

---

SERİ

**B**

CİLT

**38**

SAYI

**1**

**1988**

---

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

# ORMAN FAKÜLTESİ

## DERGİSİ



# ODUN VE ORMAN ARTIKLARININ ENERJİ VE KİMYASAL MADDE KAYNAĞI OLARAK DEĞERLENDİRME OLANAKLARI

Odun ve Benzeri Bitkisel Biyokütlenin  
Termik Ayrıştırma Yöntemleri

Doç. Dr. Güneş UÇAR<sup>1)</sup>

## Kı s a Ö z e t

Petrol, doğal gaz gibi fosil hammaddelerin giderek azalması odun ve orman artıklarının enerji ve kimyasal madde üretiminde önemini artırmaktadır. Bu çalışmada çeşitli yöntemler arasında, üç farklı termik ayrıştırma şekli, doğrudan yakma, gazlaştırma ile birlikte kömürleştirme (piroliz) ve sıvılaştırma açıklanmaktadır.

Yeryüzünde hasat edilen odunun yarısı insanın ısıtılmasında evlerde kullanılmakta, buradan doğrudan yakmanın henüz önemli bir olay olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan sanayi düzeyinde buhar jeneratörlerinin işletilmesinde, odun, kabuk ve benzeri orman artıklarının başka yakıtlarla ekonomik yönden kıyaslanabilecek şekilde kullanılması, hızlı büyüyen türlerden oluşan enerji ormanı plantasyonları ile mümkün görülmektedir. Odunun pirolizi 400-500°C'de gerçekleştirilmekte, başta odun kömürü olmak üzere yoğunlaştırılabilen sıvı ürünler ve gazlar elde edilmektedir. Gazlaştırmada ise 1000°C ve üzerinde sıcaklıklarda çalışılmaktadır. Elde edilen gazlar doğrudan yakıt olarak kullanılabilir gibi hidrojenle zenginleştirildikten sonra sentez gazına çevrilmektedir. Sentez gazı bir dizi bileşimin üretimine elverişli bulunmakta bunlar arasında metanol en önemli yeri almaktadır. Odunun özellikle lignininin sıvılaştırması ile basit aromatik fenollerin eldesi ve bunların başka sentezlerde kullanılması amaçlanmaktadır. Odunun veya lignininin organik çözücülerde çözünür sıvı ürünlere dönüştürülmesi, yüksek sıcaklık ve basınçta çoğunlukla katalizator beraberliğinde işlemleri gerektirmektedir.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde fosil hammadde kaynaklarının en fazla tüketicisi durumundaki gelişmiş ülkelerce olduğu kadar, gelişmekte olan ve buna bağlı olarak da petrol tüketimleri giderek artan ülkeler

1) İ.Ü. Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı Öğretim Üyesi

tarafından bu tür hammadde rezervlerinin hızla tükenmekte olduğu kuşkusuz anlaşılmış durumdadır. Petrol, doğal gaz ve kömür gibi doğal fosil hammaddelerinin kaç yıl daha yeteceği bilinmesi fazla önemli bulunmamakla birlikte, petrol ve doğal gazda en çok 50 yıllık bir rezervden söz edilmekte, buna karşın yeryüzü kömür yatakları için 150-200 yıl gibi daha uzun süreler verilmektedir (1, 2, 3). Kömür böylece uzun yıllar yetecek çok önemli bir enerji kaynağı durumunda bulunmasına karşın, yakılması sırasında önemli boyutlara varan çevre özellikle hava kirliliğine neden olması, kömür madenlerinin işletilerek yeryüzüne kömür çıkarılmasının sevilen ve tercih edilen bir iş olarak görülmemesi gibi bazı olumsuz yanlara sahiptir. Çağımızın enerji seçeneklerinden biri olarak görülen nükleer güçten ya da atom santrallerinden yararlanma ise yakın geçmişte yaşanan bazı olaylardan sonra (Three Mile Island, Pennsylvania, ABD., 1979, Chernobil, Sovyetler Birliği kazaları) özellikle gelişmiş ülkelerde buna karşı toplum baskısının çok artmış olması nedeniyle pek gelişme gösterememektedir. Nükleer enerjinin geleceği konusunda bir başka önemli faktör ise 2000'li yıllara geçilirken yeryüzü uranyum rezervlerinin bu alandaki tüketim sonucu yetersiz kalacağı hesaplarıdır (4). Gelecekte güneş enerjisinin insanın yararlanmasına bugüne oranla çok daha fazla ölçülerde açılacağı kuşkusuz görülmekle birlikte, bu alanda milyarlarca dolar gibi büyük miktarları bulan yatırımların gerekeceği de belirtilmelidir. Örneğin Amerika'da tasarlanmış şaşırtıcı ilginçlikte bu tür bir proje güneş ışınlarının toplanması ve lazer ışınları aracılığı ile yeryüzüne gönderilme şeklindedir (5).

Yeryüzünde bitkiler tarafından fotosentez prosesleri sonucu üretilen biyokütle gerçekte güneş enerjisinin pasif bir formunu veya depo edilmiş şeklini oluşturmaktadır. Bitkilerin yıllık net fotosentez verimi 140 milyar ton dolayında tam kuru madde olarak hesaplanmış olup, burada en büyük pay yaklaşık % 42'lik bir oranla (59 milyar ton/yıl) ormanlara aittir (6). Biyokütle olarak tarım bitkilerinin ağaçlarla kıyaslanması durumunda tarım ürünlerinden hammadde sağlanmasının yılın ancak belli dönemlerine bağlı oluşu büyük bir dezavantaj olarak görülmektedir. Bazı yıllar hasat veriminin düşük olması yanı sıra, tarımsal biyokütlenin toplanması ve depolanması sorunları da kesiksiz bir enerji üretiminde kaynak olarak ele alındıklarında mahzurlar arasında görülmekte, ancak çok geniş alanlarda tarım yapılabilmesi durumunda bu tür mahzurların önlenebileceği bildirilmektedir. Ne var ki böyle büyük alanların üstelik tarıma elverişli olması koşulu ile bulunması zordur (7).

Orman ağaçlarının fotosentez ürünü odun ise, ağacın kesildiği ana kadar büyümesini, artmasını sürdüren bir biyokütle olarak planlanan zamanda enerji ve kimyasal madde üretimi için devreye girmeye hazır bulunmaktadır. Yukarıda da belirtildiği gibi ormanların yeryüzünde en yaygın bitkiler oluşu odunu en rahat ve en fazla bulunabilecek biyokütle durumuna getirmektedir.

Öte yandan 1970'li yıllarda yaşanan ilk petrol krizi ile başlayan petrol ve petrol ürünlerindeki sürekli fiyat artışları yanı sıra, başka ülkelerin petrol ülkelerine olan ekonomik ve politik bağımlılıklarının getirdiği sorunlar son yıllarda başta odun olmak üzere diğer bitkisel biyokütleden enerji ve kimyasal madde üretimi amacı ile yararlanma konusunda araştırmaların yoğunlaşmasına yol açmıştır (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19).

Bütün bunlara bağlı olarak bugün odun kimyası araştırmaları hammadde ve enerji problemleri ile ilgili olarak önemli bir görevi yüklenme aşaması içindedir. Önümüzdeki on yıllar içinde fosil hammaddelerinin giderek azalacağı ve pahalılaşacağı gerçeği karşısında, sürekli büyüme ya da yenilenebilirlik özelliği gösteren odun hammaddesinden mümkün olan en ekonomik koşullar altında çok yönlü ve tam kimyasal yararlanma yollarının araştırılması ve geliştirilmesi kuşkusuz büyük önem taşımaktadır.

