimleri sırayla % 47,3, % 36,7, % 28,4, % 38,1 olarak bulunmuştur.

Sarıkaya (2018) tarafından yapılan çalışmada atık lastik ve pirinç küspesi karışımının kopirolizi 450°C sıcaklıkta, 10°C/dk ısıtma hızında ve 1 L/dk azot gazı akış hızında sabit yataklı reaktörde gerçekleştirmiştir. Atık lastik-pirinç küspesi karışımının kopirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün verimi ve kalorifik değeri yüksek alternatif bir yakıt kaynağı olabileceğini gözlemlemiştir.

Arabacı (2018) tarafından yapılan tez çalışmasında pirinç küspesi, haşhaş küspesi ve şeker pancarı küspesinin ikili ve üçlü karışımlarının kopirolizleri 550°C sıcaklıkta, 10°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Şeker pancarı ile pirinç küspesi karışımının kopirolizi sonucu en fazla biyoyağ verimi % 28,4 olarak elde edilmiştir. Elde edilen biyoyağların GC-MS analizi ile ürün karakterizasyonu, FT-IR analizi ile de biyoyağa ait fonksiyonel grupların varlığı incelenmiştir. Elde

edilen sıvı ürünün alternatif yakıt katkı maddesi olarak kullanılabileceğini gözlemlemiştir.

Aierbe vd. (2000), resol esaslı fenolik reçine ön polimerlerinin sentez kinetiği üzerine formaldehit/fenol (F/P) başlangıç oranının etkisini incelemişlerdir. F/P oranı 1,0 ila 2,6 aralığında olacak şekilde hazırlanan karışımlara bazik katalizör olan trietilen amin ekleyerek pH= 8'de tutulmaya çalışılmıştır. Reaktantların dönüşümü ve ilk oluşan yan ürünler yüksek performanslı sıvı kromotografisi (HPLC) ile izlenmiştir. Son ön polimerler ise ^{13}C NMR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Başlangıç pH'sını ayarlamak için gerekli katalizör miktarı, tüketim hızlarını ve türlerin oluşumlarını etkileyen F/P oranı ile azalmıştır. Nihai formaldehit ve fenol konsantrasyonunun hem başlangıç F/P oranına hem de eklenen tri etilen amin miktarına bağlı olduğu belirlenmiştir. İlk oluşan yan ürünlerin maksimum konsantrasyonu artan F/P oranı ile azalırken diğer taraftan di ve tri sübstitüe fenollerle elde edilen maksimum konsantrasyonunun F/P oranından bağımsız olduğu görülmüştür. Daha yüksek molar kütleli bileşikler metilen köprülerinin p-p ve o-p pozisyonlarda fenolik halkaya katılmasıyla oluşturulmuştur. Ancak, o-o pozisyonunda bağlanma gözlenmemiştir.

Polijansek ve Krajnc (2005), farklı fenol formaldehit oranlarında (1,6; 1,8; 1,9 ve 2,0) fenol formaldehit ön polimerini sentezlemişlerdir. Fenolik reçine bileşiminin, monomer oranı, katalizör, reaksiyon şartları ve kalıntı serbest monomerlere bağlı olduğunu belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada fenolün formaldehit ile yaptığı reaksiyonları sırasındaki sıcaklık ve pH şartlarının son ürünün karakteristiğinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Resol ön polimerleri ve bunların ara ürünlerinin kimyasal yapı karakterizasyonu mevcut izomerlerle yakından ilgili olduğundan oldukça komplekstir. Önce, hidroksi metil fenollerin formaldehit ile fenol arasındaki başlangıç reaksiyonları ile oluştuğu, ikinci aşamada hidroksi metil fenollerin kendi aralarında ve aynı zamanda hidroksi metil fenoller ile fenol arasında kondenzasyon reaksiyonlarının oluştuğu ve bu aşamada ise metilen ve metilen-eter köprüleri oluştuğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, PF reçinesinin yapısı F/P' nin başlangıç molar oranına, sıcaklığa ve pH değerine bağlı olduğu

gözlenmiştir. Ayrıca fenol formaldehit ön polimer sentezini görüntülemek için zayıflatılmış toplam yansıma - Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometre (ATR-FTIR) yöntemi kullanılmıştır.

Kaledkowski ve Hetper (2000), fenol formaldehit resol reçinesini tetra alkil amonyum hidroksit katalizörlüğünde sentezlemiş ve bu katalizörün aktivitesi başka bir katalizör olan sodyum hidroksitin aktivitesi ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, gaz kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, ^{13}C NMR spektroskopisi, potansiyometrik titrasyon ve birkaç basit fizikokimyasal metodla reçine içeriğinin kompozisyonu ve özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada tetra alkil amonyum hidroksitin aktif bir katalizör olduğu ve reçine içeriğinin bu katalizör varlığında geleneksel katalizörlere göre daha uzun jelleşme süresi sergilediği tespit edilmiştir. Isıl işlemden sonra bu katalizörün bağlanma kabiliyetinin daha iyi olduğu ancak sodyum hidroksite göre aktivitesinin çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Pratikte suyla elde edilebilir reçinelerin sınırlı karışabilirliğinden dolayı tetra propil veya tetra bütil amonyum hidroksit katalizörlerini kullanmak yerine tetra metil veya tetra etil amonyum hidroksit kullanılmasının daha iyi olacağı ileri sürülmüştür.

Manfredi vd. (1999), resol reçinelerin yapısal ve viskoelastik özellikleri arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Fenol ve formaldehitin farklı molar konsantrasyon oranlarında (F/P) resol reçineler sentezlenmiş (1,2; 1,3; 1,4; 1,6; 2,0 ve 2,5) ve bu resoller katalizörsüz ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karakterizasyon testleri, IR ve kimyasal yöntemlerle yapılmıştır. İşlem görmüş reçinelerin viskoelastik özelliklerinden depolama modülü, tanδ, tanδ (ΔT) genişliği ve depolama piki gibi karakteristik özellikleri ile basma modülü ve boşluk içeriği de belirlenmiştir. Metilen köprüsü konsantrasyonu fenolün pozisyonuna bağlı olduğu ve p–p', o–p', o–o' sırasında olduğu görülmüştür. Metilen köprüsünün toplam konsantrasyonu ölçülmüş ve sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak F/P molar oranı 1,3 ve 1,4 arasında olan resolün, en yüksek toplam metilen köprü konsantrasyonu ve en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu belirtilmiştir.

Huang vd. (2005), 19 farklı metal katalizörün kullanımını ve novalak reçinelerin o-o bağ oranları arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Novalak reçinenin orto-orto bağ oranları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analizleriyle belirlenmiştir. Bu çalışmada farklı katalizörlerin etkisi ve fenol formaldehit molar oranı, reaksiyon pH'ı ve reaksiyon süresi gibi değişkenlerin etkileri incelenmiştir. Fenol-formaldehit reçineleri, reaksiyon şartlarının ayarlanması ile orto pozisyonunun belli bir oranında sentezlenmiştir. Reçinelerin orto-orto bağlarının daha yüksek oranda olabilmesi için katalizör olarak organik asitin metal tuzları özellikle Zn^{+2}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2},Cd^{+2} ve Ca^{+2} gibi tuzlar seçilmiştir. P/F molar oranı, 1,2 ve 1,3, metal iyonu/fenol oranı %3-5, pH yaklaşık 5 ve 4-6 saatlik reaksiyon süresinde çinko asetatın optimum katalizör etkisi gösterdiği belirlenmiş ve orto-orto bağ oranının %90'ın üzerine çıktığı bulunmuştur. Buna bağlı olarak, orto-orto bağlarının daha yüksek oranlarının eldesi için, daha düşük aktivasyon enerjisi, daha düşük ısıl işlem sıcaklığı ve daha kısa ısıl işlem süresinin gerekli olduğu ileri sürülmüştür. Reçinelere uygulanan ısıl işlem sırasında orto-orto bağlarının çeşitli oranlarının eldesi için sıcaklık ve zaman arasında doğrusal bir ilişkinin dikkate alınması gerektiği vurgulanmıştır.

Zhang (2015), tarafından yapılan çalışmada biyo-fenolik bileşikler odunsu biyokütleden, hidrotermal sıvılaştırma veya ligninin hidrolitik depolimerizasyonu yoluyla üretilmiştir. Bu biyo-fenolik besleme stokları, biyo bazlı PHMF (BPHMF) reçinelerinin üretiminde petrol bazlı fenolün kısmen yerini almak için kullanılmıştır. PHMF ve BPHMF reçineleri için tüm çapraz bağlama reaksiyonlarının kür kinetiğini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılmıştır. Sertleşme sıcaklığı ve reaksiyon süresi dahil olmak üzere farklı işlem parametrelerinin etkileri araştırılmıştır.

Bostancı (2017), tarafından yapılan çalışmada atık lastiklerin pirolizi ile elde edilen ürünlerin MgO-C refrakterleri için alternatif karbon kaynağı ve bağlayıcı malzeme olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Atık lastiklerin pirolizi 500°C sıcaklıkta 15°C/dk ısıtma hızında ve 0,5 L/dk N_2 gazı akış hızında gerçekleştirilip MgO-C refrakter malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. Üretilen refrakter malzemelere %

açık gözenek, yoğunluk, soğuk basma mukavemet, 3 noktalı eğme mukavemet ve ısıl şok testleri ile dayanımları belirlenerek sektörde üretilmekte olan MgO-C refrakter tuğlaların özellikleri ile kıyaslanmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada pirinç küspesinden yararlanılarak piroliz yöntemiyle biyoyağ elde edilerek bu biyoyağdan fenolik reçine sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Tez çalışmasında piroliz işlemi için biyokütle kaynağı olarak kullanılan pirinç küspesi Edirne Erdoğanlar Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.'den temin edilmiştir.

