



The effect of sweeping gas velocity and particle size on product yields and tar characterization in pyrolysis of *Paulownia Elongata* wood

Derya Yıldız*

Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Eskişehir Osmangazi University, 26480 Eskişehir, Türkiye

Highlights:

- Pyrolysis of paulownia wood was performed in a fixed-bed reactor
- Effects of sweeping gas rate and particle size on the pyrolysis conversion and product yield were determined
- The bio-oil content was examined using GC-MS, FTIR, and ¹HNMR spectroscopy methods

Keywords:

- Biomass
- Paulownia wood
- Pyrolysis
- Bio-oil characterization

Article Info:

Research Article

Received: 29.12.2021

Accepted: 09.08.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1050524

Correspondence:

Author: Derya Yıldız

e-mail: dozcan@ogu.edu.tr

phone: +90 536 364 3147

Graphical/Tabular Abstract

In recent years, interest in using biomass as a source of energy and chemical raw materials has increased in many developed countries. Production of liquid fuel from biomass by pyrolysis method is the basis of this study. For this purpose, *Paulownia Elongata* wood was chosen as a biomass source. Paulownia is a fast growing tree species, it is cultivated as a bio fuel raw material and is also used as industrial raw material due to its many advantageous properties. The most commonly applied thermochemical method for biofuel production is pyrolysis. In this study, effect of the sweeping gas flow rate (N₂) (0.05, 0.1, 0.2, 0.3 L/min) and the particle size (0.224-0.425; 0.425-0.6; 0.6-.85; 0.85-1; 1-1.8 mm) on product yields were investigated at 50°C/min heating rate and 500°C pyrolysis temperature. The highest bio-oil yield was obtained 100 ml/min sweeping gas (N₂) flow rate and 0.6<D_p<0.85 mm particle size. The results were shown in Figure A. Elemental analysis, FTIR, HNMR, GC-MS analyzes of the bio-oil obtained under these conditions were performed.

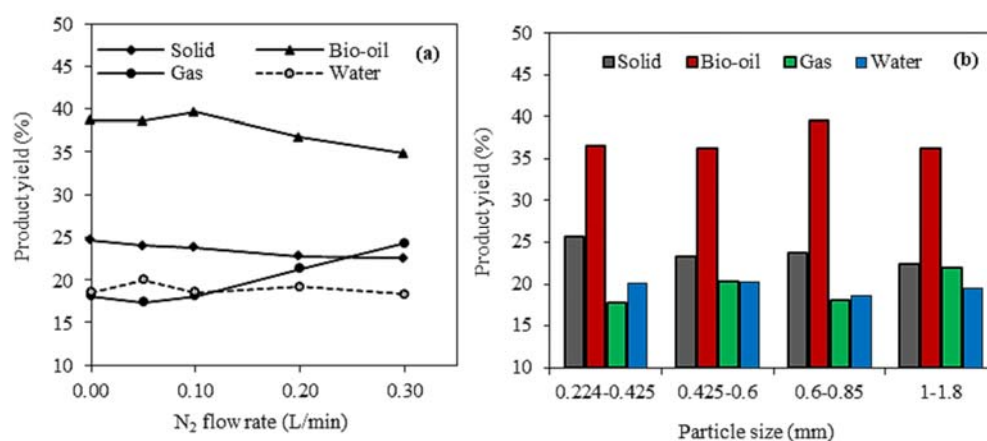


Figure A. Effect of (a) sweeping gas (N₂) flow rate (b) partical size

Purpose: In this study, it was aimed to produce liquid fuel and chemical substances from paulownia wood by pyrolysis method.

Theory and Methods: The pyrolysis processes of paulownia wood were carried out in a stainless steel reactor. In each experiment, 20g of sample was kept at 500°C for 30 min. At the end of this period, the mixture collected in liquid collection bottles was washed with dichloromethane (DCM) solvent. The mixture was taken into a separatory funnel to remove the water in it. The amount of water was measured by separating the water from the bio-oil + water mixture. A rotary evaporator was used to remove the solvent from the bio-oil then the remaining bio-oil was weighed and the percentage by mass was determined. The solid product (char) remaining in the reactor was weighed and the solid product yield was determined. The gas product yield was calculated from the total mass balance.

Results: As a result of FTIR, HNMR, GC-MS analyzes of the bio-oil obtained under optimum pyrolysis conditions, it was observed that this product consisted of phenolic compounds and their derivatives, ketone, and long chain carboxylic acid/ester and hydrocarbon compounds.

Conclusion: As a result, it can be said that the bio-oil obtained from paulownia wood by the pyrolysis method can be used both as a chemical raw material and as a liquid fuel after the catalytic upgrading due to its rich chemical content and high calorific value.



Paulownia Elongata odununun pirolizinde sürükleyici gaz hızı ve parçacık boyutunun ürün verimlerine etkisi ve katran karakterizasyonu

Derya Yıldız*^{ID}

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480, Odunpazarı, Eskişehir, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- *Paulownia* odununun pirolizi, sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirildi
- Sürükleyici gaz hızı ve partikül boyutunun piroliz dönüşümü ve ürün verimi üzerindeki etkileri belirlendi
- Biyo-yag içeriği GC-MS, FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelendi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 29.12.2021

Kabul: 09.08.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1050524

Anahtar Kelimeler:

Biyokütle,
Paulownia Elongata,
Piroliz,
biyo-yag karakterizasyonu

ÖZ

Son yıllarda birçok gelişmiş ülkede çevresel nedenlerle biyokütle, kimyasal hammadde ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada biyokütlenin pirolizi ile elde edilen katranın biyoyakıt özelliklerinin aydınlatılması amaçlanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak *Paulownia Elongata* odunu seçilmiştir. *Paulownia*, hızlı büyüyen bir ağaç cinsidir, biyoyakıt hammaddesi olarak yetiştiriciliği yapılı ve avantajlı birçok özelliğinden dolayı endüstriyel uygulamalarda da kullanılmaktadır. Asya ülkelerinde özellikle mobilya ve süs eşyası yapımında yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu tür üretimler sonrası oluşan atıkların biyoenerji ürünlerine dönüştürülme potansiyeli de oldukça yüksektir. Biyoyakıt üretimi için en sık uygulanan termokimyasal yöntem pirolizdir. Bu çalışmada, sürükleyici gaz akış hızı (N₂) (0,05, 0,10, 0,2, 0,3 L/min) ve parçacık boyutunun (0,224-0,425; 0,425-0,6; 0,6-0,85; 0,85-1; 1-1,8 mm) piroliz ürün verimleri üzerine etkisi 50°C/min ısıtma hızında ve 500°C sıcaklıkta incelenmiştir. 0,1 L/min sürükleyici gaz (N₂) hızında ve 0,6-0,85 mm parçacık boyutunda en yüksek biyo-yag (katran) verimine ulaşılmıştır. Bu koşullarda elde edilen biyo-yagın elementel analizi, FT-IR, ¹H-NMR, GC-MS analizleri yapılmış ve biyo-yagın, hidrokarbonları, uzun zincirli karboksilik asit/esterleri, ketonları, fenolik bileşikleri ve onların türevlerini içerdiği gözlemlenmiştir. Zengin bir kimyasal içeriğe ve yüksek ısı değere sahip biyo-yagın kimyasal hammadde kaynağı olarak ve katalitik iyileştirme sonrası sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği söylenebilir.

The effect of sweeping gas velocity and particle size on product yields and tar characterization in pyrolysis of *Paulownia Elongata* wood

HIGHLIGHTS

- Pyrolysis of paulownia wood was carried out in a fixed bed reactor
- The effects of sweeping gas rate and particle size on pyrolysis conversion and product yield were determined
- Bio-oil content was examined using GC-MS, FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy methods

Article Info

Research Article

Received: 29.12.2021

Accepted: 09.08.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1050524

Keywords:

Biomass,
Paulownia Elongata,
Pyrolysis,
bio-oil characterization

ABSTRACT

In recent years, biomass has been used as a chemical raw material and renewable energy source for environmental reasons in many developed countries. In this study, it is aimed to elucidate the biofuel properties of tar obtained by pyrolysis of biomass. *Paulownia Elongata* wood was chosen as the biomass source. *Paulownia* is a fast growing tree species, it is cultivated as a biofuel raw material and is also used in industrial applications due to its many advantageous properties. It is used extensively in Asian countries, especially in the manufacture of furniture and ornaments. The potential to transform the wastes generated after such productions into bioenergy products is also quite high. The most commonly applied thermochemical method for biofuel production is pyrolysis. In this study, the sweeping gas flow rate (N₂) (0.05, 0.10, 0.2, 0.3 L/min) and particle size (0.224-0.425; 0.425-0.6; 0.6-0.85; 0.85-1; 1-1.8 mm) on pyrolysis product yields were investigated at a heating rate of 50°C/min and a temperature of 500°C. The highest bio-oil (tar) yield was achieved at 0.1 L/min sweeping gas (N₂) rate and 0.6-0.85 mm particle size. Elemental analysis, FT-IR, ¹H-NMR, GC-MS analyzes of the bio-oil obtained under these conditions were performed and it was observed that the bio-oil contained hydrocarbons, long chain carboxylic acid/esters, ketones, phenolic compounds and their derivatives. It can be said that the bio-oil, which has a rich chemical content and high heating value, can be used as a chemical raw material source and as a liquid fuel after catalytic improvement.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *dozcan@ogu.edu.tr / Tel: +90 536 364 3147