Odun kimyasında daha ilk çalışmalardan beri odunun asıl ve yan bileşenlerinin incelenmesi, yapılarının açıklığa kavuşturulması, bu bileşenlerin izolasyonu, arıtılması, kantitatif belirleme ve analitik yönden karakterize etme yolları araştırılmaktadır. Odun ve kağıt hamuru, kimyasal selüloz gibi önemli ürünlerin yanı sıra şeker, reçine, terpenler, sepi maddeleri ve benzerlerinin teknik üretim proseslerini geliştirme, optimize etme araştırmaları sürdürülmekte, çeşitli odun bileşenlerinin biyosentez yolları açıklanmaya çalışılmaktadır. Bu tür araştırma ve geliştirme çalışmalarının ürünü olarak bugün odun bileşenlerinin yapısı konusunda geniş bir bilgiye sahip olduğumuz söylenebilir. Bununla birlikte bazı polyosların (hemiselülozlar) yapıları, selülozun molekül üstü strüktürü, özellikle tropik ligninlerin kimyasal bileşimleri gibi konularda açık soruların bulunduğu, lignin ve karbondhidratlar arasındaki gerçek kimyasal bağların tam bir kesinlikle ortaya konamadığı belirtilmelidir. Lignin ve polisakkaridlerin özellikle odun dokusu içinde geçen biyokimyasal ayrışmaları konusunda da bugün bilgilerimiz yetersiz düzeyde bulunmaktadır.

Odun hamuru, çeşitli kalite ve özelliklerde selüloz (kağıt) hamuru üretimi konusunda günümüzde uygulanan teknik yöntemlerin belli bir uygunluğa ulaştığı görülmektedir. Bu yöntemlerin ve özellikle bazılarının çevreye verdikleri zararlar da son yıllarda yoğunlaştırılan çalışmaların sonucu olarak, tamamen ortadan kaldırılamasa bile belirgin ölçüde azaltılmıştır. Bitkisel sepi maddeleri, reçine ve terpenlerin üretimi konusunda teknik yöntemler bilinmektedir. Odunun şekerleştirilmesi (sakarifikasyonu) birçok ülkede özellikle savaş yıllarında teknikte uygulamaya alınmış, bugün ise Sovyetler Birliği'nde 40'tan fazla fabrikada sürdürülmektedir. Bütün bunlar tam ve optimal olarak kabul edilmese bile odundan kimyasal açıdan yararlanmanın önemini ortaya koymaktadır. Öte yandan kimyasal yararlanma, sınırlı miktarlarda ve değerli bir hammadde olan odunu en ekonomik bir biçimde değerlendirmek, çevre sağlığı açısından çeşitli odun işleyen endüstri atıklarını önemli ölçüde azaltmak, endüstride değerlendirilemeyecek vasıftaki odunları tüketmek gibi amaçlara da uygun düşmektedir.

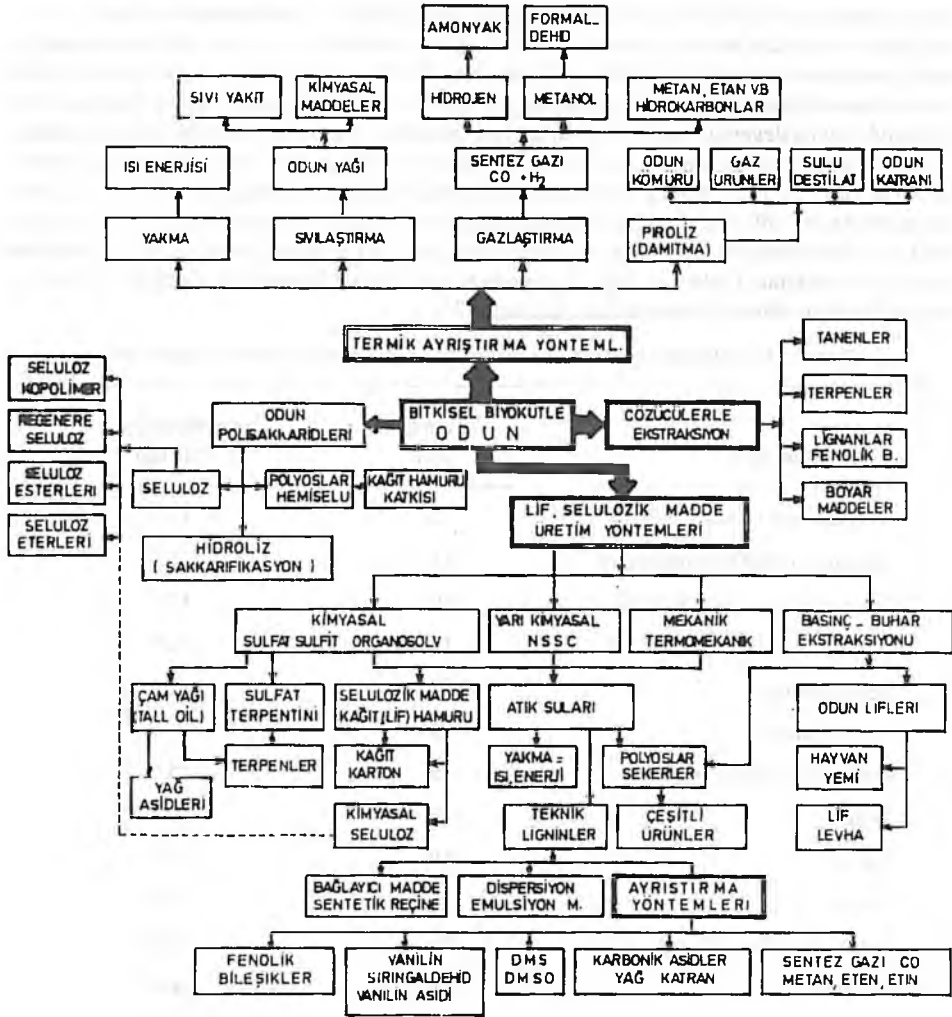
Büyük çoğunluğu son 10 yıl içinde yapılmış oldukça fazla sayıda orijinal araştırmanın taranmasıyla hazırlanan bu yazıda önce termik işlemleri esas alarak odun ve benzeri bitkisel biyokütleden enerji ve kimyasal madde üretim yolları, elde edilen kimyasal ürünlerin değerlendirme olanakları tanıtılmaya çalışılmaktadır.

## 2. KİMYASAL YÖNDEN ODUNDAN YARARLANMA

Şekil 1'de odun (veya benzeri bitkisel biyokütle)dan enerji ve kimyasal madde elde etme yolları şematize edilmiştir (3, 20). Şemanın üst yarısında verilen ve bu yazının kapsamı içinde bulunan termik ayrıştırma yöntemlerinin dışında kalan diğer kimyasal yararlanma yolları başka araştırmalara konu edilmektedir (21,22).

## 3. DOĞRUDAN YAKMA

Odunun doğrudan yakılması yoluyla ısı kaynağı olarak kullanılması ilk insanın ateşi tanımasıyla başlamıştır. Bugün bile yeryüzünde kesilen ağaçların yarısı yakılarak insanın ısıtılmasında tüketilmekte, yakılan odun oranının özellikle az gelişmiş ülkelerde çok daha arttığı görülmektedir. Böylece doğrudan yakma şeklini odundan enerji üretmede uygulanan en önemli yöntem olarak saymak mümkündür. Genel olarak ağaçların hemen her yerde yetişebilmesi ve odun kaynağı olarak yeniden yetiştirilebilir oluşu, odunu fosil yakıtlar karşısında avantajlı bir yere getirmekte ayrıca transport masraflarının da düşük olmasını sağlamaktadır. Fosil yakıtların yanması yüzbinlerce hatta milyonlarca yıl önce depolanmış karbonun karbon dioksit olarak havaya verilmesi böylece karbon dioksit oranının artması anlamını taşıırken, odunun yakılmasıyla gerçekte kısa bir süre önce