Çalışmada kullanılan ekipmanlar aşağıda yer almaktadır.

a. Muhtelif cam ve porselen laboratuvar malzemeleri
b. Evaporatör (Heidolph Rotary)
c. Elektronik hassas terazi (Ohaus)
d. Fırın (Protherm/PLF 110/8)
e. Desikatör
f. Etüv (Jeio Tech/OF-11E)
g. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/Jeol JSM 5600 LV)
h. Elek seti (Zara)
i. Termogravimetrik Analiz Cihazı (Linseis Thermowaage L 81)
j. Gaz Kromatografisi Cihazı (Shimadzu HP-5MS)
k. FT-IR Spektrometresi (Bruker Tensor 27)
l. Piroliz Reaktörü (Defne Mühendislik)
m. Çelik Reaktör
n. UV-Visible Spektrofotometre (Shimadzu UV mini-1240)
o. 100 Tonluk Pres (Hürsan)
ö. MSE Furnace ATM_ELV_1700_12_(CH) Fırın
p. Basma Test Cihazı (Liya)
r. Shimadzu AGS-X

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler aşağıda yer almaktadır.

a. Etanol (teknik)
b. n- Hekzan (teknik)

c. Etil alkol (teknik)

d. NaOH (Merk)

e. H_2SO_4 (Merk)

f. CH_2Cl_2 (teknik)

g. Fenol (Sigma-Aldrich)

h. Glikoz (Sigma-Aldrich)

ı. TEAC (Sigma-Aldrich)

i. $CrCl_2$ (Sigma-Aldrich)

j. $CrCl_3.6H_2O$ (Sigma-Aldrich)

k. Aseton (teknik)

l. Metanol (teknik)

3.1 Piroliz İçin Hammaddenin Hazırlanması

Pirinç kabukları ilk olarak oda sıcaklığında 3 gün kuru bir zeminde yayılarak içerisindeki nem giderilmiş ve piroliz işlemine hazır hale getirilmiştir. Pirinç küspesine ön analizler (kül, nem, uçucu madde, sabit karbon, yağ, selüloz ve lignin miktarı tayini vb.) uygulanmıştır.

3.2 Hammaddenin Termogravimetrik Analizi

Pirinç küspesinin termal davranışını ve termal bozunma sıcaklığını belirleyebilmek amacıyla Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Pirinç küspesinin TG ve DTA verileri incelenmiştir.

3.3 Hammaddenin Pirolizi

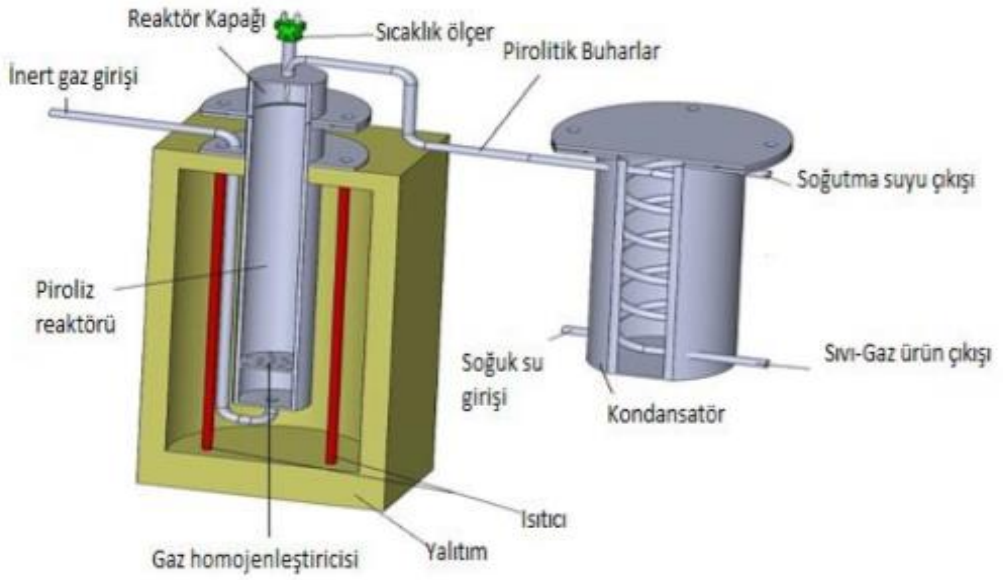
Pirinç küspesi pirolizi Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan sabit yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Pirinç küspeleri 50 cm uzunluğunda, 5 cm çapında ve 3 mm et kalınlığına sahip çelik sabit yataklı reaktöre konulmuştur (Resim 3.1)

Reaktörde kontrol paneli sayesinde istenilen parametre değerleri (sıcaklık, ısıtma hızı, bekleme süresi vb.) ayarlanarak kontrollü piroliz işlemi uygulanmıştır.



Resim 3.1 Piroliz reaktörü.

Piroliz işlemi için sabit yataklı reaktörde inert atmosfer ortamını sağlayabilmek için sürükleyici gaz olarak azot gazı (N_2) kullanılmıştır. Azot gazı, piroliz işlemi süresince 1 L/dk akış hızında reaktörün alt kısmından beslenmiştir. Piroliz işleminde açığa çıkan gazlar azot gazı ile beraber yoğuşturucuya doğru sürüklenmektedir. Soğutucuda yoğuşan biyoyağ su karışımı toplama kabında biriktirilmiştir. Piroliz işleminde kullanılan reaktörün şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün şematik gösterimi (Sarıkaya 2018).

Piroliz işlemi 400-600°C sıcaklık aralığında ve 50-100°C/dak ısıtma hızı aralığında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1'de pirinç küspesinin pirolizi işleminde kullanılan deney şartları verilmiştir.

Çizelge 3.1 Piroliz işleminde kullanılan deney şartları.

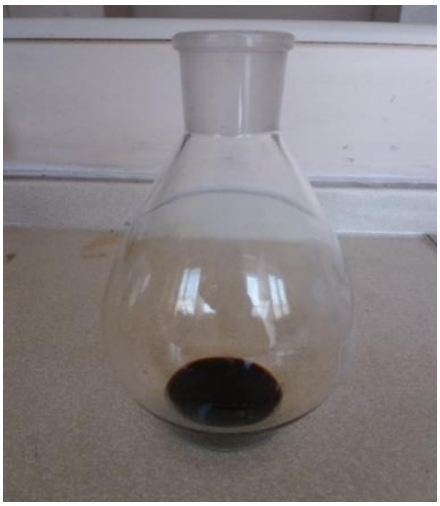
Sıcaklık (°C)	Numune Miktarı (g)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)	Azot Debisi (L/dk)
400	50	100	20	1
500	50	100	20	1
600	50	100	20	1
500	50	50	20	1
500	50	75	20	1

Piroliz sonucunda cihazın soğutucu kısmında kalan organik sıvı kısım diklormetan ile yıkanmış ve toplama kabında biriken kısım ile birleştirilmiştir. Karışımdaki biyoyağ fazı yaklaşık 150 mL (toplam) CH_2Cl_2 kullanılarak 3 kez ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi sırasında üst fazda bulunan su uzaklaştırılmıştır. Organik fazdaki CH_2Cl_2 çözücüsü evaporatör yardımı ile uzaklaştırılmıştır (Resim

3.2). Diklormetanın uzaklaştırılması sonucu pirolitik yağ elde edilmiştir (Resim 3.3). Reaktörde kalan çarın tartımı yapılarak verimi hesaplanmıştır (Resim 3.4). Gaz ürünün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.



Resim 3.2 Rotary evaporatörü ile biyoyağdan çözücünün uzaklaştırılması.



Resim 3.3 Pirinç küspesinden elde edilen biyoyağ.



Resim 3.4 Pirinç küspesinden elde edilen çar.

3.4 Biyoyağa Uygulanan Analizler

Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonunda elde edilen biyoyağın karakterizasyonu amacıyla, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılarak biyoyağın özellikleri incelendi.

3.4.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Pirinç küspesinden elde edilen biyoyağın içeriğindeki organik bileşenlerin tespit edilmesi için GC-MS analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır. Çizelge 3.2'de GC-MS analizinde kullanılan cihaz ve çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.2 GC-MS analizi için kullanılan cihazın çalışma koşulları.

Cihaz	**GC-MS (Shimadzu GCMS-QP2020)**	
GC Koşulları		
Kolon	DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) (uzunluk x çap x kalınlık)	
Enjeksiyon modu	Splitless	
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C	
Akış kontrol modu	Çizgisel hız (akış kontrol)	
Kolon akışı	1,2 $mL.min^{-1}$	
Taşıyıcı gaz	Helyum	
Kolon sıcaklık koşulları		
Hız (°C min^{-1})	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)
-	40	0
4	180	0
6	300	0
MS koşulları		
İyon Kaynağı Sıcaklığı	200°C	
Arayüz Sıcaklığı	250°C	
Tarama Aralığı	030-800 m/z	
Kütüphane	Wiley NIST	

3.4.2 FT-IR Spektrometresi

Piroliz sonucu oluşan biyoyağın yapısındaki bileşiklerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan BRUKER Tensor 27

Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazında alındı. Spektrum alınırken biyoyağın susuz spektroskopik saflıkta KBr ile diskleri hazırlanarak kullanıldı.

3.5 Reçine Sentezleri

Çalışmada saf fenolden ve %25 oranında pirinç küspesi biyoyağı + %75 saf fenolden fenolik reçineler sentezlendi.