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde, enerjinin zamanında, yeterli miktarda, ekonomik, güvenilir ve temiz olarak sağlanması en önemli konulardan biridir. İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve küresel gelişmenin sağlanmasında gerekli olan enerji, yoğun olarak özellikle sanayi, ulaştırma ve konut gibi alanlarda kullanılmaktadır. Dünyada tüketilen enerjinin büyük bir kısmı hala fosil yakıtlardan karşılanırken, rezervlerin kısıtlı olması ve giderek artan çevre sorunları yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Enerji içeriklerinin yüksek olmasından dolayı fosil yakıtlar enerji ihtiyacını karşılamada kullanılan ilk kaynak olmuştur. Ancak son 10 yılda küresel ısınmanın yarattığı iklim sorunları nedeniyle çevrenin korunması ve temiz enerji arzı dünyanın karşı karşıya kaldığı en önemli sorun haline gelmiştir [1]. Bu nedenle yenilenebilir enerji kaynakları arasında sayılan biyokütle enerjisi son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir [2, 3]. Ana bileşeni karbon ve hidrojen olan bitkisel ve hayvansal maddeler ve bunların atıkları biyokütle kaynağı olarak ve üretilen enerji biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle çevre kirliliğine neden olmayan, bol miktarda bulunan, sürekli yenilenebilir olan bir kaynaktır. Bunun yanı sıra az miktarda azot ve kükürt içermesi ve buna bağlı olarak çok az NO_x ve SO_x salınımının olması gibi avantajlara sahiptir [2, 4, 5]. Biyokütle, orman ürünleri [3, 6], kentsel atıklar [7], enerji bitkileri [8], tarım atıkları [1, 9] ve hayvansal atıklardan elde edilebilmektedir. Bu kaynakların haricinde sadece biyoenerji kaynağı yetiştirmeye yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Biyokütlenin alternatif bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde ısıl dönüşüm yöntemleri kullanılır. Bu yöntemlerinden biri olan pirolizde organik maddeler oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulmaktadır [6, 9-11]. Isıl bozunma sırasında biyokütlenin yapısında bulunan bağların ayrışması sonucu çok sayıda reaktif radikal bileşik açığa çıkar ve bu radikaller çeşitli reaksiyonlara girerek katı, sıvı ve gaz ürünleri oluştururlar [12-14]. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün, içeriği itibarıyla petrol benzeri bir maddedir. Katran olarak isimlendirilen bu ürün yapılacak iyileştirme çalışmaları sonucunda sıvı yakıt veya kimyasal madde elde edilmesinde kullanılabilir. Katranın geleneksel sıvı yakıtların yerine kullanılabilmesi için yüksek oksijen içeriği, koroziflik, ısıl kararsızlık ve yüksek viskozite gibi dezavantaj yaratan özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürün katalizör veya aktif karbon olarak değerlendirilebilirken gaz ürün ise ısıtma amacıyla kullanılabilir [15]. Piroliz ürün dağılımını etkileyen başlıca parametreler, ısıtma hızı, sıcaklık, alıkonma zamanı, piroliz atmosferi, parçacık boyutu, katalizör ve reaktör boyutu olarak sıralanabilir [6]. Bunların yanı sıra biyokütlenin kül, nem, uçucu madde miktarı, sabit karbon/uçucu madde oranı, selüloz/lignin oranı, gözenekliliği, ısıl değeri gibi özellikleri de ürün verimlerini etkilemektedir [2, 16, 17].

Biyokütle pirolizi statik, azot, hidrojen ve su buharı gibi piroliz atmosferlerinde gerçekleştirilir. Piroliz sırasında meydana gelen uçucu maddeler sürükleyici gaz sayesinde ikincil reaksiyonlara girmeden hızlı bir şekilde reaktörden uzaklaştırılır böylece katran veriminde önemli bir artış sağlanır [6]. Sürükleyici gaz ile kütle aktarımı sınırlaması da ortadan kaldırılabilir. İkincil piroliz tepkimelerinin oluşumu, katı ürün (çar) yüzeyinde tekrar katı ürün birikmesi (koklaşma) şeklinde veya büyük molekül ağırlıklı bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılmaması sonucu küçük molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşümü şeklinde olmaktadır [18]. Piroliz ortamında kullanılan sürükleyici gaz uçucu bileşenleri sıcak ortamdan sürükleyerek uçucu bileşenlerin alıkonma zamanını etkilerken piroliz atmosferini de değiştirmektedir. Bu durum ürün kompozisyonunu etkileyen parametrelerden biridir. Uçucu bileşenlerin alıkonma zamanı ne kadar kısa olursa, katran verimi de o oranda fazla olmaktadır [18]. Parçacık boyutu da ürün verimlerini etkileyen bir

diğer parametredir. Daha büyük bir parçacık daha yavaş ısınır ve bu nedenle daha fazla katı üreterek daha az gaz ürün çıkarır. Parçacık boyutunun artması ile oluşan uçucuların reaktör içinde gaz atmosferine aktarım yolu uzar ve kütle aktarımı sınırlanır [18]. Bu nedenle, uçucu bileşenler yüzeye daha uzun süre katının sıcak yüzeylerine temas ederek, burada parçalanma reaksiyonlarına uğrar ve daha fazla ikincil reaksiyon oluşmasına neden olabilir [2, 19]. Küçük parçacık boyutları ise parçacığın aşırı ısınmasına ve ardından daha fazla uçucu bileşen oluşmasına ve gaz veriminin artmasına neden olur.

Paulownia, Çin'e özgü, hızlı büyüyen bir ağaç cinsidir. *Paulownia* ağaçları çeşitli uygulamalara yönelik hafif ve güçlü ahşap üretimi için ticari olarak yetiştirilirler. Bitkinin yaprakları, çiçekleri, meyveleri ve kabukları gibi farklı kısımları Asya ülkelerinde geleneksel ilaç yapımında kullanılmıştır. Ağacın diğer kısımları ise genellikle mobilya ve süs eşyası yapımında kullanılır, kullanılmayan kısımları ve atıkları ise ısınma amaçlı yakılmaktadır. Birçok avantajlı özelliğinden dolayı bu kaynağın entegre kullanımı önerilmektedir. Bu nedenle *Paulownia*, biyoenerji ürünü ve endüstriyel hammadde olarak büyük ilgi görmektedir [20-22]. *Paulownia* türünün hızlı büyümesi ve sağlam bir yapısının bulunması, farklı amaçlar için pek çok kullanım alanı doğurmuştur. *Paulownia* türlerinin lignin ve kül içerikleri diğer ağaçlardan daha düşüktür bu özellikleri termokimyasal dönüşümler sırasında önemli bir avantaj sağlamaktadır. Hızlı büyüyen ve yılda birden fazla kez kesimi yapılabilen *Paulownia*'nın yıllık üretilen biyokütle miktarı büyüktür. Düşük maliyetli ve yüksek miktarda üretilen biyokütle biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanılabilir. Literatürde *Paulownia* odunu ile yapılan çalışmalarda termal işlem koşullarının farklı olduğu görülmektedir. Çalışmalarda reaktör tipinin, piroliz yönteminin farklı olduğu, ayrıca sıvılaştırma ve co-piroliz, katalitik piroliz gibi çalışmaların yapıldığı görülmektedir. Sabit yataklı reaktörde *Paulownia Elongata* türü için yavaş piroliz işleminin yapıldığı çalışma görülmemiştir. *Paulownia* ahşabının biyoenerji ürününe dönüşüm potansiyelini değerlendirmek amacıyla çalışmamızda *Paulownia Elongata* ahşabının yavaş pirolizi yapılmış, elde edilen katranın karakterizasyonu yapılarak biyoyakıt olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Elde edilen biyoyakıt kazan yakıtı olarak, katalitik işlemeden sonra motor yakıtı olarak değerli kimyasalların seçimli üretimi için kullanılabilir. Ayrıca *Paulownia*'nın pirolizden LPG'ye benzer kalorifik değere sahip bir gaz (syngaz) ve katı üründen biyokömür de elde edilebilir.

2. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

Piroliz sürecinde sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu, azot akış hızı gibi parametreler katı, sıvı ve gaz ürün dağılımı ve ürün içeriği üzerinde etkilidir. Bu parametrelerden sürükleyici gaz (N₂) akış hızı ve parçacık boyutunun ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Ham maddenin sabit yatak reaktöründe farklı koşullarda pirolizi yapılmış ve maksimum katran verimi elde edilen koşullar optimum piroliz koşulları olarak kabul edilmiştir. Bu koşullardaki katranın farklı yöntemler ile karakterizasyonu yapılarak kimyasal yapısı aydınlatılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan *Paulownia Elongata* ağacına ait gövde odunu Düzce ilinden temin edilmiştir. Odun küçük parçalara ayrıldıktan sonra Retsch SK-100 marka değirmende öğütülerek talaş haline getirilmiştir. Talaş 0,224-0,425 mm, 0,425-0,6 mm, 0,6-0,85 mm, 0,85-1 mm ve 1-1,8 mm parçacık boyutlarına ayrılmış ve laboratuvar ortamında kurumaya bırakılmıştır. Öğütülen odunun kül, nem, uçucu madde ve sabit karbon tayini yapılmıştır. Ayrıca elementel analizi yapılarak ağırlıkça element yüzdeleri belirlenmiştir. Ahşabın ısıl değeri kalorimetre bombası yardımıyla bulunmuştur. FT-IR ve TGA analizi yapılarak içeriğinde

bulunan fonksiyonel gruplar ve bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Piroliz işleminden sonra elde edilen ürünlerin ağırlıkça yüzde verimleri hesaplanarak, piroliz koşullarının ürün kompozisyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. En yüksek katran verimi elde edilen deneysel koşullar optimum piroliz koşulu olarak kabul edilmiş ve piroliz sıvısının karakterizasyonu; elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve GC-MS yöntemleri ile yapılmıştır.

2.1. Hammaddenin Karakterizasyonu (Characterization of Raw Material)

Hammaddenin kaba analizi, üst ısı değeri (HHV) ASTM standart test yöntemlerine göre yapılmıştır. Sabit karbon, nem, uçucu madde ve kül miktarı toplamı 100 kabul edilmiş ve sabit karbon değeri kütle farkından hesaplanmıştır. Hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktif madde toplamı 100 kabul edilmiş ve hemiselüloz miktarı kütle farkından hesaplanmıştır. *Paulownia Elongata* ahşabının yapı analizi sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Hammaddenin elementel analizi, LECO, CHNS-932 elementel analiz cihazında yapılmıştır. TGA-DTA ve FT-IR analizleri sırası ile Perkin Elmer STA 8000 ve Perkin-Elmer 100 IR cihazında yapılmıştır. TGA-DTA ve FT-IR analiz sonuçları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2'de verilmiştir. Hammaddenin ısı değeri ASTM D 240 standardına göre Gallenkamp marka adyabatik kalorimetre bombası ile yapılmıştır. *Paulownia Elongata* ahşabının kaba, elementel, yapı analizi ve ısı değeri sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

2.2. Piroliz (Pyrolysis)

Piroliz sıcaklığının belirlenmesi için öncelikli olarak statik ortamda 50°C/min ısıtma hızında 300, 400, 500 ve 600°C'de 0,6-0,85 mm parçacık boyutunda ahşabın yavaş pirolizi yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklık ahşabın termal analiz sonuçları ile karşılaştırılarak optimum piroliz sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Piroliz ürün verimlerine sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisini incelemek amacıyla 50°C/min ısıtma hızında, optimum piroliz sıcaklığında ve 0,6-0,85 mm parçacık boyutunda, deneyler azotsuz (statik) ortamda ve 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 L/min azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Optimum azot akış hızı belirlendikten sonra bu akış hızı sabit tutulmuş ve 0,224-0,425; 0,425-0,6; 0,6-0,85; 0,85-1; 1-1,8 mm parçacık boyutlarında piroliz deneyleri yapılarak parçacık boyutunun ürün verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Piroliz deneyleri üç kere tekrarlanmış ve ortalamaları alınarak katı (çar), katran, gaz ürün verimleri (kuru külsüz temelde) ve su miktarı belirlenmiştir.