Şekil:1

Odundan enerji ve kimyasal madde üretme yöntemlerinin sistematığı

organik bileşikler halinde bağlanmış bulunan aynı miktar karbon dioksidi geriye verilmektedir. Odun önemli avantajları arasında çok az kükürt içermesi (genelde % 0.1'den çok daha az) ve bıraktığı külün azlığı sayılabilir (23, 24, 25, 26, 27). Buna karşın odunun yoğunluğu düşük, kaba diğer yakıtlara kıyasla çok daha fazla depolama yeri gerektiren bir materyal oluşu, çoğunluk fazla nem içermesi, ısıtma değerinin düşük oluşu ve artan nem oranıyla düşmesi, odun yakmanın belli başlı dezavantajlarını oluşturmaktadır. Tam kuru odunun ısıtma değeri (kalori değeri) ağaç türleri arasında aşırı sayılmayacak farklarla ortalama 18.8 MJ/kg olarak verilebilir. Kıyaslamak istendiğinde Linyit 7.9 MJ/kg gibi oduna göre daha düşük, taş kömürü, petrol 6 nolu fueloil ve doğal gaz sırasıyla 29.3, 42.2, 42.8, 40.7 MJ/kg olarak daha yüksek ısıtma değerlerine sahiptir (24, 28). Yap-

raklı ve iğne yapraklı farklı ağaç türleri odunlarında yapılan bir çalışmada yüksek ısıtma değerlerinin, lignin ve ekstrakt madde miktarları ile ilişkisi olduğu, özellikle ekstrakt maddelerinin odundan uzaklaştırılması sonrası odunda bulunan lignin oranı ile (klason) ısıtma değeri arasında lineer bir korelasyonun bulunduğu bildirilmiştir. Buna göre ekstrakt maddesiz odunun lignin yüzdesinin bilinmesiyle ısıtma değerinin farklı odun türleri için formüller yardımıyla bulunabileceği anlaşılmıştır (29). Öte yandan ağaç kabuklarının ayrı ele alınmasıyla daha yüksek ısıtma değerleri gösterdikleri ve bu değerlerin ağaç türüne bağlı olarak daha geniş bir alana dağıldığı (18.5-12.7 MJ/kg) dikkati çekmektedir (30). Yalnız kabukların nem miktarlarının oduna oranla daha yüksek oluşu, çok daha fazla kül bırakması ve yabancı maddeler (kum, toz vb.) içermesi, teknikte kabuk yakmanın sorunları arasındadır. Tablo 1 çeşitli odun ve orman endüstri artıklarının ısıtma değerleri konusunda genel bir fikir edinmek amacıyla hazırlanmıştır (31).

Tablo: 1 - Farklı Nemlerde Odun, Odun Artıkları ve Ağaç Kabuklarının Isıtma Değerleri (31)

Materyal	Nem miktarı (%)	Isıtma değeri (MJ/kg)
Zımpara tozu (Yonga levha)	8	17.9
Zımpara tozu (Ağaç malzeme)	12	16.6
Testere talaşı (Yonga levha)	10	17.6
Testere talaşı (Ağaç malzeme)	15	15.9
Testere talaşı	50	11.7
Testere talaşı	80	9.0
Rende-, ağaç freze talaşı	15	15.9
Yonga	15	15.9
Yonga	50	11.7
Yonga	80	9.0
Parça odun (hava kurusu)	20	15.3
Parça odun (taze)	60	10.7
Kabuk	60	10.5
Kabuk	100	8.4
Kabuk	150	6.3

Endüstride buhar kazanlarının ısıtılmasında odunun yakılması seçeneği üzerinde durulurken, işletmenin içinde bulunduğu durumla ilgili olarak öncelikle ekonomik faktörler gözönünde tutulmalıdır. Çeşitli orman endüstri dallarında odun artıkları yakılarak tesislerin enerji gereksinimlerine hiç de azımsanmayacak katkılar sağlanabilir. Örneğin orta büyüklükte bir mobilya fabrikasının günlük artıklarından ağaç parçaları, yongalar, rende talaşları gibi malzemeyi yakarak bir buhar kazanını işletebileceği ve buna bağlı buhar motorları ile kendi elektriğini üretebileceği bildirilmektedir (32). Fueloil, kömür, odun ve kabuk artıklarının yakılması durumunda gerekli tesislerin kuruluş

ve işleyiş masrafları ayrıntılı olarak araştırılmış bulunmaktadır. Endüstride 68 ton/saat buhar kapasiteli 12 MW güç alınabilecek bir kazan için kabuk ve odun artıkları yakılması durumunda yılda 90 000 ton tam kuru ya da % 50 nem içeren 180 000 ton yaş oduna gereksinim duyulacağı bildirilmiştir (33). 180 000 ton yaş odunun yaklaşık 300 000 m<sup>3</sup> odun edeceği düşünüldüğünde ormanların yıllık artımı ortalama 3-5 m<sup>3</sup>/ha arasında değişmekte, yeryüzü ortalaması ise 1-2 m<sup>3</sup>/ha civarında bulunmaktadır (16). Ormanın yıllık artımının bir miktarını devamlılığı sağlamak amacıyla ormanda bırakmak zorunluluğunu da gözönünde tutarak yılda 1 hektar ormandan 3 m<sup>3</sup> odun hasat edilebileceği varsayıldığında gerekli odunun 100 000 ha alandan sağlanabileceği söylenebilir. Öte yandan hızlı büyüyen ağaç plantasyonları ile (ökaliptus, melez kavak, çam türleri) artımın 15 m<sup>3</sup> ha'a çıkarılabileceği durumda bu alan 20 000 ha olacaktır. Bir başka çalışmada da kabuk ve odun artıklarının ortalama 16 milyon Btu/ton (= 17 MJ/kg) değerinde enerji içeriğinden gidilerek % 68'lik enerji etkinliği ile % 60 kapasitede çalıştığı varsayılan 150 MW gücünde bir buhar jeneratörü için yılda 558 000 ton kuru odun gerektiği hesaplanmaktadır. Hektarda 11.3 m<sup>3</sup>lik ortalama yıllık verimi olan hızlı gelişen türlerden oluşan 504 km<sup>2</sup>lik bir ormanın bu miktar odunu sağlayabileceği ve böylece 150 000 kişilik bir kentün elektrik gereksiniminin bu jeneratörle karşılanabileceği belirtilmektedir (4). Öte yandan böyle bir tesisin günlük odun tüketimi 1 530 ton dolayında olup, günlük kapasitesi 900 ton kağıt hamuru olan bir selüloz fabrikasının günlük 1800 ton odun gereksinimi ile karşılaştırıldığında fazla yüksek bir miktar olmadığı söylenebilir.

Büyük odun parçalarının yakılması durumunda bunların yanma hızı ve toplam yanma süreleri, odunla ısıtılan kazanların işletilmesinde önemli faktörler arasındadır. Yanan odun parçaları içindeki ısı transferi ile ilgili zaman-sıcaklık ilişkilerinden yararlanarak herhangi bir odun parçasının yanma hızı ve zamanı model formüllerle bulunabilmektedir (34).

#### 4. TERMİK AYRIŞTIRMA

Odunun yüksek sıcaklıklarda ayrıştırılması, karbonizasyon ya da kömürleştirme, piroliz, odunun gazlaştırılması, odun destilasyonu veya kuru destilasyon gibi kısmen sıcaklığa bağlı olarak değişen bir dizi tarım altında bilinmektedir. Hava-sız ortamda gerçekleştirilen kömürleştirme ya da piroliz sonucu asıl ürün olarak kabul edilen katı odun kömürü yanı sıra sıvı ürünler, odun katranı ve yoğunlaştırılmayan gazlar elde edilmektedir. Sıvı ürünler arasında metanol ve asetik asit en önemli bileşiklerdir. Tablo 2'de bazı ağaç türleri odunlarının 400 °C dolaylarında gerçekleştirilen kömürleştirilmesi sonrası elde edilen çeşitli ürünler gösterilmiştir (35). Bu arada odun ve ağaç malzemenin kül ve nem içeriğini piroliz reaksiyonlarını etkileyebileceğini belirtmek gerekir (36).