3.5.1 Fenolden Polihidroksimetil Furfural (PHMF) Reçine Sentezi

Fenolden PHMF reçine sentezi için; 14,1150 g fenol, 24,3 g glikoz, 0,08550 g $CrCl_3.6H_2O$ ve 0,2460 g TEAC (Tetraetilamonyum klorür) tartılarak çelikten yapılmış reaktöre konulmuştur. Reaktör 120°C'deki yağ banyosuna yerleştirilmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 4 saat karıştırılmıştır (Resim 3.5). 4 saat sonunda reaktör yağ banyosundan çıkartılıp oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan karışımın üzerine azar azar aseton ilavesiyle çözünen kısım ile çözünmeyen kısımlar ayrıştırılmıştır. Bu işlem sırasında yaklaşık olarak 40 mL aseton kullanılmıştır. Çözünen kısımlar adi süzgeç kağıdından süzülerek kalan kalıntılar uzaklaştırılmıştır (Resim 3.6). Fenol-PHMF reçinesini çöktürmek için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilip karışım ayırma hunisine alınarak bir süre bekletilmiştir (Resim 3.7). PHMF reçine fazı sulu fazdan ayrılarak istenilen reçine elde edilmiştir (Resim 3.8) (Zhang 2015).



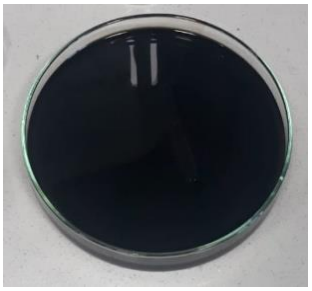
Resim 3.5 PHMF reçine sentezinde kullanılan çelik reaktör.



Resim 3.6 Reçine karışımından aseton ile çözünmeyen kalıntıların süzülerek uzaklaştırılması.



Resim 3.7 PHMF reçine fazı ile sulu fazı ayırma işlemi.



Resim3.8 Fenolden sentezlenen PHMF reçinesi.

3.5.2 Biyoyağ-PHMF Reçine Sentezi

Biyoyağ ve saf fenolden reçine sentezi için 4,5 g biyoyağ, 18,0 g glikoz, 3,5 g su, 7,5 g fenol, 0,30 g TEAC, 0,094 g $CrCl_3.6H_2O$ ve 0,1 g $CrCl_2$ tartılarak çelikten yapılmış reaktöre konulmuştur. 120°C'deki yağ banyosunda manyetik karıştırıcı ile 6 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda reaktör oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Soğuyan karışımın üzerine azar azar aseton ilavesiyle çözünen kısım ile çözünmeyen kısımlar ayrıştırılmıştır. Bu işlem sırasında yaklaşık olarak 40 mL aseton kullanılmıştır. Çözünen kısımlar adi süzgeç kağıdından süzülerek kalan kalıntılar uzaklaştırılmıştır. Biyoyağ-PHMF reçinesini çöktürmek için karışımın üzerine 90/10 (v/v) su-metanol çözeltisi yavaş yavaş ilave edilip karışım ayırma hunisine alınarak bir süre bekletilmiştir. Biyoyağ-PHMF reçine fazı sulu fazdan ayrılarak istenilen reçine elde edilmiştir (Zhang 2015).

3.6 Reçine İçerisindeki Fenolün Dönüşüm Oranının Tespiti

Reçine sentezi reaksiyonunun başlangıcında kullanılan, saf fenol ve biyoyağın içerdiği %60 oranındaki fenolün reçine sentezlendikten sonra ne kadarının reaksiyona girdiğini tespit etmek için UV-Visible Spektrofotometresinden yararlanılmıştır. Bunun için 15,997 g fenol, 27,54 g glikoz 0,0969g $CrCl_3.6H_2O$, 0,2788 g TEAC içeren karışım içerisine 40 mL aseton ilave edilip 400 mL (90/10) (v/v) metanol-su ile reçine çöktürülmüştür. Reçine karışımı 1000 mL'lik ayırma hunisine konularak ayırma hunisinin üst fazından reçine ayrılmıştır. Alt faz ise başka bir kaba alınmıştır. Bundan 5 mL alınıp 120 kat saf su ile seyreltilmiştir. Çözeltiden bir miktar alınarak UV küvetine konulup UV-Visible Spektrofotometrede fenolün maksimum absorpsiyon dalga boyu olan λ_{max}=270 nm dalga boyunda ölçülerek reçinedeki fenol dönüşüm oranı tespit edilmiştir. UV-Visible grafiği çizilmiştir. Aynı işlemler reçine yapılmadan önceki karışım içinde uygulanmıştır (Zhang 2015).

3.7 PHMF Reçineden Refrakter Tuğla Üretimi

Çalışmada, pirinç küspesinin pirolizi ile elde edilen biyoyağ, bu biyoyağdan %25 oranında ve saf fenolden %75 oranında kullanarak elde edilen Biyoyağ-PHMF reçine, saf fenolden yapılan PHMF referans reçine (fenol reçine) kullanılarak Çizelge 3.3'de belirtilen kompozisyonlar üretilmiş ve elde edilen refrakter tuğlalara fiziksel ve mekanik testler yapılmıştır.

Çizelge 3.3 Üretilen MgO-C refrakter kompozisyonlar.

Kompozisyon	Bağlayıcı Reçine
R	Sektörde yaygın kullanılan endüstriyel bağlayıcılar (sıvı reçine ve toz novalak)
F	Saf fenol ile sentezlenen reçine
P	Pirinç küspesi pirolizi ile elde edilen sıvı biyoyağ ürün
PF	%25 Pirinç küspesi pirolizi ile elde edilen sıvı biyoyağ+ % 75 fenol içerikli

MgO-C Refrakter malzemeleri Çizelge 3.3'de belirtilen reçeteye göre Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında, özel yapım mikserde karıştırılıp Hürsan marka 100 tonluk preste 5'er adet 50mm x 50mm x 50mm boyutlarında 100 MPa (92 bar) basınçta küp şeklinde hazırlanmıştır. Aynı preste aynı kompozisyona sahip refrakter malzemeler 25mm x 25mm x 150mm boyutlarında 100 MPa (92 bar) basınçta çubuk şeklinde hazırlanmıştır. Şekillendirme işlemleri sonunda numuneler numaralandırılarak temperlemeye hazır hale getirilmiştir. Çizelge 3.4'te üretilen MgO-C refrakter kompozisyona ait reçete verilmiştir.

Çizelge 3.4 Üretilen MgO-C refrakter kompozisyonlara ait reçeteler.

1-4 mm MgO (%)	0-1 mm MgO (%)	Toz (-63µm) MgO (%)	Pul Grafit (%)	Sıvı Bağlayıcı Türleri Toplam (%)	Novalak (%)	Hegzamin (%)	Antioksidan (%)
50	30	10	10	2	2	0,02	1

Belirlenen kompozisyonlar Necmettin Erbakan Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü laboratuvarında MSE Furnace ATM_ELV_1700_12_(CH) model yüksek sıcaklık fırınında 250 °C sıcaklıkta 3 saat süresince bekletilerek temperlenmiştir. Temperleme işleminde 5°C/dk'lık ısıtma hızı kullanılmıştır.

3.8 Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçümünde kullanılan metod; Archimedes prensibine dayanmaktadır. Çalışmada, farklı kompozisyonlarda hazırlanan refrakter tuğla parçaları oda koşullarında 24 saat suda bekletildi. Bu sayede porlarda bulunan hava çıkarılarak porların su ile dolması sağlandı. Daha sonra Archimedes düzeneği hazırlanarak numuneler düzeneğe yerleştirildi. Hassas terazide tartılarak kaynatılan numunelerin su içerisindeki ağırlıkları belirlendi (wb). Daha sonra sudan çıkarılan numuneler yüzeyi kâğıt havlu ile silinerek yüzeyindeki suyu alınıp, yaş ağırlıkları hassas terazi yardımı ile tespit edildi (wc). Son adımda ise parçalar etüvde kurutularak kuru ağırlıkları hassas terazide belirlendi (wa). % Görünen porozite ve yığınsal (bulk) yoğunluk değerleri aşağıdaki eşitliklere göre hesaplandı:

$$\% \text{ Görünen Porozite} = [(wc - wa) / (wc - wb)] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Yığınsal (Bulk) Yoğunluk} = [wa / (wc - wb)] \quad (3.2)$$

3.9 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

3.9.1 Soğuk Basma Mukavemet Testi

Şekillendirilen numunelere Necmettin Erbakan Üniversitesi İnşaat Mühendisliği Bölüm Laboratuvarında Liya marka basma test cihazı kullanılarak 4 kN/sn hızda 200 ton yük uygulandı. Elde edilen basınç değerleri (N); kesit alanına (mm^2) bölünerek mukavemet değerleri (MPa) hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Pirinç Küspesi Ön Analiz Sonuçları

Pirinç küspesine uygulanan nem, kül, uçucu madde, yağ, lignin, selüloz ve sabit karbon miktarı analizleri sonucu elde edilen değerler de Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Pirinç kabuğu ön analiz sonuçları.

Birim	Nem	Kül	Uçucu Madde	Yağ	Lignin	Selüloz	Sabit karbon
%	8,17	17,5	60,78	12,6	30,6	43,64	13,55

Pirinç küspesinin sert bir yüzeye, düşük kütle yoğunluğuna ve yüksek miktarda amorf silika içeriğine sahip olduğu (Gramineae bitkileri arasında en yüksek olan) bilinmektedir (Zhang *et al*. 2013). Pirinç küspesinin ön analizi sonucunda nem miktarı %8,17, kül miktarı %17,5 ve uçucu madde miktarı %60,78 oranında bulunmuştur. Literatüre göre biyokütle kaynaklarında nemin %10'un altında olması istenmektedir. Uçucu madde oranının da %65'ten fazla olması tercih edilmektedir (Şensöz and Angin 2008). Pirinç küspesinin nem oranı ideal miktarda ancak uçucu madde oranı %65'ten düşük çıkmıştır (Natarajan *et al*. 2009, Paethanom and Yoshikawa 2012, Cai *et al.* 2018).

Literatürde genellikle pirinç küspesinin uçucu madde içeriğinin %62-%70 oranlarında olduğu belirtilmektedir (Natarajan *et al*. 2009, A. Paethanom and Yoshikawa 2012, Cai *et al.* 2018). Aradaki farkın depolama koşulları, iklim, tür farklılığı gibi nedenlerden olduğu düşünülmektedir. Pirinç küspesinin kül miktarı diğer biyokütle kaynaklarına göre daha yüksektir. Bu nedenle amorf silika üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Adam *et al.* 2012).