Paulownia ahşabının piroliz işlemleri, 400 cm³ hacminde 316 paslanmaz çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sırasında oluşan uçucu bileşenleri yoğunlaştırmak için soğutma tüpleri su-buz karışımında soğutulmuştur. Her deney için 20 gr ahşap alınarak reaktöre konulmuş, reaktör fırın içine yerleştirilerek istenilen ısıtma hızı ve sıcaklık ayarlanmıştır. Reaktör son sıcaklığına ulaştıktan sonra numune bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Piroliz süresi

tamamlandıktan sonra reaktör soğutulmuş ve tüplerde toplanan karışım (katran+su) diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak balona alınmıştır. Karışım içerisindeki su ayırma hunisinde ayrılarak miktarı ölçülmüştür. Daha sonra katran, katı Na₂SO₄ yatağından süzülerek içerisinde kalabilecek az miktardaki su da uzaklaştırılmıştır. Süzülen katrandan çözücünün (DCM) uzaklaştırılması için ise döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Buharlaştırma sonrası kalan katran tartılarak kütlece yüzdesi belirlenmiştir. Soğutulan reaktörden alınan katı ürün (çar) tartılarak yüzde katı ürün verimi hesaplanmıştır. Ürünlerin toplam kütle denkleğinden yola çıkarak farktan yüzde gaz ürün verimi belirlenmiştir. Eş. 1-Eş. 6'da verilen yüzde ürün verimleri kuru külsüz temel (kkt) üzerinden hesaplanmıştır.

Organik madde miktarı (OMM);

$$OMM = \left[MM - \left(\frac{KY - NY}{100} \right) \times MM \right] \quad (1)$$

Sulu faz ürün verimi;

$$\%SULUFAZ = \left[\frac{SM - \left(\frac{MM \times NY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (2)$$

Katı verimi;

$$\%KATI = \left[\frac{KM - \left(\frac{MM \times KY}{100} \right)}{OMM} \right] \times 100 \quad (3)$$

$$\%KATRAN = \left(\frac{LM}{OMM} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$\%GAZ = [100 - (\%KATI + \%KATRAN + \%SU)] \quad (5)$$

$$\%DÖNÜŞÜM = [100 - \%KATI] \quad (6)$$

Burada;

MM = Madde miktarı (g), LM = Katran miktarı (g), SM = Sulu faz miktarı (g), KY = Hammaddenin kül yüzdesi, KM = Katı ürün miktarı (g), NY = Hammaddenin nem yüzdesi.

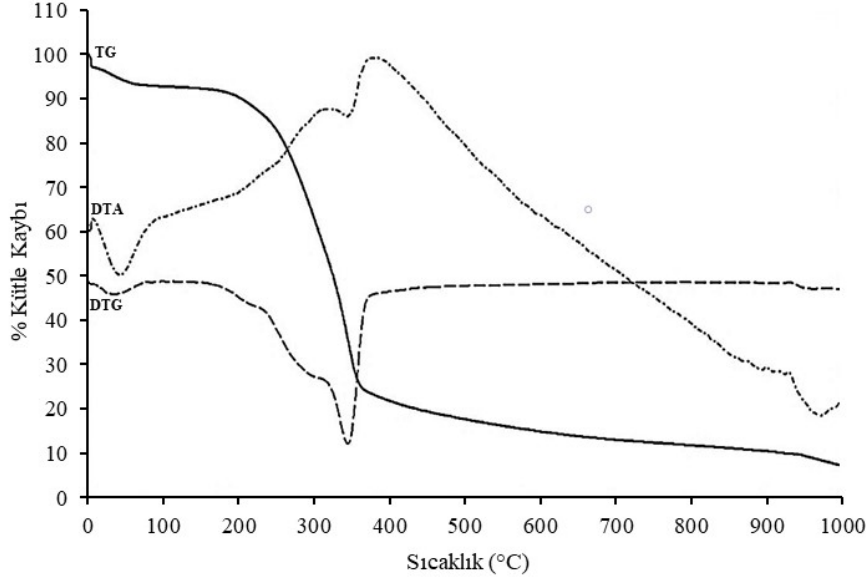
2.3. Katranın Karakterizasyonu (Characterization of Liquid Production)

Paulownia ahşabından optimum piroliz koşullarında (500°C, 50°C/min, 0,1 L/min ve 0,6-0,85 mm parçacık boyutu) elde edilen katranın elementel analizi, LECO, CHNS-932 elementel analiz

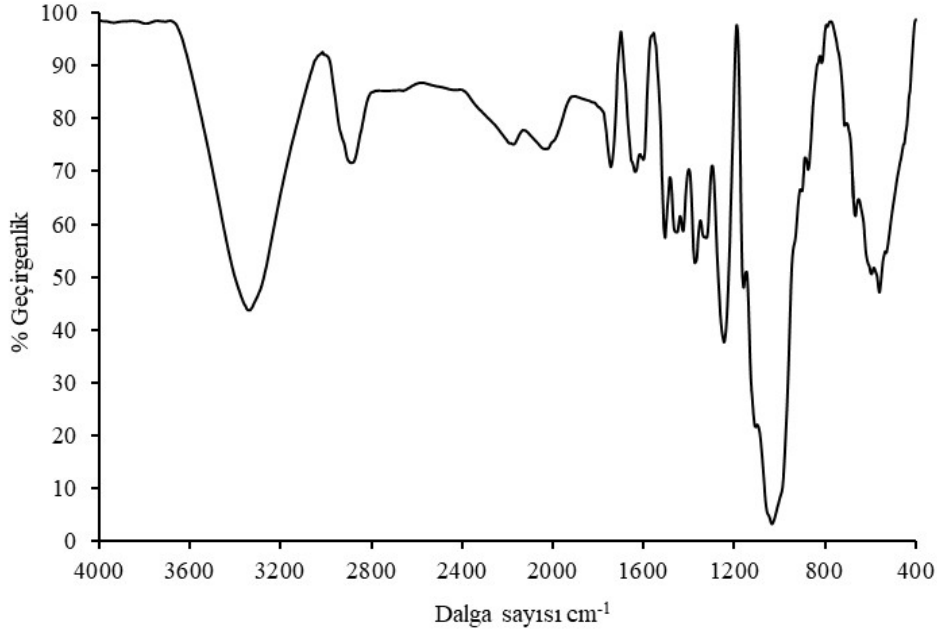
Tablo 1. *Paulownia Elongata* ahşabının özellikleri (Properties of *Paulownia Elongata* wood) [27].

Kaba Analiz ^a	% Ağırlık	ASTM Standardı	Elementel Analiz	% Ağırlık	ASTM Standardı
Nem	3,50	D 2016-74	C	45,83	
Kül	1,05	D 1102-84	H	6,29	
Uçucu madde	76,54	E 897-82	O	47,88	
Sabit karbon ^b	18,91		N	0,40	
Selüloz	44,73	TS 324	H/C mol Oranı	1,64	
Lignin	20,70	D 1105-96	O/H mol Oranı	0,78	
Ekstraktif Madde	8,50	D 1106-96	HHV (MJ/kg)	18,45	D 3286
Hemiselüloz ^c	26,07		Empirik Formül	CH _{1,64} O _{0,78}	

^a Kuru Külsüz Temel ^b Sabit karbon miktarı farktan bulunmuştur ^c Hemiselüloz miktarı farktan bulunmuştur.



Şekil 1. Paulownia elongatanın termal analiz eğrileri (Thermal analysis curves of Paulownia Elongata)



Şekil 2. Paulownia ahşabının FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of paulownia wood)

cihazında, ısııl değeri ASTM D 240 standardına göre Gallenkamp adyabatik kalorimetre bombasında yapılmıştır. Katranın FT-IR analizi Perkin-Elmer 100 IR cihazında ve ¹H-NMR analizi Bruker Biospin Ultrashield TM 300 MHz NMR cihazında gerçekleştirilmiştir. Katranın gaz kromatografisi analizi Agilent 6890 N Network GC bağlı Agilent 5973 MS cihazında, HP-5 tipi kapiler kolonda yapılmıştır. 1 ml/min akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı için açıklanan prosedür uygulanmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 40°C'ye getirilerek 5 dakika tutulmuştur. Fırın 40°C'den 150°C'ye 5°C/min ısıtma hızıyla çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika tutulmuştur. 150°C'den 250°C'ye 10°C/min ısıtma hızıyla çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 3 dakika bekletilmiştir. 20°C/min ısıtma hızıyla 250°C'den 300°C'ye çıkarılarak 35 dakika bekletilmiştir. GC-MS'de alev iyonlaşma dedektörü (FID) kullanılmıştır ve split oranı 1:10'dur. İyonlaşma enerjisi 70 eV'tur. Pik tanımlamaları WILEY

kütle spektral veri kütüphanesi ile yapılmıştır. Katranın yapısında belirlenen çok fazla bileşen vardır ancak kütüphane verileri ile eşleşen bileşenlerden %90'nın üzerinde eşleme gösteren ve %0,02'in üzerinde alana sahip olan pikler değerlendirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Hammaddenin Karakterizasyonu (Characterization of Raw Material)

Termokimyasal dönüşüm işlemlerinden önce biyokütlenin karakterizasyonu yapılarak nem, kül, selüloz, lignin miktarı, H/C, O/C oranları belirlenir ve hammaddenin piroliz için uygun olup olmadığına karar verilebilir. Bu nedenle çalışmada Paulownia odununun karakterizasyonu yapılmıştır. Katran eldesi için yeterli

miktarda karbon ve hidrojen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. Paulownia türlerinin lignin ve kül içeriklerinin düşük, selüloz içeriğinin yüksek olması katran veriminin yüksek olmasına yardımcı olacak özelliklerdir. Bu özelliklerine ek olarak paulownianın çok hızlı büyümesi, yılda birden fazla kesim yapılabilmesi ekonomik bir biyokütle hammaddesi olmasını da sağlamaktadır.