Tablo: 1 - Farklı Nemlerde Odun, Odun Artıkları ve Ağaç Kabuklarının Isıtma Değerleri (31)

Ağaç türü	Odun kömürü (%)	Asetik asit (%)	Metanol (%)	Katran (%)	Gazlar (%)
Çam	32.8	3.9	1.5	18.9	15.4
Ladin	34.2	3.6	1.7	15.6	15.2
Kızılağaç	35.5	6.5	1.9	16.2	16.8
Kayın	32.5	7.7	2.1	14.0	16.0
Ökaliptüs	36.5	4.1	2.1	12.3	16.3
Akçağaç	35.0	6.6	1.8	15.5	15.5
Meşe	35.7	5.6	1.6	13.6	14.9

İnsanlığın tarih öncesi çağlardan beri bildiği en eski kimyasal odun işleme yöntemi odun kömürü üretimi olmuştur. Maden filizlerinin eritilmesi 19. yüzyıla kadar odun kömürü yardımıyla yapılmıştır. Önceleri fakir halkın yakıtı kabul edilen odun kömürü bugün özellikle gelişmiş ülkelerde pahalı ve lüks yakıtlar arasına girmiştir. Öte yandan odun kömürü kimya endüstrisinde aktif karbon olarak kirli hava, atık suların ve benzerlerinin arıtılması, çözücülerin geri kazanılması, metalurjide bakırın rafinasyonu işlemlerinde ve özellikle çelik üretiminde kullanılmaktadır (26). Yoğunlaştırılan ürünler arasında bulunan metanol ancak çok düşük verimlerde elde edilmektedir. Günümüzün endüstrisi sentetik metanol üretimini sentez gazından ( $2 H_2 + CO$ ) gerçekleştirmektedir. Sentez gazı ise katalizator ve yüksek basınç altında kömür, linyit ya da odunun  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  dolaylarında gazlaştırılması yoluyla üretilebilir. Odunun gazlaştırılması pirolitik bir proses olarak yapılabileceği gibi hava, oksijen ve ek buhar ortamlarında yürütülebilir. Teknikte kömürün gazlaştırılması bilinen bir olay olmasına karşın, odun, odun artıkları ile ilgili sistemler henüz geliştirme ya da pilot tesis aşamasında fakat endüstri düzeyinde uygulamaya elverişli düzeyde sayılmaktadır (37). Öte yandan bir çoğu pilot tesis ya da endüstriyel uygulama safhasında görülen yirmiden fazla biyokütle gazlaştırma projesinin değerlendirilmesi sonucu reaktör tasarımlarının sürekli değiştiği dikkati çekmektedir. Ayrıca herhangi bir özel durumda seçilecek projenin uygulama bazında olduğu kadar, teknik ekonomik ve çevre faktörlerini kapsayan bir toplu yaklaşım içinde değerlendirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır (38, 39, 40).

Genel olarak odun veya bitkisel biyokütlenin gazlaştırılmasının teknik avantajları arasında oksijen ve buhar gereksiniminin azlığı ve düşük kükürt miktarları sayılabilir (9). Gazlaştırma yönünden odun ve kömür karşılaştırıldığında, odunun çok daha yüksek bir reaktiviteye sahip olduğu, erime sonucu birçok kömür türünde rastlanan toprak (aglomerat) oluşumunun odunda görülmediği, daha az kül bıraktığı gibi başka avantajlar da bunlara eklenebilir. Öte yandan odun, kömüre göre daha düşük ısıtma değeri ve yoğunluk göstermesi nedeniyle, kurutma faktörünün de gözönünde tutulması ile daha fazla işçilik ve masraf gerektirmektedir. Ayrıca odunun yakılması sırasında oluşan küllün toz halinde hafif bir madde oluşu kolayca üflenip reaktör içine dağılmasını önlemek için gaz hızının düşük tutulmasını zorunlu hale getirmekte, bu durum ise gazlaştırma yüzeyinin daha geniş tutulmasıyla sağlanabilmektedir. Başka bir deyişle aynı miktar gazın odundan üretilmesi durumunda kömüre göre daha büyük yakma birimleri yapılması zorunluluğu bir mahzur olarak ortaya çıkmaktadır (40).

Tablo 3'te hava ve oksijen atmosferlerinde yürütülen gazlaştırma sonucu elde edilen gaz kompozisyonları gösterilmiştir. Yakma işleminde havanın kullanılması durumunda ortamdaki azotun daha sonra uzaklaştırılması zorunludur.

Tablo: 3 - Çeşitli Gazlaştırma Yöntemlerine Göre Elde Edilen Gazların Bileşimleri (39, 44)

Gaz bileşeni	MOORE KANADA	UCC PUROX	ROCKWELL	
	Odun artıkları (hava ortamı)	Odun artıkları (oksijen)	Sülfat kara atık suları (hava)	Sülfat kara atık suları (oksijen)
H <sub>2</sub>	18.3	26.0	18.6	37.2
CO	22.8	40.0	12.6	27.0
CO <sub>2</sub>	9.2	23.0	14.2	30.2
CH <sub>4</sub>	2.5	5.0	2.1	4.5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ve başka hidrokarbonlar)	0.9	5.0	0.2	0.4
N <sub>2</sub>	45.8	0.5	51.5	0.2
O <sub>2</sub>	0.5	0.5		
H <sub>2</sub> S	-	-	0.2	0.5



Bitkisel biyokütle, odun ve benzeri artıkların gazlaştırılması ile ilgili teknolojik veriler, gaz kompozisyonları, arıtma işlemleri konuları başka çalışmalarda da ele alınmıştır (41, 42, 43). Sülfat (kraft) kara atık sularının derişik hale getirildikten sonra gazlaştırılması ile de odun artıklarından elde edilen gaz bileşimine benzer gazların elde edildiği, hava ortamında üretilen ve kalori değeri  $4.7 \text{ MJ/m}^3$  olan gazların bile bir zenginleştirme gerektirmeksizin doğrudan gaz türbinlerinde yakılabileceği bildirilmektedir (44). Saf oksijen atmosferinde ek su buharı ile yapılan gazlaştırma bir tür su gazı üretimine elverişli bulunmuştur. Burada gaz karışımı az miktarda azot içermekte ve kalori değeri olarak  $11 \text{ MJ/m}^3$  verilmektedir (45). Enerji amacıyla kullanılabilir olmasına karşın, karışımın arıtılıp hidrojenle zenginleştirildikten sonra sentez gazı haline çevrilmesi daha ilginç bulunmaktadır. Sentez gazı için en arzu edilir kullanım alanı ise yüksek sıcaklık ve basınç altında ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 200 bar) metanol eldesidir (46). Odundan bu yolla metanol üretilmesi durumunda verim % 38 dolayındadır (14).

Metanol değerli ve temiz bir yakıt olarak yalnız başına kullanılabileceği gibi, benzin, dizel yakıtı katkısı olarak da tüketilebilir (2, 47). Öte yandan metanol kimya endüstrisi için iyi bir çözücü olup, formaldehid, insektisidler vb. birçok maddenin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır.

Odundan elde edilen ve özellikle hidrojenle zenginleştirilerek sentez gazına dönüştürülen gazlar amonyak üretimine de elverişli bulunmaktadır. Metan ve daha yüksek hidrokarbonların sentezi katalitik yoldan Fischer-Tropsch yöntemlerine göre gerçekleştirilebilmektedir (9).

Piroliz sonrası odundan elde edilen sıvı ürünler arasında bulunan fakat düşük bir verimle ele geçen odun alkol fraksiyonu % 60'tan fazla metanol ve başka maddeler (aseton, metilasetat, asetaldehid ve diğeri) içermekte çözücü ve etanolün denatüre edilmesinde kullanılmaktadır. Odun sirkesi fraksiyonları da arıtılarak asetik aside dönüştürülebilir. Fakat bu tür atık sularının işlenmesi verimin azlığı nedeniyle çevre kirliliği ile ilgili kısıtlayıcı yönetmelikler ya da gereksinimin büyük olduğu durumlarda yapılmaktadır. Odun katranının destilasyonu öte yandan katran yağları ve odun zifti gibi çeşitli fraksiyonlar vermektedir. Ağır yağ fraksiyonundan kreozot üretilmekte ve emprenye amaçları ile tüketilmektedir. Kreozot önemli miktarlarda guayakol içermekte, anti-septik özellikler gösteren bu madde farmakoloji ve tıpta kullanım yeri bulunmaktadır (16). Ayrıca odun katranında bulunan fenolik bileşiklerinin kontrplak gibi tabakalı ağaç malzeme üretiminde tutkal olabileceği gösterilmiştir (37).