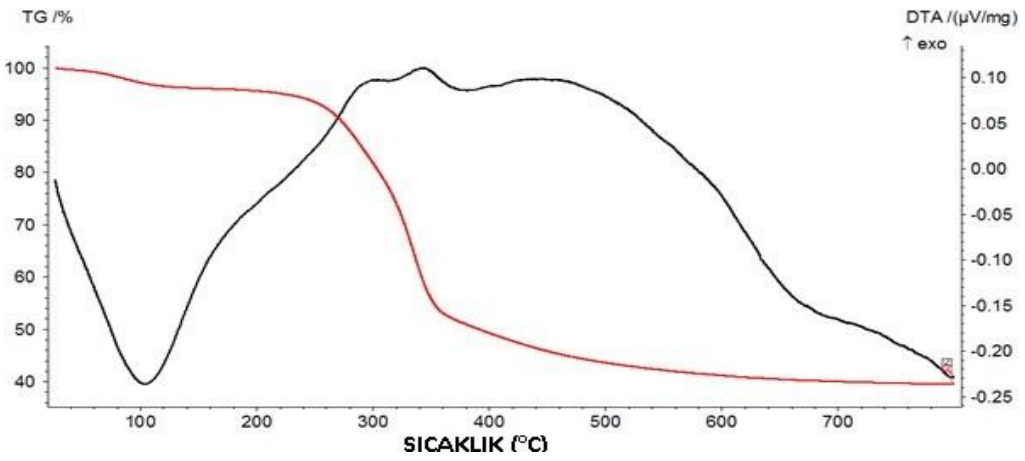
Pirinç küspesinin lignin miktarı %30,6, selüloz miktarı %43,64 ve sabit karbon miktarı %13,55 oranında bulundu.

4.2 Pirinç Küspesinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Termogravimetrik analizler biyokütle kaynaklarının piroliz işleminden önce termal davranışlarını tespit etmek ve piroliz sıcaklığını belirtmek için yapılmaktadır.

Biyokütlenin pirolizi genel olarak üç temel adımda gerçekleşmektedir (Hassan *et al.* 2016). Şekil 4.1'deki TG eğrisinde birinci adım 100-200 ^{o}C arasında meydana gelirken bu adımda biyokütlede nem kaybı ve düşük kaynama noktalı bileşenlerin bozunması görülmektedir. İkinci adımda bozunma 250-475°C civarında gerçekleşmiş olup bu adım asıl bozunmanın meydana geldiği adımdır. Genellikle bu adımda selüloz, hemiselüloz ve lignin türevi maddelerin bozunması gerçekleşmektedir. Son adımda ise 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda TG eğrisindeki düşüş termal bozunmanın azalmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi DTA eğrisinde ilk pik 100°C civarında gerçekleşmekte olup endotermiktir. Bu pik numunenin su kaybı sonucu gerçekleşmektedir. İkinci pik 340°C civarında gözlemlenmekte olup ekzotermiktir. Bu pik hemiselülozun bozunması sonucu meydana gelmiştir. Üçüncü pik 400°C civarında selülozun termal bozunması sonucu meydana gelen endotermik bir piktir. Son pik ise 680-760°C arasında oluşan ekzotermik bir pik olup çar oluşumuna aittir. Pirinç küspesinin termal bozunması sonucu oluşan ağırlık kaybı %60'dır.



Şekil 4.1 Pirinç küspesine ait TG ve DTA analiz eğrileri.

Farklı sıcaklıklarda ve farklı ısıtma hızlarında yapılan piroliz işlemi sonucu en iyi biyoyağ verimi; 500℃ sıcaklıkta ve 100℃/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin yüzde verimleri Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Çalışmalar iki tekrarlı yapılmıştır.

Çizelge 4.2 Elde edilen ürünlerin yüzde verimleri.

Sıcaklık (℃)	Isıtma Hızı (℃/dk)	Char Verimi (%)	Yağ Verimi (%)	Su Verimi (%)	Gaz Verimi (%)
400℃	100℃/dk	46,0	28,4	9,2	16,4
500℃	100℃/dk	40,6	38,4	18,4	2,6
600℃	100℃/dk	37,6	33,6	0	28,8
500℃	50℃/dk	41,0	27,6	14,0	17,4
500℃	75℃/dk	40,0	36,6	12,0	11,4

Çizelge 4.2'ye bakıldığında genel olarak sıcaklık artışı ve ısıtma hızı artışı ile çar verimi arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Buna göre sıcaklık ve ısıtma hızı arttıkça çar verimi yüzdesinde de azalma gözlenmiştir. En yüksek çar verimi 400℃ sıcaklıkta ve 100℃/dk ısıtma hızında %46 olarak kaydedilmiştir.

Çizelge 4.2 incelendiğinde en iyi biyoyağ verimi 500℃ sıcaklıkta ve 100℃/dk ısıtma hızında %38,4 olarak en düşük biyoyağ verimi ise 400℃ sıcaklıkta ve 100℃/dk ısıtma hızında %28,4 olarak belirlenmiştir. Su ve gaz verimlerinde ise sıcaklık ve ısıtma hızı artışı ile belirgin bir eğilim tespit edilememiştir.

4.3 Biyoyağa Ait GC-MS Sonuçları

Piroliz sıcaklığının pirinç küspesinden elde edilen biyoyağın bileşimindeki fenolik madde içeriğine ve miktarına etkisini belirlemek için 400℃ sıcaklık ve 100℃/dk ısıtma hızı ile 500℃ sıcaklık ve 100℃/dk ısıtma hızında elde edilen pirolitik yağların, ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Yakıt Laboratuvarında GC-MS analizi yapılmıştır.

100˚C/dk ısıtma hızı 400˚C piroliz sıcaklığında elde edilen biyoyağın GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelge 4.3'te doğruluk oranı %80 ve üzerinde olan bileşenler ile pik alanı % 0,1'in üzerinde olan bileşenlere yer verilmiştir. Çizelge 4.3'e göre biyoyağda toplam 63 bileşen tespit edilmiştir.

Çizelge 4.3 Pirinç küspesinin 400°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

No	Bileşik	RT	Alan	Kapalı Formül
1	Siklopentanon	3,277	0,45	C_5H_8O
2	3-Pentanol	3,430	0,11	$C_5H_{12}O$
3	2-Furankarboksialdehit	3,600	0,16	$C_5H_4O_2$
4	2-Siklopenten-1-on	3,881	5,09	C_5H_6O
5	2-Furanmetanol	4,260	1,69	$C_5H_6O_2$
6	Benzen, 1,2-dimetil	4,415	1,03	C_8H_{10}
7	2-Propanon, 1-(asetiloksi)	4,462	2,08	$C_5H_8O_3$
8	2-Etoksi tetrahidrofuran	3,736	0,10	$C_6H_{12}O_2$
9	Furan-2-etil	4,641	0,19	C_6H_8O
10	Stiren	4,796	0,34	C_8H_8
11	Benzen, 1,2-dimetil	4,827	0,57	C_8H_{10}
12	2-Propenoikasit, oktil ester	4,903	0,15	$C_{11}H_{20}O_2$
13	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	5,115	1,59	C_6H_8O
14	2(3H)-Furanon, dihidro-	5,260	2,09	$C_4H_6O_2$
15	2(5H)-Furanon	5,356	0,62	$C_4H_4O_2$
16	2,5-Hekzandion	5,595	0,13	$C_6H_{10}O_2$
17	2-Siklohekzen-1-on	5,627	0,19	C_6H_8O
18	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	5,712	0,35	$C_7H_{10}O$
19	2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	6,226	0,35	$C_6H_6O_2$
20	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	6,263	2,09	C_6H_8O
21	Benzen, 1-etil-2-metil-	6,479	0,16	C_9H_{12}
22	Fenol	6,615	7,74	C_6H_6O
23	Benzen, 1,3,5-trimetil-	6,751	1,03	C_9H_{12}
24	Siklohekzanol, 2,3-dimetil-	6,836	0,91	$C_8H_{16}O$
25	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	6,902	0,72	$C_7H_{10}O$

Çizelge 4.3 (Devam) Pirinç küspesinin 400°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

26	2-Furanon, 2,5-dihidro-3,5-dimetil	7,010	0,39	$C_6H_8O_2$
27	2-Furanmetanol, tetrahidro-	7,084	0,43	$C_5H_{10}O_2$
28	Benzen, 1,2,4-trimetil-	7,344	0,16	C_9H_{12}
29	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	7,487	3,22	$C_6H_8O_2$
30	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	7,738	1,08	$C_7H_{10}O$
31	Fenol, 2-metil	8,097	3,57	C_7H_8O
32	Fenol, 3-metil	8,537	8,13	C_7H_8O
33	Fenol, 2-metoksi	8,777	5,07	$C_7H_8O_2$
34	6,8-Dioksapentadekan	8,921	1,71	$C_{13}H_{28}O_2$
35	Fenol, 2,6-dimetil	9,145	0,73	$C_8H_{10}O$
36	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi	9,412	0,70	$C_7H_{10}O_2$
37	Fenol, 2-etil-	9,834	0,37	$C_8H_{10}O$
38	Fenol, 2,4-dimetil-	10,032	1,98	$C_8H_{10}O$
39	Fenol, 4-etil-	10,414	10,44	$C_8H_{10}O$
40	Fenol, 2,6-dimetil-	10,638	0,35	$C_8H_{10}O$
41	2-Metoksi-5-metilfenol	10,918	1,79	$C_8H_{10}O_2$
42	Fenol, 3,4-dimetil-	10,980	0,61	$C_8H_{10}O$
43	Fenol, 3,4,5-trimetil-, metilkarbamat	11,144	0,11	$C_{11}H_{15}NO_2$
44	Katekol	11,211	1,79	$C_6H_6O_2$
45	1,4:3,6-Dianhidro-alfa-d-glukopiranoz	11,288	2,10	$C_6H_8O_4$
46	Benzofuran, 2,3-dihidro-	11,498	2,81	C_8H_8O
47	Fenol, 3-(1-metiletil)-	11,640	1,14	$C_9H_{12}O$
48	1,3-Benzendiol, monoasetat	11,744	0,58	$C_8H_8O_3$
49	Benzen, 1-etil-4metoksi	11,848	1,31	$C_9H_{12}O$
50	Fenol, 3-etil-5-metil	12,291	0,86	$C_9H_{12}O$
51	2,4,5-or 2,3,5-Trimetilfenol	12,519	0,20	$C_9H_{12}O$
52	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	12,644	2,05	$C_9H_{12}O_2$
53	1H-Inden-1-on, 2,3-dihidro-	12,700	0,44	C_9H_8O
54	Naftalin, 2-metil	12,928	0,18	$C_{11}H_{10}$
55	2-Metoksi-4-vinilfenol	13,341	0,99	$C_9H_{10}O_2$
56	Fenol, 2,6-dimetoksi-	14,066	0,63	$C_8H_{10}O_3$