ASTM Standardı test yöntemlerine göre yapılan analizlerde paulownia ahşabının ağırlıkça %1,05 kül, %3,5 nem ve %76,54 uçucu madde içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Elementel analiz sonucunda ahşap içeriğinin %45,83 karbon, %47,88 oksijen, %6,29 hidrojen ve %0,4 azot içerdiği belirlenmiştir. Literatürde farklı odun türleri ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, *Paulownia Elongatanın* kimyasal içeriğinin ve sahip olduğu üst ısıl değerin diğer odun türleri ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir. Örneğin çam ile yapılan bazı çalışmalarda, talaşın ağırlıkça %46-52 karbon, %5-6 hidrojen, %40-48 oksijen ve %0,04-0,3 azot içerdiği bulunmuştur [12, 23-25]. Köknar, meşe, kayın, okalipüt, gibi türlerde ağırlıkça karbon miktarı sırası ile %56, %48, %49, %46, hidrojen miktarının ise genel olarak tüm odun türlerinde yaklaşık %6 civarında olduğu görülmüştür. Ağırlıkça oksijen miktarları sırası ile %36, %45, %41, %44 ve azot miktarları sırası ile %0,2, %0,07, %0,4, %0,3 olarak saptanmıştır [17, 24, 25]. Paulownia ile yapılan piroliz çalışmalarında bu türün ağırlıkça %45-46 arasında karbon, %5-6 arasında hidrojen, %47-48 arasında oksijen ve %0-0,1 arasında azot içerdiği gözlenmiştir [12, 26]. Çalışmamızda kullanılan *Paulownia Elongata* ahşabının 18,45 MJ/kg üst ısıl değere (HHV) sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç diğer türlerinin sahip olduğu üst ısıl değerler ile benzerdir. Örneğin; Aylandız 18,90 MJ/kg, kayın 19-20 MJ/kg [24], dişbudak 15,45 MJ/kg [12], köknar 20,90 MJ/kg, meşe 17,47 MJ/kg [25], kavak 17,90 MJ/kg (Wan vd., 2009), çam 18-25 MJ/kg [12, 23, 25], Paulownia 15-18 MJ/kg [12, 26] olarak bulunmuştur.

Ahşabının selüloz, lignin, ekstraktif madde ve hemiselüloz miktarları sırası ile ağırlıkça %44,73, %20,70, %8,50, %26,07 olarak bulunmuştur. Ateş vd. [28] yaptıkları çalışmada *Paulownia Elongata* türünün selüloz miktarı ağırlıkça %43,61 bulunmuş ve lignin miktarı %20,5 olarak gözlemiştir. Garcia vd. [29] ise *Paulownia Fortuneinin* ağırlıkça % 34,2-37,4 arasında selüloz, %27,2-28 arasında lignin içerdiğini, *Paulownia Tementosanın* ise ağırlıkça %48,3 ve %40,7 selüloz, %22,1 ve %20,9 lignin içerdiğini saptamışlardır. Yine aynı çalışmada *Paulownia Elongatanın* selüloz miktarının %43,6, lignin miktarının % 20,5 olduğunu gözlemişlerdir. Sun vd. [26, 30] çalışmalarında paulownianın içeriğinin ağırlıkça %42,35 selüloz, %23,44 lignin, %25,22 hemiselüloz ve %8,19 ekstraktif madde olduğunu belirlemişlerdir. Paulownia ile yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar verilmiştir [20].

Paulownia ahşabının TG-DTA analizi 20 mg numune (terazi hassasiyeti \pm %0,02) ile 10°C/min ısıtma hızında ve 20 ml/min N₂ akış hızında ve 25°C-1000°C aralığında yapılmıştır. Numune panı, kendiliğinden merkezlenen, ince duvarlı, seramik numune panıdır. Numunenin parçacık boyutu 0,425-0,85 mm aralığındadır. TGA analizi için 0,425-0,85 mm aralığı alınarak pirolizde kullanılan parçacık boyutları için orta büyüklükte bir değer seçilmiştir ve analiz iki tekrarlı yapılmıştır. Termal analiz sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Talaşın TG eğrisinde 100°C'ye kadar olan kütle kaybı yaklaşık olarak %6'dır. 100-200°C aralığı uçuculuğu yüksek bileşenlerin ve nemin uzaklaştığı bölgedir. Bu bölgede DTA eğrisinde endotermik bir pik oluşur. Bu bölgede 150-160°C'ye kadar oluşan kütle kaybı ahşaptaki absorplanan neme ve bazı ekstraktiflere aittir. TG eğrisinde ağırlık kaybının daha belirgin olduğu ikinci bölgede ise kütle kaybı yaklaşık %70'dir. 250°C ve 350°C aralığında tanımlanan bu bölge hemiselüloz ve selülozun bozunmasını gösterir [31]. 360°C'den sonra ağırlık kaybının yavaşladığı bölge ahşaptaki ligninin bozunma bölgesi olarak gösterilir [31]. DTA eğrisinde 350 ve 450°C'deki iki ekzoterm lignin

ve selülozun bozunmasını göstermektedir. TG eğrisinde lignin bozunmasını gösteren üçüncü bölge 380-600°C sıcaklık aralığında belirlenmiştir. 380°C ve 600°C aralığındaki bölgede ağırlık kaybı yaklaşık %10'dur. 1000°C'ye kadar yapılan analiz sonucu kalan kütle ise %8 civarındadır. Biyokütle bileşenlerinden ısıya karşı en dirençsiz olan bileşen hemiselülozdur ve bozunma sıcaklığı 200-260°C olarak bildirilmiştir. Lignin ise 280-500°C sıcaklık aralığında bozunur. Bu nedenle, farklı bileşimlerde selüloz ve lignin içeren biyokütlelerin termal bozunma davranışı da farklıdır [32, 33]. Termal analiz sonuçları paulownia ağacı ile yapılan termal bozunma kinetiği çalışmaları ile benzerlik göstermiştir. Villanueva vd. [34], üç farklı ağaç türü ve paulownia ile yaptıkları çalışmada termal bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Paulownia ahşabının TGA eğrisinde 100°C'ye kadar olan ve maddedeki nemin uzaklaştığı ilk bölgede yaklaşık %2,5 kayıp olduğunu, ağırlık kaybının belirgin olduğu ikinci bölgede ise yaklaşık %73 ağırlık kaybı olduğunu gözlemiştir. Selüloz ve hemiselüloz bozunmasını karakterize eden ikinci bölgedeki ağırlık kaybının 350°C'ye kadar devam ettiğini belirlemişlerdir. Paulownia ile yapılan diğer bir çalışmada, biyokütlelerin DTG eğrisi incelenmiş ve bozunmanın 220°C'de başladığı, 280-380°C aralığında belirgin kütle kaybının gerçekleştiği ve 550°C civarında kütle kaybının sabit kaldığı gösterilmiştir. DTG eğrisi üzerinde görülen ilk omuz bölgesi hemiselülozun bozunmasını daha sonraki pik ise selülozun bozunmasını göstermektedir. Kütle kaybının neredeyse sabit kaldığı 400°C'den sonraki bölgenin ise ligninin bozunmasını temsil ettiği belirtilmiştir [34]. Şekil 1'de gösterilen DTG eğrisindeki bozunma sıcaklıkları da atıf yapılan bu çalışma ile oldukça benzer sonuçlar verilmiştir. Paulownia ahşabının yapısal fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır ve spektrumu Şekil 2'de verilmiştir.

Paulownia Elongata ahşabının FT-IR spektrumunda 500-700 cm⁻¹ aralığında C-H gerilme titreşimleri görülmektedir, bunlar yapıdaki aromatik grupların varlığını gösterir. 950-1300 cm⁻¹ aralığında C-O gerilme titreşimleri fenoller, esterler, birincil, ikincil ve üçüncül alkollerin varlığını gösterir [36]. 1450-1550 cm⁻¹ aralığında görülen pikler aromatik halkaya bağlı C=C gerilme titreşimleridir. 2890 cm⁻¹'de görülen aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri yapıdaki aromatik ve alifatik yapıları gösterir. 1650-1755 cm⁻¹ aralığındaki C=O gerilme titreşimi karbonil gruplarının (asit, aldehit, ester, keton) varlığını göstermektedir. 1575-1650 cm⁻¹ aralığındaki pikler C=C gerilme titreşimleridir ve yapıdaki aromatik grupların veya alkenlerin varlığını belirtir [26]. 3335 cm⁻¹'de O-H görülen gerilme titreşimi yapıda karboksilik asit, alkol ve fenol bileşiklerinin olduğunu göstermektedir. Bu pikin selüloz ve ligninde bulunan OH gruplarını da temsil ettiği söylenebilir [35, 36]. Sonuç olarak bu ahşabın yapısının hidrokarbonlardan, uzun zincirli karboksilik asitlerden/esterlerden, ketonlardan, fenolik bileşiklerden ve türevlerinden oluştuğu söylenebilir. Paulownia talaşı bu özellikleri ile biyoyakıt üretmek için uygun bir hammadde olarak kabul edilebilir.

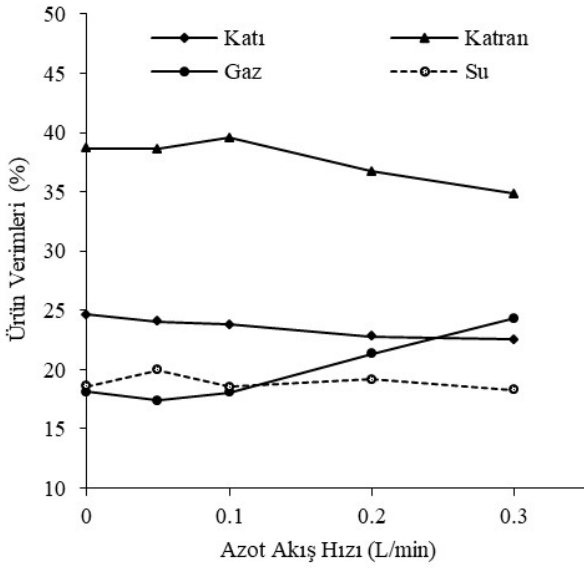
3.2. Paulownia Ahşabının Pirolizi (Pyrolysis of Paulownia Wood)

50°C/dk ısıtma hızında *Paulownia Elongata* odunun piroliz sonuçları incelendiğinde artan piroliz sıcaklığı ile piroliz dönüşümünün arttığı, katran veriminin 500°C'ye kadar arttığı daha yüksek piroliz sıcaklıklarında ise bu verimin düştüğü gözlenmiştir. Piroliz dönüşümü 300°C'de %70,70 ve 600°C'de %78,56 olarak belirlenmiştir. Katran verimi ise 300°C, 500°C ve 600°C'de sırası ile %32,39, %34,31, %38,67 ve %37,25 olarak bulunmuştur. Su miktarı ağırlıkça %18-23 arasında değişmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla gaz ürün verimi artmıştır. Odunun pirolizi üzerine yapılan diğer çalışmalarda da benzer sonuçlara ulaşılmıştır [1, 19, 31, 35]. Örneğin Ahmed vd.'nin mobilya talaşı ile yaptıkları piroliz çalışmasında en yüksek katran verimi 500°C'de elde edilmiştir [31]. Farklı odunlarla yapılan piroliz çalışmalarında da en yüksek katran veriminin 400-500°C

arasında elde edildiği, daha yüksek sıcaklıklarda ise ikincil reaksiyonların oluşması nedeniyle gazlaşmanın arttığını belirtilmiştir [3, 6, 12, 19]. Termal analiz ile de karşılaştırılan bu sonuçlar Paulownia talaşındaki selüloz ve ligninin bozunması için 500°C'nin uygun olduğunu göstermiştir. Sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu etkilerinin incelenmesi için optimum sıcaklık 500°C olarak seçilmiş ve sabit tutulmuştur.