## 5. SIVILAŞTIRMA

Odunun veya odun bileşenlerinin (özellikle teknik ligninler) sıvılaştırılması yoluyla yüksek değerde hidrokarbonlar ve fenollerden oluşan ve başka sentezlerde kullanılmaya elverişli ürünler elde etme amaçlanmaktadır. Uygulanan yöntemlerin ortak özelliği, yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrojen ya da sentez gazı atmosferinde yürütülmelidir. Elde edilen yağ alçak moleküllü ürünler içermekte, petrokimya alanında bilinen yöntemlerle başka kimyasal madde sentezlerine elverişli görülmektedir (9, 48, 4).

Selüloz, lignoselülozik artıklar, yapraklı ve iğne yapraklı bazı ağaç odunları ile yapılan sıvılaştırma çalışmalarında çözücü olarak su, parafin, aseton, alkol ve yağ fraksiyonları kullanılmış, statik veya akış reaktörlerinde 280 bara varan basınç,  $250-440^\circ\text{C}$  sıcaklıklar uygulanmış, sodyum karbonat, kalsiyum hidroksid, Raney-Nikel gibi katalizatörler denenmiştir (49). Selülozun yüksek sıcaklıkta sulu çözeltiler içinde ayrışması ile ilgili çalışmalar Molton ve Demnit (50) tarafından irdelenmiştir. Bunlar arasında selülozun karbon monoksit ortamında alkali çözelti içerisinde % 40

ekstrakte edilebilen yağlara dönüşmesi özellikle ilginç bulunmaktadır. Yapraklı ağaç odunları 350°C'de 70 bar basınç altında nikel katalizatörler beraberliğinde hidrojene edilmiş, % 38'e varan oranlarda yağlar elde edilmiştir (51). Selülozdan böyle bir işlem sırasında yalnızca gaz formunda ve suda çözünür ürünler kazanılması, sıvı hidrokarbonların odun lignini kökenli olduğunu göstermektedir. Süper kritik bölgede organik çözücüler kullanarak yapılan çalışmalar tamamen farklı bir teknik olarak kabul edilmektedir. Aseton ile akış reaktöründe 250-340°C arası giderek artan sıcaklıklarda yürütülen bir deneyde 10 saat içinde odun örneğinin % 98'i sıvılaşmıştır (52, 53). Su ve çeşitli alkol karışımları ile (etanol, butanol, etilen glikol) huş odunu 225-250°C'de akış reaktöründe işleme sokulmuş, su-alkol karışım oranlarına göre farklı yüzdelerde sıvılaşma elde edilmiştir. % 40-50 konsantrasyonlarında etanol çözeltileri örneğin, kolay ağırtılabilen selüloz hamuru vermekte, lignin ve polyoslar çözünmektedir. Etanol: su karışım oranı 70:30 olması durumunda ise odun tamamen sıvılaşmakta, çözüldüden glükozun % 70'e varan verimlerle geriye kazanılabileceği bildirilmektedir (53, 54, 55).

Uygulamaya en yakın bulunabilecek bir başka çalışma da Appell, Brocock ve diğerlerinin (56, 51) araştırma sonuçlarına dayanarak, Albany (Oregon) da kurulmuş bulunan pilot tesiste yürütülmüştür. Burada odun ve odun artıkları sodyum karbonat ile karıştırılarak karbon monoksit ortamında basınç altında 300-370°C'de sıvı bir yakıt yağına çevrilmekte ve bu yağın kalori değeri 32 500 Btu/kg= 34.3 MJ/kg olarak bildirilmektedir (56, 57).

Melez kavak odununun nikel katalizatörler yardımıyla hidrogenasyonu yoluyla gaz, sıvı yakıt üretimi mümkün bulunmakta, asid ön hidrolizi sonrası odunun pilot tesislerde sıvılaştırılmasının ise verimi daha da artıracağı, % 58 oranında yağlar elde edilebileceği belirtilmektedir (51, 58, 59). Titrek kavak (*Pop. tremuloides*) ve ladin (*P. abies*) odunlarının su ortamında 230 bar basınç ve 150-360°C sıcaklıklar arasında hidrotermik ayrışma olasılığı incelenmiştir. Maksimum ayrışma verimleri 180, 270 ve 340°C'lerde elde edilirken kavak odununun % 94.1'i ladinin ise % 82.5'i çözülmektedir. Polyos, selüloz ve ligninin sıra ile ayrıştığı belirtilmekte, uygulanan yöntemle şeker, furfural ve lignin parçalanma ürünlerinin selektif üretimi olası bulunmaktadır (60, 61).

Taş kömürü, linyit ve torf gibi fosil maddelerinin sıvılaştırılması amacıyla geliştirilen iki basamaklı bir yöntem (62, 63, 64) daha sonra odun artıkları, bitki kalıntıları, selüloz ve ligninin sıvılaştırılmasında denenmek istenmiştir. Birinci basamakta organik madde (hidrojen sağlayıcı bir çözücü ile 4-5 MPa basınçta kritik bölge altında) ekstrakte edilmekte, çözünen maddeler bunu hemen izleyen yöntemin ikinci basamağında hidrojene edilmektedir. İğne yapraklı türler olarak ladin ve göknar, yapraklı ağaç için kayın ve tropik türlerden lastik ağacı odunları 5 MPa basınç altında tetralin içinde 300-450°C arasında değişen sıcaklıklarda ekstrakte edilmiştir. Sıvılaştırma ürünleri arasında sulu destilat, metanol, etanol, formik ve asetik asitler içermekte, çözücü maddenin geri kazanılması sonrası, tetralinin dehidrogenasyonu sonucu ortamda oluşan naftalinin kaynama noktası üzerinde buharlaşan hidrokarbonlar ise ekstrakt olarak belirlenmektedir. Katranımsı yapıdaki ekstraktın verimi tam kuru ve külsüz oduna oranla % 50-60 arasında değişmektedir. Ekstraktın % 35-45'i sıvı maddeler olup, 250°C üstünde alçak basınçta destile edilebilmektedir (65). İki basamaklı kritik bölge altında basınç ekstraksiyonunun ladin selülozu, organosolv lignin yanı sıra mısır koçanı, çeşitli kabuklu meyva kabukları (fındık, ceviz, yer fıstığı vb.) buğday samanı gibi birçok bitki artıklarına uygulanması, reaksiyonların sıcaklığa olduğu kadar, maddenin bileşimine (selüloz/lignin oranı) bağlı olarak etkilendiğini göstermiştir. Bitkisel biyokütle % 98'e varan oranda çözülmeye uğramakta fakat elde edilen sıvı ürünler odunda olduğundan daha düşük, % 20 civarında kalmaktadır (66).

Doğu ladini (*P. orientalis*)nin asetonla süper kritik gaz ekstraksiyonu (240°C, 5-6.5 MPa) ile az miktarlarda terpen ve terpenoid türü bileşiklerin yanı sıra önemli oranda tetrahidronaftalin (=tetralin), o- ve p-ksilen, trimetil benzen, tümol, metil naftalin gibi aromatik bileşiklerle, C-12, C-18 arası çeşitli hidrokarbonlar elde edilmiştir (67). Terpenlerin dışında kalan diğer bileşiklerin ve fenol türevlerinin büyük olasılıkla odunda bulunan ligninin parçalanma ürünleri olduğu düşünülebilir.