Çizelge 4.3 (Devam) Pirinç küspesinin 400°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

57	Öjenol	14,167	0,72	$C_{10}H_{12}O_2$
58	Fenol, 2-metoksi-4-propil	14,340	0,57	$C_{10}H_{14}O_2$
59	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-, (Z)	15,113	0,30	$C_{10}H_{12}O_2$
60	Trans-Izoöjenol	15,867	1,10	$C_{10}H_{12}O_2$
61	1-Dodekanol, 3,7,11-trimetil-	20,424	0,20	$C_{15}H_{32}O$
62	1,2-Benzendikarboksilik asit, bis(2-metilpro)	22,563	0,50	$C_{16}H_{22}O_4$
63	Bis(2-etilheksil) ftalat	31,070	6,17	$C_{24}H_{38}O_4$

Çizelge 4.3'e göre pirolitik biyoyağın temel bileşenlerinin 2-siklopenten-1on, fenol, fenol, 3-metil, fenol, 2-metoksi, fenol, 4-etil, bis(2-etilheksil) ftalat olduğu görülmektedir.

Pirinç küspesinden elde edilen biyoyağın GC-MS analizinde bileşiklerin çoğunlukla aromatik ve oksijen içeren bileşikler olduğu görülmekte olup biyokütle kaynağının yapısında bulunan selüloz ve hemiselülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır.

100˚C/dk ısıtma hızı 500˚C piroliz sıcaklığında elde edilen biyoyağın GC-MS analiz sonucu Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.5'de doğruluk oranı %80 ve üzerinde olan bileşenler ile pik alanı % 0,1'in üzerinde olan bileşenlere yer verilmiştir. Çizelge 4.4'te biyoyağda toplam 54 bileşen tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4 Pirinç küspesinin 500°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

No	**Bileşik**	**RT**	**Alan**	**Kapalı Formül**
1	Siklopentanon	3,286	0,30	C_5H_8O
2	2-Furanmetanol, tetrahidro-	3,861	0,10	$C_5H_{10}O_2$
3	2-Siklopenten-1-on	3,901	3,45	C_5H_6O
4	2-Furanmetanol	4,286	0,68	$C_5H_6O_2$
5	Benzen, 1,2-dimetil	4,418	0,64	C_8H_{10}
6	2-Propanon, 1-(asetiloksi)	4,494	1,18	$C_5H_8O_3$

Çizelge 4.4 (Devam) Pirinç küspesinin 500°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

7	Stiren	4,798	0,24	C_8H_8
8	Benzen, 1,2-dimetil	4,828	0,22	C_8H_{10}
9	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	5,125	1,06	C_6H_8O
10	Etanon, 1-(2-furanil)-	5,237	0,31	$C_6H_6O_2$
11	2(3H)-Furanon, dihidro-	5,279	0,71	$C_4H_6O_2$
12	2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	6,240	0,23	$C_6H_6O_2$
13	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	6,282	1,33	C_6H_8O
14	Fenol	6,611	13,23	C_6H_6O
15	Mesitilen	6,750	0,64	C_9H_{12}
16	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	6,912	0,35	$C_7H_{10}O$
17	2-Furanon, 2,5-dihidro-3,5-dimetil	7,015	0,15	$C_6H_8O_2$
18	2-Furanmetanol, tetrahidro-	7,092	0,20	$C_5H_{10}O_2$
19	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	7,492	2,27	$C_6H_8O_2$
20	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	7,743	0,75	$C_7H_{10}O$
21	Fenol, 2-metil-	8,094	5,04	C_7H_8O
22	Fenol, 3-metil-	8,539	12,29	C_7H_8O
23	Fenol, 2-metoksi-	8,780	3,76	$C_7H_8O_2$
24	1-Oktanol, 2,2-dimetil-	8,926	0,87	$C_{10}H_{22}O$
25	Fenol, 2,6-dimetil	9,144	0,69	$C_8H_{10}O$
26	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-	9,418	0,64	$C_7H_{10}O_2$
27	Fenol, 2-etil-	9,834	0,36	$C_8H_{10}O$
28	Fenol, 2,4-dimetil-	10,029	2,99	$C_8H_{10}O$
29	Fenol, 4-etil-	10,413	14,09	$C_8H_{10}O$
30	Fenol, 2,6-dimetil-	10,638	0,75	$C_8H_{10}O$
31	2-Metoksi-5-metilfenol	10,919	1,55	$C_8H_{10}O_2$
32	Fenol, 3,4,-dimetil-, metilkarbamat	10,980	1,00	$C_{10}H_{13}NO_2$
33	Katekol	11,216	1,71	$C_6H_6O_2$
34	1,4:3,6-Dianhidro-alfa-d-glukopiranoz	11,288	1,30	$C_6H_8O_4$
35	Benzofuran, 2,3-dihidro-	11,502	2,81	C_8H_8O
36	Fenol, 3-(1-metiletil)-	11,642	1,28	$C_9H_{12}O$
37	Fenol, 2,3,6-trimetil-	11,713	0,52	$C_9H_{12}O$
38	1,3-Benzendiol, monoasetat	11,749	0,50	$C_8H_8O_3$

Çizelge 4.4 (Devam) Pirinç küspesinin 500°C'de pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler

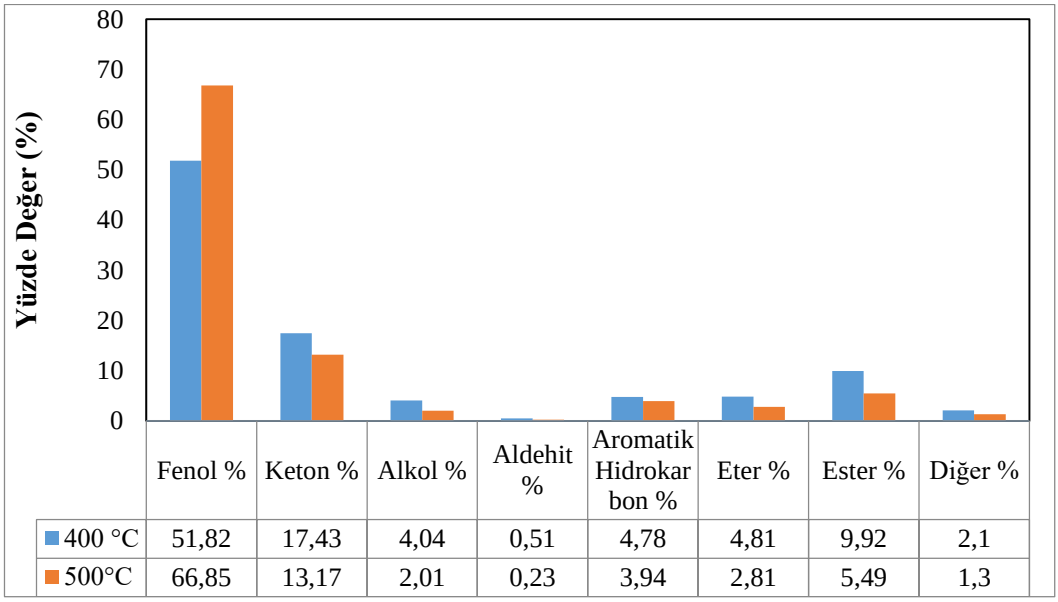
39	Benzen, 1-etil-4-metoksi-	11,848	1,64	$C_9H_{12}O$
40	Fenol, 3-etil-5-metil-	12,293	1,34	$C_9H_{12}O$
41	Fenol, 2,3,5-trimetil-	12,524	0,86	$C_9H_{12}O$
42	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	12,647	1,65	$C_9H_{12}O_2$
43	1H-Inden-1-on, 2,3-dihidro-	12,702	0,67	C_9H_8O
44	Naftalin, 2-metil-	12,932	0,56	$C_{11}H_{10}$
45	2-Metoksi-4-vinilfenol	13,345	1,06	$C_9H_{10}O_2$
46	Fenol, 2,6-dimetoksi-	14,068	0,41	$C_8H_{10}O_3$
47	Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	14,171	0,57	$C_{10}H_{12}O_2$
48	Fenol, 2-metoksi-4-propil	14,345	0,41	$C_{10}H_{14}O_2$
49	Trans-Izoeugenol	15,871	0,79	$C_{10}H_{12}O_2$
50	1-Dodekanol, 3,7,11-trimetil-	20,428	0,16	$C_{15}H_{32}O$
51	1,2-Benzendikarboksilik asit, bis(2-metilpro)	22,568	0,51	$C_{16}H_{22}O_4$
52	Hekzadekanoik asit-metil ester	23,332	0,37	$C_{17}H_{34}O_2$
53	9-Oktadekanoik asit (Z)-, metil ester	25,712	0,28	$C_{19}H_{36}O_2$
54	Bis(2-etilheksil)ftalat	31,068	4,33	$C_{24}H_{38}O_4$

Çizelge 4.4'e göre pirolitik biyoyağın temel bileşenlerinin fenol, fenol, 2-metil-, fenol, 3-metil-, fenol, 4-etil-, bis (2-etilheksil) ftalat olduğu görülmektedir.