3.3. Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi (Effect of Sweeping Gas Flow Rate)

Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, 500°C piroliz sıcaklığı ve 50°C/min ısıtma hızında, statik ortamda ve 0,05, 0,1, 0,2 ve 0,3 L/min azot akış hızlarında deneyler yapılmıştır. Azot akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisi Şekil 3'te gösterilmiştir.



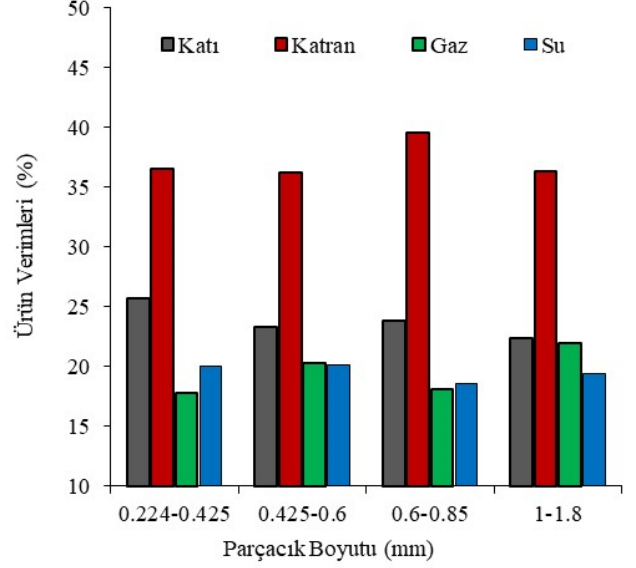
Şekil 3. Sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisi
(Effect of sweeping gas (N₂) flow rate)

Şekil 3'ten görüldüğü gibi azot gazı akış hızı 0,05 L/min'dan 0,3 L/min'ya yükseldiğinde, katı ürün verimi ağırlıkça %22,56'dan %24,04'e düşmüştür. Statik ortamda %75,35 olan piroliz dönüşümü 0,3 L/min azot akış hızında %77,51'e yükselmiştir. Azot akış hızının piroliz dönüşüm verimine etkisi yaklaşık +%3 olmuştur. Katran verimi 0,1 L/min azot akış hızında %39,58 iken 0,3 L/min akış hızında %34,83'e düşmüştür. 0,1 L/min sürükleyici gaz akış hızına kadar katran veriminin artmasının nedeni, uçucu bileşenlerin reaktörde alıkonma süresi ile ilişkili olabilir. Sürükleyici gaz akış hızı uçucu bileşenlerin piroliz ortamından daha hızlı uzaklaşmasını sağlar böylece ikincil reaksiyonların oluşması engellenir bunun sonucunda katran veriminde artış olmaktadır. 0,1 L/min'den daha yüksek azot akış hızlarında katran veriminin azalmasının nedeni ise uçucu bileşenlerin piroliz ortamından hızla uzaklaştırılmasıdır. Yoğuşmayan bileşenler nedeniyle katran verimi düşerken gaz ürün verimi artmıştır. Benzer sonuçlara farklı biyokütle kaynakları ile yüksek N₂ akış hızlarında yapılan piroliz çalışmalarında da rastlanmaktadır [6, 35-38]. Azot atmosferinde yapılan piroliz deneylerinde maksimum katran verimi 0,1 L/min akış hızında elde edilmiştir.

3.3. Parçacık Boyutunun Etkisi (Effect of Partical Size)

Parçacık boyutunun piroliz ürün verimleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi için 0,224-0,425; 0,425-0,6; 0,6-0,85; 0,85-1; 1-1,8 mm

parçacık boyutlarındaki ahşap ile 50°C/min ısıtma hızı, 500°C piroliz sıcaklığı ve 0,1 L/min azot akış hızında deneyler yapılmıştır. Piroliz ürün verimlerine parçacık boyutunun etkisi Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Parçacık boyutunun etkisi (Effect of particle size)

Parçacık boyutunun artışıyla piroliz dönüşüm verimi de artmıştır. 0,224-0,425 mm parçacık boyutunda piroliz dönüşümü %74,31, 1-1,8 mm boyutunda dönüşüm %77,67 bulunmuştur. Parçacık boyutu arttıkça katı ürün verimi ağırlıkça %25,69'dan %22,33'e düşmüştür. Parçacık boyutunun artması ile birlikte gaz ürün verimi de artmıştır. En yüksek katran verimi 0,6-0,85 mm parçacık boyutunda %39,28 olarak elde edilmiştir. Literatürde bazı çalışmalarda parçacık boyutunun ürün verimlerine etkisi araştırılmış ve benzer sonuçlara ulaşılmıştır [19, 39]. Bu çalışmalarda parçacık boyutunun ürün verimleri üzerindeki etkisi iki farklı şekilde açıklanmıştır. Birinci görüş; küçük parçacık boyutlarının oluşturduğu daha büyük yüzey alanı sayesinde ısı ve kütle aktarımının iyileşmesi ve bu nedenle daha hızlı ısıtma hızına sahip olmasıdır. Ayrıca küçük çaptaki partikülde ısı aktarım direnci küçük olduğu için ısıtma hızı homojen olmaktadır. Bunun sonucu olarak daha fazla gaz, daha az sıvı ve katı ürün oluşur [40]. Diğer bir görüşte ise, parçacık boyutunun artması ile parçacık içindeki uçucu maddenin parçacık içinde kalma süresinin uzadığı bu sayede katranın ikincil reaksiyonunun (termal kraking) artarak gaz verimini artırdığı savunulmuştur [41, 42]. Bu çalışmada parçacık boyutunun artmasıyla katran verimindeki artış daha baskın olarak gerçekleşmiştir ancak parçacık boyutu 1 mm'nin üzerine çıktığında katran veriminde de düşme gözlenmiş ve gaz ürün verimi yine artmıştır. Bu sonuç büyük parçacık boyutunda, katranın ikincil reaksiyonları sonucu gaz veriminin artması ile açıklanabilir.

Odon ahşabının termal iletkenliğinin çok düşük olduğu ve piroliz sırasında ısı aktarımında zorluklar yarattığı, reaktör boyunca zayıf ısı dağılımına yol açtığı bilinmektedir [6]. Ayrıca bazı durumlarda büyük parçacık boyutlarında uçucu bileşikler ile katı yüzeyi arasında heterojen reaksiyonların etkin hale geldiği bu durumda sıvı verimi düşerken katı verimin arttığı da gözlenmiştir [43, 44]. Biyokütlenin parçacık boyutunun ürün verimleri üzerindeki etkisi önemli kabul edilir ancak piroliz için biyokütlenin faydalı parçacık boyutu, biyokütlenin doğasına, piroliz koşullarına ve reaktörün tipine bağlıdır. Genellikle, daha yüksek uçucu madde üretilmesine yol açan homojen ve hızlı ısıtma nedeniyle piroliz işleminde küçük parçacık boyutu tercih edilir [6].

Literatürde farklı çalışmalarda elde edilen katranların ağırlıkça yüzdeleri değişkendir ve çalışmaların birçoğunda sıvı ürün, içeriğindeki su oranı ile birlikte değerlendirilmiş yalnızca katran verimi verilmemiştir. Örneğin hindistan cevizi kabuğu, bambu kalıntıları ve mısır koçanı ile yapılan bir çalışmada en yüksek sıvı ürün verimleri sırası ile ağırlıkça %50, %45 ve %72 olarak elde edilmiştir [9]. Talaş karışımının pirolizinden elde edilen en yüksek sıvı ürün verimi %46 bulunmuştur [6]. Mobilya endüstrisi atığı talaştan elde edilen sıvı ürün verimi %57 [19], Huş odunundan elde edilen sıvı ürün verimi %60 [14], *Paulownia Temonetosa*'nın sıvılaştırılması ile elde edilen katran verimi %25,25 [12]. Üzüm küspesi ve zeytin küspesi ile yapılan çalışmada en yüksek katran verimleri sırası ile ağırlıkça %31 ve %46 [42], *Paulownia* ile yapılan bir piroliz çalışmasında ise katran verimi ağırlıkça yaklaşık %30 bulunmuştur [27]. Görüldüğü gibi piroliz sonrası elde edilen ürün verimleri ve özellikle katran verimi biyokütlenin yapısına, nemine ve piroliz koşullarına oldukça bağlıdır. *Paulownia* türlerinin lignin ve kül içerikleri diğer ağaçlardan daha düşüktür ayrıca selüloz içeriğinin de yüksek olması termokimyasal dönüşümler sırasında önemli bir avantaj sağlamaktadır. Çalışmamızda, 50°C/min ısıtma hızı, 500°C piroliz sıcaklığı, 0,1 L/min azot gazı akış hızı ve 0,6-0,85 mm parçacık boyutu optimum piroliz koşulları olarak kabul edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen katran verimi yaklaşık %40'tır.

Çalışmanın bundan sonraki aşamasında bu koşullarda elde edilen katranın karakterizasyonu yapılmıştır.

3.4. Katranın Karakterizasyonu (Characterization of Bio-oil)

Statik (azotsuz) ortamda ve azotlu ortamda elde edilen katranların ısı değerleri ve elementel analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Katranların elementel bileşimleri incelendiğinde piroliz ortamında bulunan azot gazının katranın elementel bileşimini etkilediği gözlenmiştir. Statik ortamda elde edilen katranın elementel bileşiminin, %50,67 C, %6,39 H, %42,94 O olduğu belirlenmiştir. 0,1 L/min azot akış hızında elde edilen katranın C içeriğinin %56,59, H içeriğinin %6,92, O içeriğinin ise %36,49 olduğu gözlenmiştir.