Özellikle selüloz endüstrisinde kağıt hamuru üretimi sırasında odundan değişik yöntemlere göre uzaklaştırılan lignin (teknik ligninler=sülfat-, sülfite-, alkalilignin) büyük miktarlara ulaşmaktadır. Teknik ligninlerin yukarıda anlatılan odun ve selülozun sıvılaştırılmasına benzer koşullarda ayrıştırılarak alçak moleküllü fenolik bileşiklere dönüştürülmesine çalışılmaktadır. 1950'li yıllarda Japonya'da geliştirilen Noguchi yönteminde ligninin önemli bir bölümünden heterojen katalizatörler eşliğinde pirokateşin, propil fenol, p-krezol, etil fenol gibi az sayıda bileşikler elde edilmiş, bunun üzerine Amerika'da Crown Zellerbach Corporation tarafından denenilen ve modifiye edilen yöntemde verim, destile edilebilen ürünlerin % 65'ine kadar yükselmiştir (68). Sülfite ligninleri ile yürütülen bir başka çalışmada ise % 24 dolayında bir verimle monofenoller elde edilmiştir (69). Benigni ve Goldstein (70) kraft ligninini yüksek sıcaklık ve basınç altında bir tür hidroliz-hidrogenoliz yöntemi ile bir dizi farklı heterojen katalizatör kullanarak ayrıştırmaktadır. Başlangıçtaki ligninin yaklaşık % 60'ı etil asetat'da çözünür duruma gelmiş, bunların yarısının destile edilebilir ürünler olduğu anlaşılmıştır. Ligninin sıvılaştırılması ile ilgili önceki yıllara ait bu tür çalışmalar Schweers (71) ve Goldstein tarafından (72) özetlenmiştir.

Lignin hidrogenolizi (hidrogenlendirme yoluyla ayrıştırma) konusunda çalışmaların 1980 sonrası yoğunlaştığı dikkati çekmektedir. HCl-lignini ile yapılan bir araştırmada  $Fe_2O_3$ 'ün heterojen katalizatör olarak ortama katılmasının monomer lignin parçalanma ürünleri verimini artırmadığı görülmüş, ayrıca alkali hidrogenoliz sonucu oluşan lignin katranı ile katalitik reaksiyonlar ligninin yeniden kondanse olmasına yol açmıştır (73, 74). Ligninin rekondanzasyonunu önleme, çözünmez fraksiyon yüzdesini düşürme amacıyla, lignin önce koruyucu koşullarda kromatin katalizatör olarak kullanılması ile hidrogenlendirilmekte, bunu nötral demir oksid katalizatörü ile reaksiyon izlemektedir (75). Ayrıca uygun reaktör tipinin seçilmesiyle monomerik fenol veriminin % 37'ye yükseldiği bildirilmektedir (76).

İğne yapraklı kraft lignininin sikloheksan içerisinde demir oksid ve kükürt karışımı beraberliğinde 380° ve 440 °C sıcaklıklarda hidrogenasyonu yoluyla fenil, mono ve dihidroksi fenil strüktürleri elde edilmiştir. Bu arada ligninden önemli ölçüde metoksil grupları parçalanmakta, sıcaklığın yükseltilmesi ile (380°den 440°ye) daha az kateşol (dihidroksi fenil) ve daha çok fenil ve monohidroksifenil yapıları oluşmaktadır (77).

Kraft lignini tetralin ve tetralin/m-krezol karışımlarının çözücü olarak kullanılmasıyla 345°C'de hidrogenlendirilmiştir. Tetralin ve m-krezolün katılmasıyla elde edilen eterde çözünür fenollerin ve asidlerin verimi % 20.3 ile maksimuma ulaşmaktadır. Öte yandan sistemin  $CoO-MoO_3/Al_2O_3$  ile heterojen katalizi gaz ve kau formda ürünlerin artmasına yol açmakta, uygulanan koşullarda kondanzasyon reaksiyonlarını engelleyemediği belirtilmektedir (78).

Gerek odunun gerekse çeşitli ligninlerin homojen kataliz yoluyla sıvılaştırılması konusunda da çalışmalar bulunmaktadır. En fazla kullanılan katalizatör tiplerinin Lewis asitleri olduğu, özellikle  $ZnCl_2$  ve  $AlCl_3$ -ün metanoldeki çözeltilerinin denendiği görülmektedir. Onu ve Vermeulen (79) odun ile bileşenleri olan lignin ve selülozu  $ZnCl_2$ -metanol kataliz ortamında 250°C'de hidrogen basıncı altında tamamen sıvılaştırmışlar, Miller ve Fellows (80) ise selülozun 350°C'deki sı-

vilaşmasını incelerken  $ZnCl_2$ -fenol çözeltisini katalizatör olarak uygulamıştır. Lewis asidi katalizatörü olarak  $AlCl_3$  veya  $BF_3$ 'ün alınmasıyla ligninin 110-300°C arası depolimerizasyonu ve çözünürlüğü incelenmiş, düşük sıcaklık ve basınçta ligninden destile edilebilir ürünlerin veriminin % 235'i geçmediği görülmüştür (81). Öte yandan kraft lignininin hidrogenasyonunda metanolde çözülmüş çinko klorürün katalizi ile, daha önce katalizatör kullanılmaksızın yürütülen çalışmaya göre daha az sıvı ürünlerin elde edildiği, katı (lignin kömürü) ve gaz ürünlerin arttığı bulunmuştur. Buna göre  $ZnCl_2$ -homojen katalizatörünün ligninin hidrogenolizinde kondenzasyon reaksiyonlarını teşvik ettiği ve lignin kömürü oluşumuna neden olduğu bildirilmektedir (82).

## 6. SONUÇ

Bitkisel biyokütle odundan gerek enerji üretiminde, gerekse bugün petrol kimyası yöntemlerine göre elde edilen çok sayıda kimyasal maddenin sentezinde yararlanmak mümkündür. Bu yarıda odun ve orman endüstrisindeki odun artıklarının kimyasal değerlendirme olanaklarının bir bölümü, özellikle son yıllarda yapılan çalışmalardan yararlanarak tanıtılmaya çalışılmıştır.

Vasıfsız odun, kabuk ve odun artıklarının endüstride buhar üretiminde kullanılabilmesi, ayrıca hızla gelişen ağaç türlerinden oluşturulacak enerji ormanı plantasyonları ile bu tür bir üretimde süreklilik sağlanabileceği anlaşılmaktadır. Odundan yüksek sıcaklıklarda elde edilen gazlar sentez gazına dönüştürülebilmekte, sentez gazı ise metanol başta olmak üzere bir dizi kimyasal madde ve hidrokarbonların üretimine elverişli bulunmaktadır.

Odun artıkları yanı sıra kağıt endüstrisinde büyük miktarlarda açığa çıkan ve çevre problemlerine yol açan teknik ligninlerin sıvılaştırılarak küçük moleküllü bileşiklere dönüştürülmesi konusunda araştırmaların özellikle son 10 yıl içinde yoğunlaştığı ve alınan sonuçların ümit verici olduğu belirtilmelidir. Böylece aromatik bileşiklerin sentezi için çıkış maddesi oluşturabilecek fenol ve fenol türevleri lignin veya genel anlamda odun bazında üretilmiş olmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. SCHWEERS W., *Holz als nachwachsender Rohstoff für die chemische Industrie*. Reinbek: Mitt. d. BFH Hamburg Nr 118, 121-128, 1977
2. SEIFFERT U., HELD W., *Alternative Kraftstoffe: Chancen und Aufgaben*, Chem.-Ing. Tech., 53 (2), 82-89, 1981.
3. WEGENER G., *Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 1: Möglichkeiten der direkten Umwandlung von Holz*, Holz als Roh-Werkstoff, 40, 181-185, 1982.
4. ROWELL R.M., HAJNY G.Y. YOUNG R.A., *Energy and Chemicals from Wood*, from Textbook: *Introduction to Forest Science*, Raymond A. Young Ed., John Wiley and Sons, Inc. Chapter 19, P.4, 451-469, 1982.
5. KRANZBERG M., HALL T.A., SCHEIBER J.L., *Energy and the Way We Live*, Boyd and Fraser Pub. Co, San Fransisco, 1980
6. SAEMAN J.F., *Energy and Materials from Biomass, Symposium on Clean Fuels from Biomass and Wastes*, Orlando, Fla. Jan. 1977.