Pirinç küspesinden elde edilen biyoyağın GC-MS analizinde bileşiklerin çoğunlukla aromatik bileşikler olduğu görülmekte olup biyokütle kaynağının yapısında bulunun selüloz ve hemiselülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.2'de pirinç küspesinin 400 ve 500°C'de pirolizi sonucu elde edilen biyoyağların GC-MS analizi sonucu bileşiklerin dağılımı verilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 500°C'de piroliz işlemi ile elde edilen biyoyağın % 66,85 oranında fenolik madde içerdiği bulunmuştur. 400°C'de piroliz işleminde elde edilen biyoyağda ise bu oran % 51,82'dir. Diğer bileşenlere (keton, alkol, aldehit vb.)

bakıldığında 500°C'de piroliz ile elde edilen biyoyağda bu bileşenlerin daha az olduğu tespit edilmiştir.

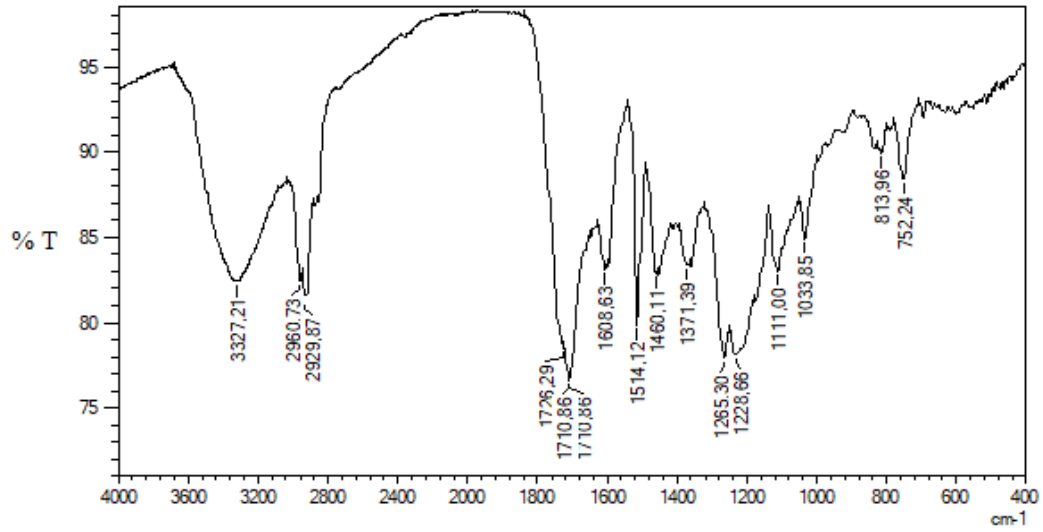


	Fenol %	Keton %	Alkol %	Aldehit %	Aromatik Hidrokarbon %	Eter %	Ester %	Diğer %
400 °C	51,82	17,43	4,04	0,51	4,78	4,81	9,92	2,1
500°C	66,85	13,17	2,01	0,23	3,94	2,81	5,49	1,3

Şekil 4.2 Elde edilen biyoyağın GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.

4.4 Pirinç Küspesi Biyoyağının Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları

Pirinç küspesinin pirolizi sonucu elde edilen biyoyağın, susuz spektroskopik saflıkta KBr ile alınan FT-IR spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir. FT-IR spektrumu biyoyağın yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla çekilmiştir.

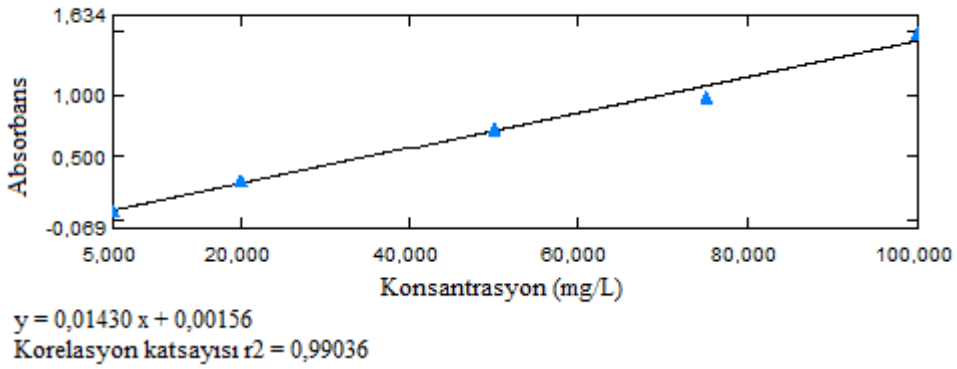


Şekil 4.3 Pirinç küspesi pirolizinden elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu.

Pirinç küspesi pirolizinden elde edilen biyoyağa ait FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3600-3100 cm^{-1} deki geniş bant O-H gerilme titreşimine aittir. Yapıda alkol ve fenolik yapıların olduğunu göstermektedir. 2927-2855 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gruplarına ait gerilme titreşim bantları görülmektedir. 1728-1710 cm^{-1} de görülen şiddetli pik C=O gerilme titreşim pikidir. Biyoyağda keton, ester, aldehit ve karboksilik asit gibi yapıların yer aldığını gösterir. 1647 cm^{-1} de görülen C=C gerilme titreşimi biyoyağda alken ve aromatik grupların varlığını göstermektedir.

4.5 Reçine Sentezine Ait Bulgular

3.5.1 ve 3.5.2'de bahsedildiği gibi PHMF ve biyoyağ-PHMF reçineleri sentezlenmiştir. Bu sentezler sonucunda reçine eldesi sırasında fenolün ne kadarının reaksiyona girdiğini tespit etmek için UV-Visible Spektroskopisinden yararlanılmıştır. PHMF reçine ve biyoyağ-PHMF reçinesi sentezinde fenolün % kaç oranında reaksiyona girdiği UV-Visible Spektrofotometre ile λ_{max}=270 nm'de tespit edilmiştir. UV-Visible kalibrasyon grafiği Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 Kalibrasyon grafiği.

Reçine üretimi sırasında toplam fenolün dönüşüm oranı biyoyağ-PHMF reçinesinde %70 iken saf PHMF reçinesinde bu oran %75 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre reçine üretimi sırasında fenolün büyük çoğunluğunun reaksiyona girdiği tespit edilmiştir.

4.6 MgO-C Refrakterlere Ait Fiziksel ve Mekanik Test Sonuçları

Pirinç küspesinin pirolizi sonucu elde edilen biyoyağ, saf fenolden sentezlenen reçine, endüstriyel fenolik reçine ve %25 pirinç biyoyağ + %75 saf fenol ile sentezlenen fenolik reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait fiziksel test sonuçları Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da verilmiştir.

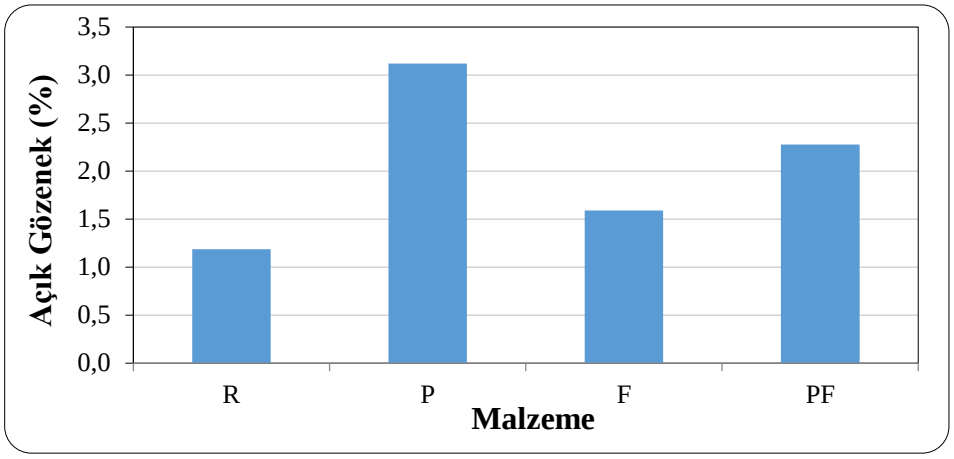
Şekil 4.5 ve 4.6 ve 4.7'de kullanılan semboller:

R: Referans endüstriyel fenolik reçine içeren MgO-C refrakter tuğla

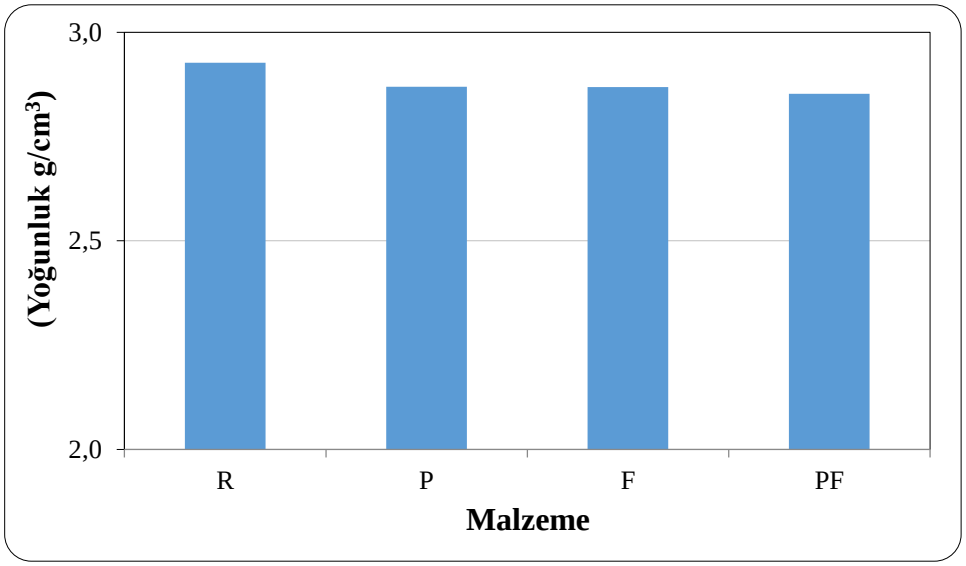
P: Pirinç küspesi biyoyağı içeren MgO-C refrakter tuğla

F: Saf fenol ile sentezlenen reçine içeren MgO-C refrakter tuğla

PF: %25 Pirinç biyoyağı + %75 saf fenol ile sentezlenen reçine içeren MgO-C refrakter tuğlaları ifade etmektedir.