Katranların C içeriğinin hammaddeye (%45,83) göre statik ortamda %10,5, azotlu ortamda ise %23,47 arttığı, O içeriğinin ise hammaddeye (%47,88) göre yaklaşık %11-13 oranında azaldığı görülmüştür. Hammaddeye göre karbon içeriğinin artması H/C oranını azaltmıştır. Genel olarak biyokütleden elde edilen piroliz katranlarının H/C molar oranlarının 1,2-1,5 arasında olduğu ve H/C molar oranı düşüktüğü, katran içerisindeki aromatik bileşenlerin arttığı belirtilmektedir [45]. Çalışmamızda elde edilen katranların H/C molar oranları ise yaklaşık 1,47 ve 1,5 bulunmuştur. Bu değerler, H/C molar oranı 1-2 olan benzin ve H/C molar oranı ~2 olan dizel yakıt değerleri arasında bulunmaktadır. Katranların O/C molar oranının ise genel olarak 0,6 civarında olduğu belirtilmiştir [46]. Benzin ve dizel yakıtlarda O/C molar oranı 0'dır. İçerisinde bulunan oksijen bağlı organik gruplar nedeniyle katran içerisindeki oksijen içeriği de yüksektir [46]. Yüksek oksijen içeriği biyokütlenin yapısından kaynaklanmaktadır. Çalışmamızda *paulownia*nın pirolizinden elde

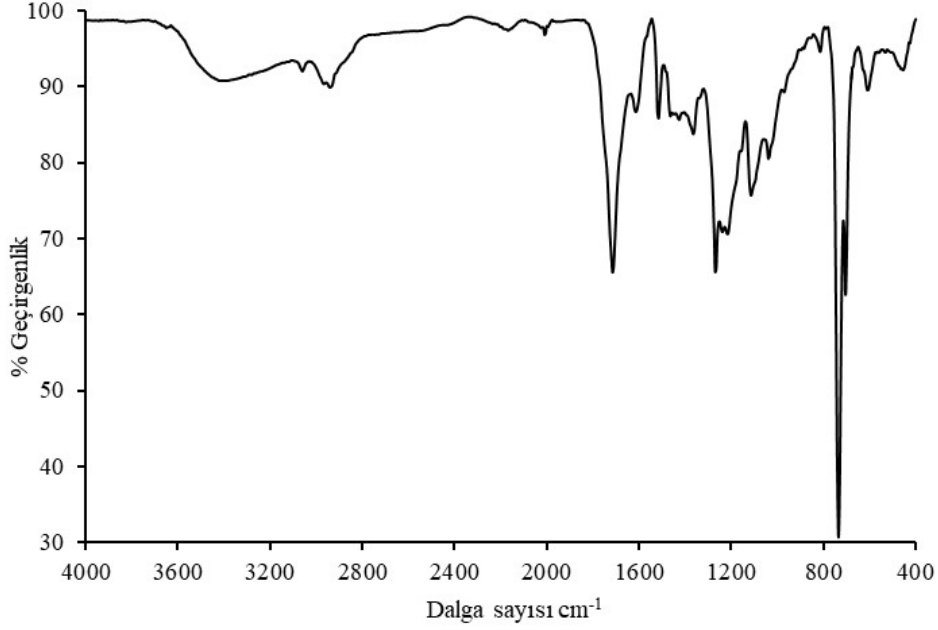
edilen katranın O/C molar oranı statik ortamda %0,64, azot ortamında ise %0,48 bulunmuştur. Piroliz işleminde sürükleyici gaz kullanılması ile oksijen içeren bazı uçucu bileşenler yapıdan ayrılarak uzaklaştırılmıştır. Bu sayede oksijen içeriğinin düştüğü düşünülmektedir. Biyokütleden elde edilen katranlarda oksijen bulunması yakıtın korozif ve kararsız olmasına, ayrıca ısı değerinin düşük olmasına neden olur [47, 48]. Katranların üst ısı değerleri incelendiğinde, azot ortamında katranın üst ısı değerinin arttığı gözlenmiştir. Statik ortamda elde edilen katrandaki üst ısı değer 20,76 MJ/kg iken azot atmosferindeki üst ısı değer 24,11 MJ/kg'a yükselmiştir. Statik pirolize göre O içeriğinin düşmesi ve C içeriğinin artması ile katranın üst ısı değeri yükselmiştir. Katranların üst ısı değerleri, metanol (19-22 MJ/kg) ve etanol (27-29 MJ/kg) gibi yakıtların üst ısı değerlerine yakın bulunmuştur [49]. Ayrıca elde edilen katranların üst ısı değerleri ve elementel bileşimleri farklı çalışmalarda elde edilen katranların değerleri ile benzerlik göstermiştir [23, 50, 51]. Bridgwater vd. [52, 53], çalışmalarında elde edilen katranın üst ısı değerini 17 MJ/kg, elementel bileşimini %56 C; %6,5 H; %37,5 O; %0,1 N olarak tespit etmiştir. Bununla birlikte literatürde, farklı odun türlerine bağlı olarak farklı sonuçlar da elde edilmiştir. Şensöz ve Can [23], çamın pirolizinden elde ettikleri katranın elementel bileşimini %62,23 C; %7,15 H; %30,46 O; %0,16 N ve üst ısı değerini 25,40 MJ/kg olarak bulmuştur. Mante ve Agblevor [54] çalışmalarında çamın üst ısı değerini 18,02 MJ/kg, çamdan elde ettikleri katranın üst ısı değerini ise 25,6 MJ/kg olarak bulmuştur. Çam ile yapılan diğer çalışmalarda da üst ısı değer 19,70 MJ/kg ve 22,5 MJ/kg bulunmuştur [51, 55]. *Paulownia* ile yapılan bir çalışmada katranın elementel bileşimi %66,81 C; %5,92 H; %27,27 O, üst ısı değeri ise 26,17 MJ/kg olarak bulunmuştur [26].

Optimum koşullarda elde edilen katranın karakterizasyon çalışmaları için FT-IR, ¹H-NMR, GC-MS analizleri yapılmıştır. Katranın FT-IR spektrumu Şekil 5'te verilmiştir.

650-950 cm⁻¹'de görülen pikler, aromatik ve polisiklik grupları temsil eder. 1350-1480 cm⁻¹ ve 2900-3000 cm⁻¹'de görülen C-H eğilme titreşimleri ve C-H gerilim titreşimleri alkanlardaki -CH₃, -CH₂ ve -CH fonksiyonel gruplarının varlığından kaynaklanabilir [27]. C=C gerilme titreşimini gösteren 1575-1650 cm⁻¹ aralığında görülen pik aromatik grupların veya alkenlerin varlığını gösterir [26]. 1650-1750 cm⁻¹'de görülen C=O gerilme titreşimleri yapıdaki karboksilik asit, keton ve aldehitleri gösterir [27]. 3100-3600 cm⁻¹'de görülen pik O-H titreşim bantıdır, bu titreşimler katran içerisinde alkollerin ve fenollerin varlığını göstermektedir. Bu sonuçlara göre elde edilen katranın fenolik bileşiklerden ve onların türevlerinden, ketonlardan, uzun zincirli karboksilik asitlerden/esterlerden ve hidrokarbonlardan oluştuğu söylenebilir. Literatürde odunlar ile yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir [23, 26, 55]. ¹H-NMR spektrumundan elde edilen sonuçlar ise Tablo 3'te verilmiştir. 0,6-1,4 ppm aralığındaki piklerin aromatik halkaya β konumunda bağlı CH₃, CH₂, CH protonlarını temsil ettiği, 1,4-3 ppm aralığında gözlenen piklerin ise aromatik halkaya α konumunda bağlı CH₃, CH₂, CH protonlarını temsil ettiği söylenebilir. 3-4,5 ppm aralığındaki piklerin halka birleştiren metilen gruplarına ait olduğu, 4,5-5 ppm aralığındaki

Table 2. Katranların elementel analiz sonuçları (Elemental analysis results of bio-oils)

Piroliz Ortamı	Ağırlıkça (%)			Mol Oranı		Molar Gösterim	Üst Isıl Değer (MJ/kg)
	C	H	O	H/C	O/C		
Statik (azotsuz)	50,67	6,39	42,94	1,51	0,64	CH _{1,51} O _{0,64}	20,76
Azot ortamı	56,59	6,92	36,49	1,47	0,48	CH _{1,47} O _{0,48}	24,11



Şekil 5. Katranın FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of bio-oil)

Tablo 3. Katranın ¹H-NMR spektrumundaki hidrojen türleri ve yüzde miktarları
(Hydrogen species and percentage amounts in the ¹H-NMR spectrum of bio-oil)

Proton tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	%
Aromatik halkaya β konumunda bağlı alkil grupları (CH ₃ , CH ₂ , CH)	0,6-1,4	13,50
Aromatik halkaya α konumunda bağlı alkil grupları (CH ₃ , CH ₂ , CH)	1,4-3,0	35,85
Halka birleştiren metilen (Ar-CH ₂ -Ar)	3,0-4,5	13,88
Toplam alifatikler	0,6-4,5	63,23
Fenolik veya olefinik yapı	4,5-5,0	2,21
Aromatik	5,0-8,2	33,71
Aldehit	9,3-10	0,84

piklerin olefinik ve fenolik yapılara ait olduğu görülmüştür. 5-8,2 ppm aralığında görülen pikler aromatik yapılara bağlı protonların piki, 9-10 ppm arasındaki pik ise aldehitlere protonların pikidir. Katranda β konumunda aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının (CH₃, CH₂, CH) yüksek olduğu gözlenmiştir [27]. Bu sonuçlar FT-IR analiz sonuçları ile tutarlıdır. Tablo 4'te paulownia ahşabının pirolizinden elde edilen katranın GC-MS analiz sonucu gösterilmiştir. Analizde çok fazla bileşen tespit edilmiştir ancak kütüphane verileri ile %90 ve üzeri eşleşen bileşenler ve pik alanı %0,02'in üzerinde olan pikler değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirmeye göre katranda toplam pik alanının %61,10'u aydınlatılmıştır. Katranda toplam pik alanının %3,71'ini aldehitler, %0,73'ünü alkanlar, %9,34'ünü alkoller, %1,97'ini asit ve esterler, %13,61'ini benzen türevleri, %20,83'ünü fenolik bileşikler ve %6,69'unu ketonlar oluşturmaktadır. Optimum koşullarda elde edilen katran içeriğinde tespit edilen ana bileşenler fenolik bileşikler ve benzen türevlerdir. Fenolik bileşiklerden en önemlileri 2-metoksi-4-metil-fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-fenol, 4-metil-fenol, 2-metoks-fenol/guakol, 2,6-dimetoksi-fenol/siringol ve 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-fenoldür. (Z,Z)-metil ester 1,2-benzendiol, 9,12-oktadekadienoik asit, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-

etanon ve 2,6-Bis(1,1-dimiletetil)-4-metil-fenol bileşikleridir. 2,6-dimetoksi-fenol/siringol ve 2-metoksi-fenol/guakol gibi fenolik bileşiklerin ve türevlerinin ligninin uğradığı ikincil bozunma reaksiyonları sonucu oluştuğu bilinmektedir [12, 56]. Fenol ve fenolik bileşiklerin oluşumunun selüloz ve hemiselülozun bozunmasından da kaynaklanabileceği belirtilmiştir [57]. Bunu yanı sıra selüloz ve hemiselülozun uğradığı hidroliz ve dehidrasyon reaksiyonları sonucu karboksilik asitlerin de oluştuğu belirtilmiştir. Karboksilik asitlerin ahşabın içerdiği ekstraktif maddelerin bozunması sonucu olabileceği de bildirilmiştir. Uzun zincirli alkanlar biyokütlenin içeriğindeki vakstan kaynaklanırken, ketonlar, aldehitler ve esterler ise hemiselüloz ve selülozun bozunması sonucu oluşurlar [57-60]. Paulownia ile yapılan bir çalışmada, elde edilen katranın keton, fenol türevleri, esterler, karboksilik asit, benzen türevleri ve uzun zincirli alkanlardan oluştuğu belirtilmiştir [30].