7. SEIDL R.J., *Energy from Wood: A New Dimension in Utilization, Tappi, Vol: 63, No 1, 26-29, 1980.*
8. GOLDSTEIN I.S., *Chemicals from Wood Unasylva 31, 125, 2-9, 1979.*
9. GOLDSTEIN I.S., *New Technology for New Uses of Wood, Tappi, Vol: 63, No: 2, 105-108, 1980.*
10. BÜSING J., DIETRICHSH.H., SCHWEERS W., WEISSMANN G., SCHEIBLICH.R., STENZENBERGER H., ROFFEEL E., *Chemisch-technologische Grundlagen zur Nutzung von Holz und Holzabfallstoffen als Chemierohstoff. BMFT-Forschungsbericht 01VQ266, 1978.*
11. SARKANEN K.V., TILMANN D.A., *Progress in Biomass Conversion, New York Acad. Press, 1979.*
12. FRÜHWALD A., LIESE W., *Holz- eine alternative Energiequelle? Naturwiss. Rundsch. 33, (12), 497-505, 1980.*
13. BERNHARDT W., HELD W., KÖNIG A., *Die Ölfelder der Zukunft, Umschau, 81, 354-359, 1981*
14. HAJNY G.J., *Biological Utilization of Wood for Production of Chemicals and Foodstuffs, Forest Prod.Lab.Research Paper FPL 385, U.S.Dep.f Agriculture, 1981.*
15. WEGENER G. *Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 2: Verwertungsmöglichkeiten für Cellulose, Polyosen U.Lignin, Holz Roh-Werkstoff, 40, 209-214, 1982.*
16. FENGEL D., WEGENER G., *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Berlin, New York: de Gruyter, 1984.*
17. ALBRECHT W., *Holz, ein zukunftssträchtiger Rohstoff für die Chemie? Forstarchiv 58, 254-255, 1987.*
18. WEGENER G., *Möglichkeiten und Grenzen der chemischen Verwertung von schnellwachsenden Laubbaumarten in Kurzumtrieben auf landwirtschaftlichen Nutzflächen. Holz als Roh- und Werkstoff, 46, 237-244, 1988*
19. LIPINSKY E.S., *Chemicals from Biomass: Petrochemical Substitution Options, Science, 212, 1465-1471, 1981.*
20. SCHURZ J., *Studies on the Enzymatic Hydrolysis of Phytomass by Cellulase from Trichoderma reesei, Holzforschung, 40, 225-232, 1986.*
21. UÇAR H., *Kimyasal Yararlanma Açısından Odun Hidrolizi Üzerine Araştırmalar, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Haziran 1982.*
22. UÇAR G., *Kağıt Endüstrisinde atıksuları ve kondanzasyon ürünlerinin değerlendirilmesi (Hazırlık aşamasında)*
23. KOLLMANN F., *Holz zur Energieerzeugung - gestern, heute, morgen, Holz Zentralbl. 107 (19), 319-320, 1981.*
24. HEIGENHAUSER B., *Kraft-Wärme- Kopplung. Eine Möglichkeit der Energiegewinnung aus Abfällen der Holzindustrie, Holz als Roh- und Werkstoff 37, 117-127, 1979.*
25. BÄUMEL D., *Die Holzverbrennung als pyrotechnischer Vorgang. In: U.Bossel (Hrsg), Heizen mit Holz. Tagungsbericht 99-113, 1980.*

26. ANONIM, *Holzkohle aus Buchenholz, Holz Roh-u.Werkstoff*, 36, 454, 1978.
27. RAGLAND K.W., BAKER A.J., *Mineral Matter in Coal and Wood: Implications for Solid Fueled Gas Turbines*, In: *Combustion Fundamentals and Applications. Techn. Meeting of the Combustion Institute, Argonne, IL, 117-122, 1987.*
28. WELLING J., *Stand der Technologie der Holzverkohlung, Diplomarbeit, Fachbereich Biologie, Univ. Hamburg, 1979.*
29. WHITE R.H., *Effect of Lignin Content and Extractives on the Higher Heating Value of Wood*, *Wood Fiber Sci.* 19 (4), 446-452, 1987.
30. BUSE B., *Energiegewinnung aus Rinde, Teil 1. Heizwert der Rinde, Planung und Vorarbeitung der Rindenverbrennung. Holz-Zbl.* 107 (22), 351-352, 1981.
31. PHILIPP R., *Heizwert der Industrie- Restholzprodukte bei unterschiedlichen Feuchtegraden, Energieseminar Wirtschaftliche Kraft-und Wärmeerzeugung, Rosenheim, 1980.*
32. EVESSEN H.S., *Energiegewinnung aus Holzabfällen T.3: Eigenstromerzeugung, Holz-gasgeneratoren, Wirbelschichtverfahren, Holz Roh-Werkstoff*, 40, 281-286, 1982.
33. KNIGHT W.E., JANSEN B.M., MAY J.C., *Economics of Fuel Alternatives Oil, Coal, and Bark Boilers*, *Tappi*, Vol 67, No 7, 54-57, 1984.
34. RAGLAND K.W., BOERGER J.C., BAKER A.J., *A Model of Chunkwood Combustion, Forest Prod. J.*, 38 (2), 27-32, 1988.
35. BROCKSIEPE H.-G., *Holzverkohlung. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Weinheim, Verl. Chemie.*
36. GRAY M.R., CORCORAN W.H., GAVALAS G.R., *Pyrolysis of a Wood-Derived Material. Effect of Moisture and Ash Content. Ind.Eng.Chem.Process Res.Dev.* 24, 646-651, 1985.
37. SOLTES E.J., *Pyrolysis of Wood Residues, A Route to Chemical and Energy Products for the Forest Products Industry.*, *Tappi* Vol 63, No 7, 75-77, 1980.
38. REED T.B., JANTZEN D.E., *Directory of Air Biomass Gasifiers in the U.S. and Canada, Solar Energy Research Institute, Golden, Colo., 1979.*
39. KATZEN R., *Chemicals from Wood, USDA Forest Products Lab. Mad. Wis. Dec.24, 1975.*
40. FELDMANN H.F., LIU K.T., LONGENBACH J.R., CURRAN L.M., CHAUHAN S.P., *Conversion of Forest Residues to a Clean Gas for Fuel or Synthesis, Tappi*, 63 (5), 83-87, 1980.
41. BRINK D.L., CHARLEY J.A., FALTICO G.W., THOMAS J.F., *The Pyrolysis-Gasification-Combustion Process: Energy Considerations and Overall Processing In: Shafizadeh F., Sarkanen K.V., Tillmann D.A. (eds). Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, New York, Academic Press 97-125, 1976.*
42. KNIGHT J.A., *Pyrolysis of Wood Residues with a Vertical Bed Reactor. In: Sarkanen K.V., Tillmann D.A., (Eds.): Progress in Biomass Conversion. New York, Acad. P. 87-115, 1979.*
43. MARUTZKY R., *Möglichkeiten zur Verkohlung und Vergasung von Holz und anderen pflanzlichen Reststoffen. Holz-Zbl.* 107, (19), 315-317, 1981.
44. KELLEHER E.G., *Feasibility Study: Black Liquor Gasification and Use of Products in Combined-Cycle Cogeneration, Tappi*, 67 (4), 114-117, 1984.