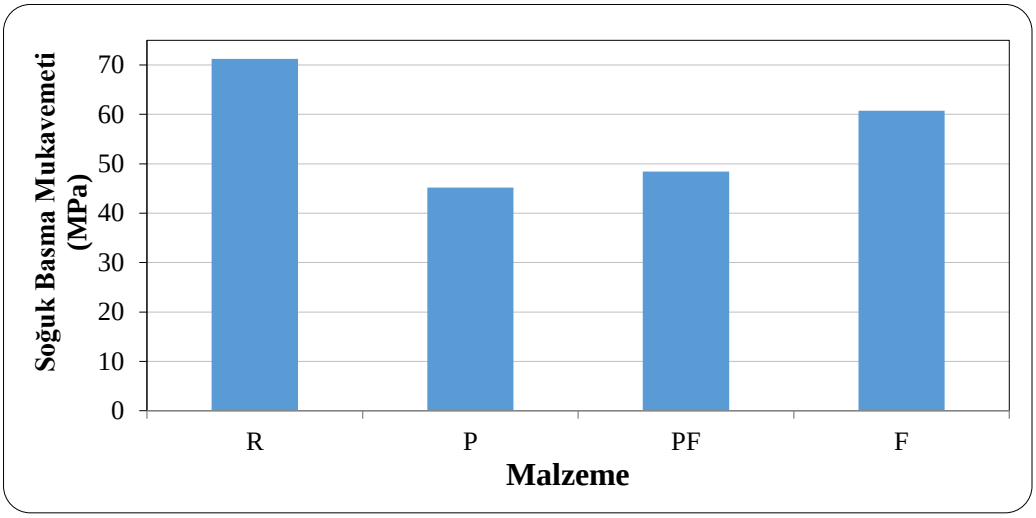
Şekil 4.5 R, P, F ve PF kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait % açık gözenek test sonuçları.



Şekil 4.6 R, P, F ve PF kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait yoğunluk test sonuçları.

Şekil 4.5'de gösterilen test sonuçlarına bakıldığında en düşük açık gözeneğin referans endüstriyel fenolik reçineden elde edilen tuğlada olduğu görülmektedir. Şekil 4.5'e göre MgO-C refrakter tuğlada gözenek miktarının azalması için biyoyağ oranının düşük olması gerektiği görülmektedir. Şekil 4.6'ya bakıldığında R'de yoğunluğun en yüksek olduğu PF'de ise en düşük olduğu görülmektedir. Genel olarak yüksek fenol içerikli R ve F ile gösterilen refrakter malzemelerin yoğunluğu yüksek çıkmıştır. Fenol katkısı ile fenol yüzdesi arttırıldıkça (R,F) refrakterlerde daha yüksek yoğunluğa ulaşılmıştır.

Yüksek fenol içerikli biyoyağ içeren MgO-C refrakterlerde Şekil 4.7'de soğuk basma mukavemeti grafiği verilmiştir.



Şekil 4.7 R, P, F ve PF kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait soğuk basma mukavemeti test sonuçları.

Fenol içeriği arttıkça refrakter tuğlalarda mukavemet değerlerinin arttığı görülmektedir. Şekil 4.7'de soğuk basma mukavemet değerlerine bakıldığında en yüksek mukavemetin R'de en az mukavemetin ise P'de olduğu tespit edilmiştir. Bağlayıcı sıvı olarak kullanılan biyoyağ, PHMF ve biyoyağ PHMF reçinenin fenol içeriği arttıkça refrakter tozlarına daha iyi yapışarak daha güçlü bir bağlanma sağladığı ve yoğunluk değerini arttırdığı, ısıl işlemle daha iyi koklaşma sağlayarak daha güçlü bir bağ oluşturduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu proje çalışmasından elde edilen sonuçlar;

- Pirinç küspesine uygulanan ön analizler sonucunda kabukta %8,17 nem, %17,5 kül, %60,78 oranında uçucu madde miktarı tespit edilmiştir.
- Pirinç küspesinin içeriğinde %12,6 yağ, %30,6 lignin, %43,64 selüloz ve %13,55 oranında sabit karbon olduğu tespit edilmiştir.
- Pirinç küspesinin termal bozunması sonucu ağırlık kaybı %60 olarak tespit edilmiştir.
- Piroliz sonucu elde edilen ürün verimine reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için 400°C, 500°C ve 600°C piroliz sıcaklıklarında çalışılmış ve en iyi verim 500°C'de elde edilmiştir.
- Isıtma hızının piroliz ürün verimine etkisini incelemek için 50°C/dk, 75°C/dk ve 100°C/dk ısıtma hızlarında çalışılmış ve ısıtma hızı arttıkça ürün veriminin de arttığı gözlenmiştir.
- 100˚C/dk ısıtma hızı 400˚C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün (biyoyağ) GC-MS analizi sonucunda %51,82 fenol, %17,43 keton, %9,92 ester, %4,81 eter, %4,78 aromatik hidrokarbon, %4,04 alkol, %0,51 aldehit ve %2,10 oranında diğer fonksiyonel grupları içerdiği tespit edilmiştir.
- 100˚C/dk ısıtma hızı 500˚C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünün (biyoyağ) GC-MS analizi sonucunda %66,85 fenol, %13,17 keton, %5,49 ester, %3,94 aromatik hidrokarbon, %2,81 eter, %2,01 alkol, %0,23 aldehit ve %1,30 oranında diğer fonksiyonel grupları içerdiği tespit edilmiştir.
- FT-IR analiz sonucuna bakıldığında pirinç küspesinin biyoyağ içeriğinde fenolik bileşenler, alkol, alifatik hidrokarbonlar, keton, ester ve alken gibi fonksiyonel grupların olduğu tespit edilmiştir.
- Reçine içindeki fenolün dönüşüm oranının tespiti için UV-Visible Spektrofotometresinde yapılan analiz sonucunda saf fenol içeren reçinede %75 oranında reaksiyona girdiği, biyoyağ kullanılarak elde edilen reçine içindeki fenolün ise %70 oranında reaksiyona girdiği tespit edilmiştir.
- Referans endüstriyel fenolik reçine içeren MgO-C refrakter malzemelerde en yüksek yoğunluk ve en yüksek mukavemet değerine ulaşılmıştır.

- Bağlayıcı sıvı olarak kullanılan biyoyağ, PHMF ve biyoyağ PHMF reçinenin fenol içeriği arttıkça refrakter tozlarına daha iyi yapışarak daha güçlü bir bağlanma sağladığı ve yoğunluk değerini arttırdığı, ısıl işlemle daha iyi koklaşma sağlayarak daha güçlü bir bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Yapılan değerlendirmeler ve elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında biyoyağ ve saf fenolden elde edilen reçinenin ileriki çalışmalarda fenol formaldehit reçinelerine alternatif reçine olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

Adam F, Appaturi J N, Iqbal A, 2012, The Utilization of Rice Husk Silica As A Catalyst: Review and Recent Progress. Catalytic Today 190, 2–14.

Aierbe A, Echeverrı J M, Martin M D, Etxeberria A M and Mondragon I, 2000, Influence of The İnitial Formaldehyde to Phenol Molar Ratio (F/P) on the Formation of A Phenolic Resol Resin Catalyzed With Amine. Polymer, 41, 6797– 6802.

Arabacı G, 2018, Şeker Pancarı, Haşhaş Küspesi ve Pirinç Kabuğu Biyokütlelerinden Piroliz ve Kopiroliz Yöntemleri ile Biyoyağ Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Afyon.

ASTM C1161-90, 1991, Standard Test Methods For Flexural Strength Of Advanced Ceramics At Ambient Temperature, Annual Book of ASTM Standards, 15, 01–327

Atukeren E Z, 2011, Pirinç Kabuğu Külü ve Çamaltı Tuzlası Atik Tuz Çözeltisi Kullanılarak Magnezyum Silikat Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Aysu T and Sanna A 2015, Nannochloropsis Algae Pyrolysis with Ceria-Based Catalysts for Production of High-Quality Bio-Oils. Bioresoure Technology, 194, 108–116.

Aysu T, Durak H, Güner S, Bengü A S and Esim N, 2016, Bio-Oil Production Via Catalytic Pyrolysis of Anchusa Azurea: Effects of Operating Conditions on Product Yields and Chromatographic Characterization. Bioresoure Technology, 205, 7–14.

Balcı O M, 2007, Fenolik Esaslı Nanokompozitlerin Üretimi, Uygulamaları ve Karakterizasyonu, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Banerjee S, 2004, Properties of Refractories Answer Technology, Inc, Charles A. Schacht (Ed.), Refractories Handbook (1-10), CRC Press, 491s, Wheaton, Illiniois, U.S.A.

Biswas B, Pandey N, Bisht Y, Singh R, Kumar J and Bhaskar T, 2017, Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, Wheat Straw, Rice Straw and Rice Husk. Bioresource Technology, 237, 57–63.