Odukların pirolizi konusunda yapılan diğer çalışmalarda da katranda tespit edilen ana bileşen fenol türevleri iken karboksilik asitler ve ketonlar da diğer önemli ve ana bileşenler olarak belirlenmiştir [61, 62-64].

Tablo 4. Katranın GC-MS analiz sonuçları (GC-MS analysis results of bio-oil)

Ahkonma zamanı (min)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Alan (%)
Aldehitler					
11,83	94	5-metil-2-furankarboksialdehit	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	1,02
18,43	96	2,3-dihidroksibenzenaldehit	C ₇ H ₆ O ₃	138,12	0,25
20,49	93	5-(hidroksimetil)-2-furankarboksialdehit	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	1,06
23,30	96	1,3-benzodioksol-5-karboksialdehit	C ₈ H ₆ O ₄	166,13	0,45
33,05	98	4-hidroksi-3,5-metoksi-benzaldehit	C ₉ H ₁₀ O ₄	182,17	0,59
39,05	98	3,5-dimetoksi-4-hidroksinnamalaldehit	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	208,21	0,34
		Toplam			3,71
Alkanlar					
39,22	90	Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	282,55	0,36
40,36	95	Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄	296,58	0,07
41,38	98	Dokosan	C ₂₂ H ₄₆	310,61	0,10
42,33	99	Trikosan	C ₂₃ H ₄₈	324,63	0,09
44,61	99	Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	352,69	0,11
		Toplam			0,73
Alkoller					
16,86	91	Maltol	C ₆ H ₆ O ₃	126,11	0,43
19,55	91	1,2-benzendiol	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	2,89
21,82	95	2-metoksi-benzenetanol	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,19	1,82
22,14	95	4-metil-1,2-benzendiol	C ₇ H ₈ O ₂	124,13	2,19
24,45	98	5-(2-propenil)-1,3-benzendioksol	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162,18	1,02
25,04	96	vanilin	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	0,99
		Toplam			9,34
Asitler ve Esterler					
38,73	99	n-heksadekanoik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,42	0,27
40,33	99	8,11-oktadekanoik asit (Z,Z)-metil ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,47	0,23
41,00	96	oktadekanoik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,48	0,14
45,38	91	1,2-benzendikarboksilik asit diisooktil ester	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,55	1,33
		Toplam			1,97
Benzen türevleri					
27,92	98	2,6-Bis(1,1-dimetiletil)-4-metil-fenol	C ₁₅ H ₂₄ O	220,35	13,61
		Toplam			13,61
Fenoller					
12,60	95	fenol	C ₆ H ₆ O	94,11	0,56
15,76	96	4-Metil-fenol	C ₇ H ₈ O	108,14	1,79
16,15	95	2-Metoksi-fenol/guakol	C ₇ H ₈ O ₂	124,14	1,95
17,69	94	2-Etil-fenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16	1,30
19,12	90	2-Metoksi-5-metil-fenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138,16	2,74
20,65	92	4-Etil-3-metil-fenol	C ₉ H ₁₀ O	136,19	0,37
22,77	96	2-Metoksi-4-vinil-fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150,17	0,81
23,82	93	2,6-Dimetoksi-fenol/siringol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154,16	4,14
23,96	98	3-Alil-6-metoksi-fenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164,20	3,86
30,89	98	2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)-fenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194,22	3,16
47,12	95	4,4'-metilenbis[2,6-dimetoksi]-fenol	C ₁₇ H ₂₀ O ₆	320,33	0,15
		Toplam			20,83
Ketonlar					
10,94	93	5-metil-2-furankarboksialdehit	C ₆ H ₆ O ₂	110,11	0,17
12,34	94	3-metil-2(5H)furanon	C ₅ H ₆ O ₂	98,10	0,28
14,13	96	3-metil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	C ₆ H ₈ O ₂	112,12	1,57
14,43	94	2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on	C ₇ H ₁₀ O	110,15	0,30
17,09	96	3-etil-2-hidroksi-2-siklo-1-on	C ₇ H ₁₀ O ₂	126,15	0,31
23,39	91	4-Metil-4-hidroksi-2,6-di-tert-bütül-2,5-sikloheksadien-1-one	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236,35	0,87
24,95	92	1-(3-hidroksifenil)-etanon	C ₈ H ₈ O ₂	136,15	0,34
27,25	94	1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-etanon	C ₉ H ₁₀ O ₃	166,17	2,85
		Toplam			6,69
Diğer					
19,90	94	1,4:3,6-Dianhidro-,alpha-,d-glukopiranoz/levoglukosan	C ₆ H ₁₀ O ₅	162,14	0,52
52,47	99	Gama-sitosterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414,7	0,28
46,52	96	1,1-2,2-bis(2,3-dimetilbenzokuinonil)	C ₁₆ H ₁₆ O ₄	272,3	0,33
42,62	91	3-dodesil-2,5-furveion	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	266,37	0,19
42,67	90	4,9(11)-Verostadien-17,beta,-ol-3	C ₁₉ H ₂₆ O ₂	286,41	0,05
46,74	90	3',4'-dimetoksi- 7-hidroksi-Flavone	C ₁₇ H ₁₄ O ₅	298,3	0,19
50,07	97	Stigmastan-3,5-dien	C ₂₉ H ₄₈	396,69	0,34
50,60	94	Sesamin	C ₂₀ H ₁₈ O ₆	354,35	1,28
51,70	90	Paulownin	C ₂₀ H ₁₈ O ₇	370,35	1,04
		Toplam			4,22
Toplam Aydınlatılan Bileşikler					61,10

4. Sonuçlar (Conclusions)

Yapılan bu çalışmada; *Paulownia Elongata* ahşabının sabit yatak reaktöründe yavaş pirolizi gerçekleştirilmiş, sürükleyici gaz akış hızının ve parçacık boyutunun ürün verimleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sürükleyici gaz akış hızı 0,05 L/min'den 0,3 L/min'e yükseldiğinde, katı ürün verimi azalmıştır. Katran verimi 0,1 L/min azot akış hızına kadar artmış ancak 0,3 L/min azot akış hızında azalmıştır. Bu sonuçlara göre 0,1 L/min gaz hızı ortamda bulunan uçucu bileşenlerin yoğunlaşabilmesi ve sıvı ürünü oluşturmaya için ideal hız olarak görülmüştür. Ayrıca statik ortamdaki pirolize göre azot atmosferinde yapılan pirolizin katranın elementel bileşimini etkilediği belirlenmiştir. Azot atmosferinde elde edilen katranın karbon içeriği artarken oksijen içeriği düşmüştür. Bu sayede katranın üst ısıl değeri de artmıştır. Ayrıca katranın üst ısıl değerinin, metanol ve etanol gibi yakıtların ısıl değerlerine benzer olduğu görülmüştür. Parçacık boyutunun etkisinde ise boyutun artışı ile katran veriminin bir miktar arttığı ancak daha büyük parçacık boyutlarında verimin azaldığı gözlemlenmiştir. En yüksek katran verimi 0,6-0,85 mm parçacık boyutunda elde edilmiştir. 50°C/min ısıtma hızı, 500°C piroliz sıcaklığında yapılan deneylerde, 0,1 L/min azot gazı akış hızı ve 0,6-0,85 mm parçacık boyutu optimum piroliz koşulları olarak kabul edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen katranın FT-IR, ¹H-NMR, GC-MS analizleri sonucunda yapısının hidrokarbonlar, uzun zincirli karboksilik asit/esterler, ketonlar, fenolik bileşikler ve onların türevlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda, *paulownia* ahşabının pirolizinden elde edilen katranın, zengin bir kimyasal içeriğe ve yüksek ısıl değere sahip olduğu, bu özellikleri sayesinde sıvı yakıt olarak ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilmesi söylenebilir. Son yıllarda bu ağaç ülkemizde de biyoyakıt üretimi için hammadde olarak dikilir ve yetiştirilir. *Paulownia*dan biyoetanol, biyogaz ve katı pellet üretimi gibi çalışmalar yapılmaktadır. Elde edilen biyoyakıt kazan yakıtı olarak ve katalitik olarak işlenecek ısıl değeri yüksek bir yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca üretilen katran bazı değerli kimyasalların seçimli üretimi için de değerlendirilebilir. *Paulownia*'nın pirolizden LPG'ye benzer kalorifik değere sahip bir gaz (syngaz) ve katı üründen biyokömür de elde edilebilir. Daha önceki çalışmalar pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerinin etanol (27-29 Mj/kg) ve metanol (19-22 Mj/kg) gibi yakıtlar için belirlenen ortalama ısıl değerlere yakın olduğunu göstermiştir. Katranın sıvı yakıt olarak kullanılabilmesi için içeriğindeki oksijenin uzaklaştırılması gerekir böylece ısıl değeri artacak ve benzin eşdeğeri bir kimyasal yapıya sahip olacaktır. Bunun için ileriki çalışmalarda katalitik piroliz yöntemi önerilmektedir.