45. MARUTZKY R., *Verkohlung, Pyrolyse und Vergasung von Holz und pflanzlichen Reststoffen. In: Heizen mit Holz (Bossel, U.Ed.) 2nd.Ed. Solentec. GmbH, Adelebsen, 177-204, 1980.*
46. KATZEN R., *Chemicals from Trees- Outlook for the Future, Special Paper, 8th World Forestry Congress, Jakarta, Indonesia, 1978.*
47. ANONIM, *Diesel from Methanol, S.Afr. Digest, Aug.21, 11, 1981.*
48. PPRIC, *Feasibility Study of Production of Chemical Feedstock from WoodWaste. Pulp Paper Res. Inst. Can., Report OSY4-0093, Pointe Claire, Que, 1975.*
49. GARVES K., *Öl und Chemikalien aus Holz und Cellulose, Holz Roh- und Werkstoff, 40,41-44, 1982.*
50. MOLTON P.M., DEMMITT T.F., *A Literature Survey of Intermediate Products Formed During the Thermal Aqueous Degradation of Cellulose. Polym.Plast.Technl.Eng. 11, 127-157, 1978.*
51. BOOCOCK D.G.B., MACKAY D., FRANCO H., LEE P., *The Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using a Modified Nickel Catalyst, Can.J.Chem.Eng., 58, 466-469, 1980.*
52. KÖLL P., METZGER J., *Thermischer Abbau von Cellulose und Chitin in überkritischem Aceton, Angew. Chem. 90, 802-803, 1978.*
53. KÖLL P., BRÖNSTRUP B., METZGER J., *Thermischer Abbau von Birkenholz mit superkritischen Gasen in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Stromungsapparatur: Die Verflüssigung von Holz und weitere Hinweise auf eine alternative Zellstoffgewinnungstechnologie Holzforschung 33, 112-116, 1979.*
54. METZGER, J.O., KÖLL P., BRÖNSTRUP B., *Wege zur optimalen Nutzung von biomasse, Nachr. Chem. Techn. Lab. 29, 762-764, 1981.*
55. KÖLL P., LENHARDT H., *Organosolv-Auflösung von Birkenholz in einem durchströmten Reaktor, Holzforschung, 41, 89-96, 1987.*
56. APPELL H.R., *The Production of Oil from Wood Waste, In: Fuels from Waste, Academic Press, New York, 1977.*
57. BLACKMANN T., *Crude Oil from Wood Chips Test Plant Shows It's Possible, World Wood, 20, 50-51, 1979.*
58. BOOCOCK D.G.B., MACKAY D., McPHEARSON M., NADEAU S., THURIER R., *Direct Hydrogenation of Hybrid Poplar Wood to Liquid and Gaseous Fuels, Can.J.Chem.Eng. 57, 98-101, 1979.*
59. ERGUN S., SCHALEGER L., SETH M., *Albany Biomass to-Oil Project, Design and Management for Resource Recovery, In: Frankewicz T.C.(Ed.), Energy from Wood. Vol 1, Ann Arbor Sci. Publ., 1980.*
60. BOBLETER O., CONCIN R., *Degradation of Poplar Lignin by Hydrothermal Treatment, Cell.Chem.Technol., 13, 583-593, 1979.*
61. BOBLETER O., BINDER H., *Dynamischer hydrothermal Abbau von Holz, Holzforschung, No: 34, 48-51, 1980.*

62. MEIER ZU KÖCKER H., GLAESER B., HELLWIG U., LANGE J., SAYGILI M., *Wirbelschichtextraktion fossiler Energieträger, Teil I. Verfahrensprobung an Steinkohlen, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.*, 35, 113-118, 1982.
63. MEIER ZU KÖCKER H., SAYGILI M., *Wirbelschichtextraktion fossiler Energieträger, Teil II. Auflösung deutscher und türkischer Braunkohlen. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.* 36, 65-71, 1983.
64. MEIER ZU KÖCKER H., GARİBAĞAOĞLU I., SAYGILI M., *Wirbelschichtextraktion fossiler Energieträger, Teil V. Auflösung stark humifizierter Torfe. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem.* 37, 201-206, 1984.
65. MEIER ZU KÖCKER H., NELTE A., MANOS G., NOACK R., SCHMELTER W., *FLÜSSIGE KOHLENWASSERSTOFFE aus lignocellulosischen Roh- und Reststoffen, Teil I. Extraktive Teilverflüssigung von Holzresten, Holzforschung*, 41, 351-358, 1987.
66. MEIER ZU KÖCKER H., NELTE A., *Flüssige Kohlenwasserstoffe aus lignocellulosischen Roh- und Reststoffen, Teil II. Extraktive Teilverflüssigung von Pflanzenreststoffen, Cellulose und Lignen, Holzforschung*, 42, 259-264, 1988.
67. TORUL O., OLCAY A., *Terpene Hydrocarbons of Soxhlet and Supercritical Gas Extracts of Oriental Spruce and Oriental Beech, Holzforschung*, 38, 221-224, 1984.
68. GOHEEN D.W., *Hydrogenation of Lignin by the Noguchi Process. Adv. Chem. Ser.* 59, 205-225, 1966.
69. OSHIMA M., KOSHIMA K., WATANABE H., TABATA H., KUBO T., *Studies of the Hydrocracking of Lignin, I. The Hydrocracking of Desulfonated Sulfite Waste Lignin. Bull.Chem.Soc Jap.*, 39, 2750-2755.
70. BENIGNI J.D., GOLDSTEIN I.S., *Hydrogenation of Kraft Lignin. J.Polymer Sci.Part C., Polymer Symp.* 36, 477-488, 1971.
71. SCHWEERS W., *Über die Hydrogenolyse von Lignin, Paperi ja Puu*, 48, 161-174, 1966.
72. GOLDSTEIN I.S., *Perspectives on Production of Phenols and Phenolic Acids from Lignin and Bark, App.Polym.Symp.*, 28, 259-267, 1975.
73. SCHULTZ T.P., PRETO R.J., PITTMANN J.L., GOLDSTEIN I.S., *Hydrotreating of Hydrochloric Acid Lignin in a Hydrogen-Donor Solvent. J. Wood Chem.Techn.*, 2, 17-31, 1982.
74. SCHULTZ T.P., CHEN C.L., GOLDSTEIN I.S., *The Attempted Depolymerization of HCl-Lignin by Catalytic Hydrogenolysis. J.Wood Chem.Techn.* 2, 33-46, 1982.
75. SANO Y., SASAYA T., *Hydrocracking of Solvolysis Lignin, J.Jap.Wood Res. Soc.*, 32, 713-719, 1986.
76. GENDLER J.L., HUIBERS D.T.A., PARKHURST H.J., *In: Slotes J. (Ed.), Wood and Agricultural Residues, Research on Use for Feed, Fuels and Chemicals, Academic Press, New York*, 391-400, 1983.
77. KANAZAWA K., MÖRCK R., KOYAMA M., KRINGSTAD K.P., *Chemical Structure of Hydrocracked Lignin, Characterization of Hydrocracked Lignin Oligomers, Holzforschung*, 41, 299-303, 1987.



78. VUORI A., BREDEBERG J.B., *Liquefaction of Kraft Lignin, 1. Primary Reactions under Mild Thermolysis Conditions. Holzforschung* 42, 155-161, 1988.
79. ONU C.O., VERMEULEN T., *Zinc chloride Catalysis in Coal and Biomass Liquefaction at prepyrolysis Temperatures. Report LBL 11769, Univ. California, Berkeley, 233, 1980.*
80. MILLER I.J., FELLOWS S.K., *Catalytic Effects during Cellulose Liquefaction, Fuel, 64, 1246-1250, 1985.*
81. DAVOUDZADEH F., SMITH B., AVNI E., COUGHLIN R.W., *Depolymerization of Lignin at Low Pressure Using Lewis Acid Catalysts and under High Pressure Using Hydrogen Donor Solvents. Holzforschung, 39, 159-166, 1985.*
82. VUORI A., NIEMELÄ M., *Liquefaction of Kraft Lignin 2. Reactions with a Homogeneous Lewis Acid Catalyst under Mild Reaction Conditions. Holzforsch., 42, 327-334, 1988.*