Bostancı V M, 2017, Lastik-Kauçuk Atıklarından Piroliz Yöntemi İle Elde Edilen Karbon Ürünlerinin MgO-Karbon Refrakter Tuğlalarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Bridgwater A V and Bridge S A, 1991, A Review of Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, Biomass Pyrolysis Liquid Supgrading and Utilisation. Elsevier Applied Science, London and New York.

Bridgwater A V and Cottom L M, 1992, Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading, Biomass for Energy. Industry and Environment, 6th E.C. Conference, Elsevier AppliedScience, London and New York, 679–692.

Budak N, Bayındır H ve Yücel L H, 2009, Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Performans ve Egzoz Emisyonları Açısından Değerlendirilmesi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 123–130.

Cai W, Dai L, Liu R, 2018, Catalytic Fast Pyrolysis of Rice Husk For Bio-Oil Production,Energy 154, 477–487.

Choi M H, Byun H Y and Chung I J, 2002, The Effect of Chain Length of Flexible Diacid on Morphology and Mechanical Property of Modified Phenolic Resin. Polymer, 43, 4437–4444.

Çanakçı D, 2010, Azo Boyarmadde Polimerinin ve Metal Komlekslerinin Sentezi ve Tekstil Boyacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.

DPT, 2001, a)Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

DPT, 2001, b)Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

DPT, 2008, Dokuzuncu Kalkınma Planı Taş ve Toprağa Dayalı Sanayiler Özel İhtisas Komisyonu Raporu.

Goyal H B, Seal D and Saxeno R C, 2008, Bio-Fuels From Thermochemical Conversion Of Renewable Resources: A Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12, 504–517.

Gürel B, Altun A, 2009, Yüksek Alümina Esaslı Kendiliğinden Akıcı Dökülebilir Refrakterlerin Yüksek Fırın ve Bazik Oksijen Konverter Cüruflarıyla Korozyon Davranışları, Bilim Teknoloji, 106–113.

Hassan H, Lim J K and Hameed B H, 2016, Recent Progress on Biomass Co-Pyrolysis Conversion İnto Highquality Bio-oil. Bioresource Technology, 221, 645–655.

Hirano K and Asami M, 2012, Phenolic resins—100 Years of Progress and Their Future. Reactive & Functional Polymers.

Hopa D Y, Alagöz O, Yılmaz N, Dilek M, Arabacı G, Mutlu T, 2019, Biomass Co-Pyrolysis: Effects of Blending Three Different Biomasses on Oil Yield And Quality. Waste Management Research, 37, 925–933.

Hopa D Y, Alagöz O, Yılmaz N, Dilek M, Arabacı G, Mutlu T, 2016, Pyrolysis of Poppy Capsule Pulp For Bio Oil Production. Waste Management Research, 34, 1316–1321.

Huang J, Xu M, Ge Q, Lin M, Lin Q, Chen Y, Chu J, Dai L and Zou Y, 2005, Controlled Synthesis of High-Ortho-Substitution Phenol–Formaldehyde Resins. Journal of Applied Polymer Science, 97, 652–658.

Ibeh C C, 1998, Phenol-Formaldehyde Resins. Handbook of Thermoset Plastics, Second Edition Sidney H. Goodman. Noyes Publications, West wood, New Jersey, USA, 25–32.

İkizler A, 1988, Organik Kimyaya Giriş, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, 398, Trabzon.

Kaledkowski B, Hetper C, 2000, Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole Resins in the Presence of Tetraalkylammonium Hydroxides as Catalysts. Polymer, 41, 1679–1684.

Keçeci A, 2006, Haşhaş Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

Keleş S, 2009, Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolizi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Trabzon.

Knop A and Pilato L A, 1985, Phenolic Resins, Spinger_Verlag, 316p, Berlin.

Lopez M, Blanco M, Vazquez A, Gabilondo N, Arbelaiz A, Echeverrıa J M and Mondragona I, 2008, Curing Characteristics of Resol-Layered Silicate Nanocomposites. Thermochimica Acta 467, 73–79.

Manfredi L B, De La Osa O, Fernandez N, Vazquez A, 1999, Structure-properties Relationship for Resols with Different Formaldehyde/Phenol Molar Ratio Polymer, 40, 3867–3875.

Mazlum F, 1989, Pirinç Kabuğu Külünün Puzolanik Özellikleri ve Külün Çimento Harcının Dayanıklılığına Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Natarajan E, Ganapathy Sundaram E, Material A R, Husk R, 2009, Pyrolysis Of Rice Husk in A Fixed Bed Reactor, World Acad. Sci. Eng. Technol. 56, 504–508.

Neville A M, 2000, Properties of Concrete, Fourth Edition, Pearson Education, Harlow, England.

Nicholson R and Vermerris W, 2006, Phenolic Compound Biochemistry, Springer Science & Business Media, 276p, Berlin.

Oasmaa A and Czernik S, 1999, Fuel oil quality of biomass Pyrolysis Oils-State of The Art for The End-Users, Energy Fuels, 13, 914–921.

Odian G, 1991, Principles of Polymerization, 3rd Edition, Wiley-Interscience: New York.

Özgen S, 1994, Reçine Bağlı Grafit Katkılı Magnezya Esaslı Refrakter Tuğlaların Üretimi, TÜBİTAK-MİSAG 4, İstanbul.

Özşahin R H, 1988, Türkiye Sinter Manyezitlerinden Manyezit Karbon Refrakter Tuğla Üretimi ve Özelliklerinin Geliştirilmesi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

Paethanom A, Yoshikawa K, 2012, Influence of Pyrolysis Temperature on Rice Husk
Char Characteristics and its Tar Adsorption Capability, 4941–4951.

Park Y H, Kim J, Kim S S and Park Y K, 2009, Pyrolysis Characteristics Andkinetics of Oak Trees Using Thermogrovemetric, Analyzer and Micro-Tubing Reactor. Bioresource Technology, 100, 400–405.

Pilato L, 2010, Phenolic Resins: A Century of Progress, Springer-Verlag, 545p, Berlin.

Pişkin E, 1987, Polimer Teknolojisine Giriş. İnkılâp Kitapevi, Ankara, 195 s. 1999. Mühendislik Polimerleri II. Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 53–65.

Polijansek I and Krajnc M, 2005, Characterization of Phenol Formaldehyde Prepolymer Resins by In FT-IR Spectroscopy. Acta Chimica Slovenica, 52, 238–244.

Saçak M, 2008, Polimer Kimyası, Giriş, 1–2, Gazi Kitapevi, 156s, Ankara.

Sağlam M, 2006, Bazik Oksijen Fırınlarında Refrakter Astar Ömrünün Artırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 11–17.

Sarıkaya A, 2017, Atık Lastik ve Pirinç Kabuğu Kopirolizinde Pirinç Kabuğunun Ürün Verimlerine Etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,, Afyon.

Sipilae K, Kuoppala E, Fagernae's L and Oasmaa A, 1998, Characterization of Biomass– Based Flash Pyrolysis Oils. Biomass Bioenergy, 14(2), 103–13.

Soltes E J and Elder T J, 1981, Pyrolysis, Organic Chemicals from Biomass (I.S. Goldstein Editör). CRC Pres Inc, Florida, 63–101.

Şensöz S, and Angin D, 2008, "Pyrolysis of Safflower Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on The Product Yields," Bio Resource Technology, 99, 5492–5497.

Türe S, 2001, Biyokütle Enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, 28–30.

Türk Standartları, Palamut Özü (Valeks). Ankara: Türk Standartları Enstitüsü, 1988. TS 5829.

Türk Standartları, Palamut ve Palamut Tırnakları. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü, 1975. TS 1016.

Uçarkoşar B, 2013, Pirinç Kabuğu Katkılı Yüksek Dayanımlı Betonun Yüksek Sıcaklık Performansı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Uzun B B, 2005, Pirinanın İki Kademeli Pirolizi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.

Üçgül Ġ ve Akgül G, 2010, Biyokütle Teknolojisi, Yekarum Dergi, 1, 3–11.

Wang J, Laborie M P G and Wolcott M P, 2005, Comparison of Model-Free Kinetic Methods for Modeling the Cure Kinetics of Commercial Phenol–Formaldehyde Resins. Thermochimica Acta 439, 68–73.

Yarbil S, 2012, Refrakter Tuğla Üretiminde Kullanılan Hammaddelerin Ve Refrakter Tuğlaların Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Zeldovich Y, 1934, The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide at Manganin Dioxide. Acta Physicochim. 2–4, 449.

Zhang X, Shen L, Xia X, Wang H. and Du Q, 2008, Study on The İnterface of Phenolic Resin/Expanded Graphite Composites Prepared Via in Situ Polymerization. Materials Chemistry and Physics 111, 368–374.

Zhang L, Liu R, Yin R, Mei Y, 2013, Upgrading of Bio-Oil From Biomass Fast Pyrolysis in China: A Review, Renew. Sustain. Energy Rev. 24, 66–72.

Zhang, Yongsheng 2015, Production and Applications of Formaldehyde-Free Phenolic Resins Using 5-Hydroxymethylfurfural Derived from Glucose In-Situ . Electronic Thesis and Dissertation Repository.

Zheng J, Zhu X, Guo Q and Zhu Q, 2006, Thermal Conversion of Rice Husks and Sawdust to Liquid Fuel. Waste Management, 26, 1430–1435.

Zhou G, Movva S, Lee L J, 2008, Nanoclay and Long-Fiber-Reinforced Composites Based on Epoxy and Phenolic Resins. Journal of Applied Polymer Science, 108, 3720–3726.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emine GÖRDES ŞEN

Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar 26.01.1991

Yabancı Dili : İngilizce

İletişim (Telefon / e-posta) : 0539 930 28 35 / muheminegordes@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Milli Piyango Anadolu Lisesi (2005 – 2009)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2009 – 2017)

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, (2017 – 2020)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Eskişehir Küpeliler Çimento Fabrikası (2018-2019)