Kaynaklar (References)

- Önal E.P., Uzun B.B., Pütün A.E., Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production, *Fuel Processing Technology*, 92 (5), 879-885, 2011.
- Adelawon B.O., Latinwo G. K., Eboibi B.E., Agbede O.O., Agarry S.E., Comparison of the slow, fast, and flash pyrolysis of recycled maize-cob biomass waste, box-benken process optimization and characterization studies for the thermal fast pyrolysis production of bio-energy, *Chemical Engineering Communications*, 1-31, 2021.
- Balat M., Experimental study on pyrolysis of black alder wood., 26 (4), 209-220, 2008.
- Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y., Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, 48 (1), 87-92, 2007.
- Tsai W., Lee M., Chang Y., Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresource technology*, 98 (1), 22-28, 2007.
- Ali M.R., Saif A.G.H., Wahid S.S., Investigating the Effect of Pyrolysis Parameters on Product Yields of Mixed Wood Sawdust in a Semi-Batch Reactor and its Characterization, *Petroleum & Coal*, 62 (1), 2020.
- Djandja O.S., Wang Z.C., Wang F., Xu Y.P., Duan P.G., Pyrolysis of municipal sewage sludge for biofuel production: a review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59 (39), 16939-16956, 2020.
- Matusiak M., Ślęzak R. and Ledakowicz S., Thermogravimetric Kinetics of Selected Energy Crops Pyrolysis, *Energies*, 13 (15), 3977, 2020.
- Khuenkao N., Tippayawong N., Production and characterization of bio-oil and biochar from ablative pyrolysis of lignocellulosic biomass residues. *Chemical Engineering Communications*, 207 (2), 153-160, 2020.
- Özbay G., Kökten E.S., Modeling of bio-oil production by pyrolysis of woody biomass: artificial neural network approach, *Politeknik Dergisi*, 23 (4), 1255-1264, 2020.
- Chen L., Wang S., Meng H., Wu Z., Zhao J., Synergistic effect on thermal behavior and char morphology analysis during co-pyrolysis of paulownia wood blended with different plastics waste, *Applied Thermal Engineering*, 111, 834-846, 2017.
- Zhong C., Wei X., A comparative experimental study on the liquefaction of wood, *Energy*, 29 (11), 1731-1741, 2004.
- Mohan D., Charles U. Pittman Jr., Philip H., Steele Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review, 20 (3), 848-889, 2006.
- Zhao Q., Mäkinen M., Haapala A., Jänis J., Thermochemical conversion of birch bark by temperature-programmed slow pyrolysis with fractional condensation, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 150, 104843, 2020.
- Vitolo S., Bresci B., Seggiani M., Gallo M.G., Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles, *Fuel*, 80 (1), 17-26, 2001.
- McKendry P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource technology*, 83 (1), 37-46, 2002.
- Haryanto A., Hidayat W., Hasanudin U., Iryani D. A., Kim S., Sihyun L., Yoo J., Valorization of Indonesian Wood Wastes through Pyrolysis: A Review. *Energies*, 14 (5), 1407, 2021.
- Sahoo K., Kumar A., Chakraborty J.P., A comparative study on valuable products: bio-oil, biochar, non-condensable gases from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23 (1), 186-204, 2021.
- Heo H.S., Park H.J., Park Y.K., Ryu C., Suh D.J., Suh Y.W., Yim J.H., Kim S.S., Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource technology*, 101 (1), S91-S96, 2010.
- Seoane P.R., Díaz-Reinoso B., Moure A., Domínguez H., Potential of *Paulownia* sp. for biorefinery, *Industrial Crops and Products*, 155, 112739, 2020.
- Vaughna S. F., Kenar J. A., Tisserat B., Jackson M.A., Josheec N., Vaidyac B.N., Peterson S.C., Chemical and physical properties of *Paulownia elongata* biochar modified with oxidants for horticultural applications. *Industrial Crops and Products*, 97, 260-267, 2017.
- Wang Y., Josheec N., Cao W., Wu Q., Tahir N., Continuous hydrogen production by dark and photo co-fermentation using a tubular multi-cycle bio-reactor with *Paulownia* biomass. *Cellulose*, 26 (15), 8429-8438, 2019.
- Şensöz S., Can M., Pyrolysis of Pine (*Pinus Brutia* Ten.) Chips: 1. Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Product Yields, *Energy Sources*, 24 (4), 347-355, 2002.
- Demirbaş A., Calculation of higher heating values of biomass fuels, 76 (5), 431-434, 1997.
- Parikh J., Channiwala S., Ghosal G., A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels, *Fuel*, 84 (5), 487-494, 2005.
- Sun P., Heng M., Sun S., Chen J., Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: Influence of catalysts, *Energy*, 35 (12), 5421-5429, 2010.
- Yorgun S. Yıldız D., Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 114, 68-78, 2015.
- Ates S., Ni Y., Akgul M., Tozluoglu A., Characterization and evaluation of *Paulownia elongata* as a raw material for paper production, *African journal of biotechnology*, 7 (22), 2008.
- García J.C., Zamudio A.M.M., Pérez A., De Alva H.E., López F., *Paulownia* as a raw material for the production of pulp by soda-anthraquinone cooking with or without previous autohydrolysis, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86 (4), 608-615, 2011.
- Sun P., Heng M., Sun S.H., Chen J., Analysis of liquid and solid products from liquefaction of paulownia in hot-compressed water, *Energy Conversion and Management*, 52 (2), 924-933, 2011.
- Ahmed A., Abu Bakar M.S., Sukri R.S., Hussain M., Farooq A., Moogi S., Park Y.K., Sawdust pyrolysis from the furniture industry in an auger

- pyrolysis reactor system for biochar and bio-oil production, *Energy Conversion and Management*, 226, 113502, 2020.
32. Sinha S., Jhalani A., Ravi M.R., Ray A., Modelling of pyrolysis in wood: a review, *SESI Journal*, 10 (1),41-62, 2000.
 33. Di Blasi C., Galgano A., Branca C., Influences of the chemical state of alkaline compounds and the nature of alkali metal on wood pyrolysis, 48 (7), 3359-3369, 2009.
 34. Villanueva M., Proupin J., Rodríguez-Añón J.A., Fraga-Grueiro L., Salgado J., Barros N., Energetic characterization of forest biomass by calorimetry and thermal analysis, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 104 (1), 61-67, 2011.
 35. Aysu T., Küçük M.M., Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, *Energy*, 64, 1002-1025, 2014.
 36. Wulandari Y.R., et al., Effect of N₂ flow rate on kinetic investigation of lignin pyrolysis, *Environmental Research*, 190, 109976, 2020.
 37. Pütün E., Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst, *Energy*, 35 (7),2761-2766, 2010.
 38. Salehi E., Abedi J., Harding T.G., Seyedejn-Azad F., Bio-oil from sawdust: Design, operation, and performance of a bench-scale fluidized-bed pyrolysis plant, *Energy & Fuels*, 27 (6), 3332-3340, 2013.
 39. Park Y.K., et al., Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues, *Renewable Energy*, 42, 125-130, 2012.
 40. Cui L.J., Lin W.G., Yao J.Z., Influences of temperature and coal particle size on the flash pyrolysis of coal in a fast-entrained bed, *Chemical Research in Chinese Universities*, 22 (1), 103-110, 2006.
 41. Luo S., Xiao B., Hu Z., Liu S., Effect of particle size on pyrolysis of single-component municipal solid waste in fixed bed reactor, *International journal of hydrogen energy*, 35 (1), 93-97, 2010.
 42. Encinar J.M., Beltrán F.J., Bernalte A., Ramiro A., González J.F., Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. Influence of particle size and temperature, *Biomass and Bioenergy*, 11 (5), 397-409, 1996.
 43. Wang X., Kersten S.R.A., Prins W., van Swaaij W.P.M., Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental validation of model results. *Industrial & engineering chemistry research*, 44 (23), 8786-8795, 2005.
 44. Shen, J., et al., Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass, *Fuel*, 88 (10), 1810-1817, 2009.
 45. Savage P., Levine R., Huelsman C., Hydrothermal processing of biomass, *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*, 192-221, 2010.
 46. Bulushev D.A., Ross J.R., Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review, *Catalysis today*, 171 (1), 1-13, 2011.
 47. Nilsen M.H., Antonakou E., Bouzga A., Lappas A., Mathisen K., Stöcker M., Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me=Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(1-2),189-203, 2007.
 48. Rutkowski P., Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K₂CO₃ and ZnCl₂ addition for bio-oil production, *Fuel Processing Technology*, 92 (3), 517-522, 2011.
 49. Yorgun S. Tülbentçi H.S., Pyrolysis of Sunflower Press Bagasse: Heating Values and Energy Distribution of the Pyrolysis Products, *Energy Sources*, 25(8), 809-817, 2003.
 50. Özbay G., Özçifçi A., Karagöz S., Catalytic pyrolysis of waste melamine coated chipboard, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32 (1),156-161, 2013.
 51. Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Ravindran H., Gupta R.B., Fasina O., Tu M., D.Fernando S., Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource technology*, 101 (21),8389-8395, 2010.
 52. Agblevor F.A., Beis S., Mante O., and Abdoulmoumine N., Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94, 2012.
 53. Bridgwater T., Biomass for energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86 (12), 1755-1768, 2006.
 54. Agblevor F.A., Beis S., Mante O., and Abdoulmoumine N., Fractional catalytic pyrolysis of hybrid poplar wood, 49 (8), 3533-3538, 2010.
 55. El-barbary M.H., Steele P.H., Ingram L., Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood. *Applied biochemistry and biotechnology*, 154 (1), 3-13, 2009.
 56. Branca C., Giudicianni P., Di Blasi C., GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood, 42 (14), 3190-3202, 2003.
 57. Xu C., Lad N., Production of heavy oils with high caloric values by direct liquefaction of woody biomass in sub/near-critical water, 22(1), 635-642, 2007.
 58. Huber G.W., Iborra S., Corma A.J.C.r., Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, 106 (9),4044-4098, 2006.
 59. Sinag A., Kruse A., Schwarzkopf V., Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K₂CO₃, 42 (15),3516-3521, 2003.
 60. Karagöz S., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y., Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment, *Fuel*, 84 (7-8), 875-884, 2005.
 61. Ingemarsson A., et al., Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID, 36 (14),2879-2889, 1998.
 62. Butt D.A.E., Formation of phenols from the low-temperature fast pyrolysis of Radiata pine (*Pinus radiata*), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76 (1-2), 38-47, 2006.
 63. Yargıç A.Ş., Şahin R.Z.Y., Özbay, N., Investigation of solvent type effect on the structural properties of bio-polyol-based carbon foam, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (1), 133-145, 2021.
 64. Özçifçi A., Özbay G., Bio-oil production from catalytic pyrolysis method of furniture industry sawdust. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 28, (3), 473-479, 2013.