



Investigation of solvent type effect on the structural properties of bio-polyol-based carbon foam

Adife Şeyda Yargıç*^{ID}, Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin^{ID}, Nurgül Özbay^{ID}

Chemical Engineering Department, Bilecik Seyh Edebali University, Bilecik, 11210, Turkey

Highlights:

- Bio-polyol production via solvolytic liquefaction of hornbeam tree sawdust
- Investigation of the usability of tar as an alternative solvent to phenol
- Multi-layer graphene structured carbon foam synthesis with adjustable properties

Keywords:

- Hornbeam sawdust
- Carbon foam
- Pyrolysis
- Solvolytic liquefaction

Graphical/Tabular Abstract

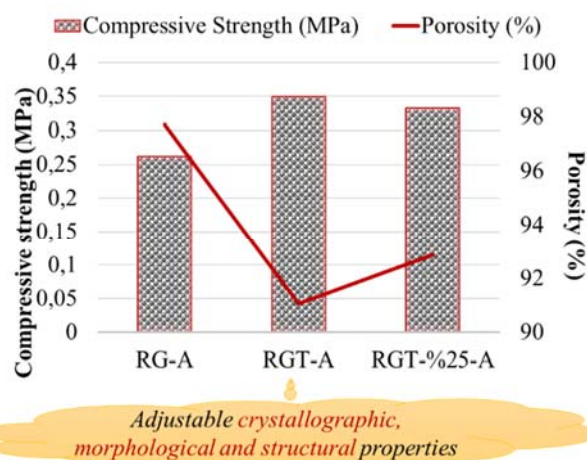
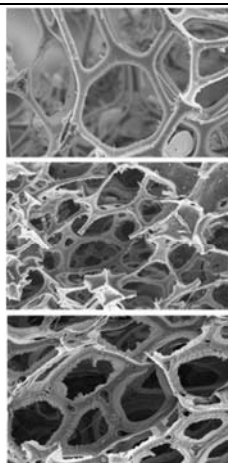


Figure A. Multi-layer graphene structured carbon foam characteristics

Article Info:

Research Article
Received: 12.01.2020
Accepted: 13.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.673657

Acknowledgement:

The authors would like to thank Scientific Research Projects Coordination Unit of Bilecik Şeyh Edebali University for support to the project of 2018-01.BŞEÜ.03-10.

Correspondence:

Author: Adife Şeyda Yargıç
e-mail:
seyda.guler@bilecik.edu.tr
phone: +90 228 214 1244

Purpose: Within the scope of the study, solvolytic liquefaction of hornbeam tree sawdust obtained as industrial waste was carried out in order to prepare carbon foam from low cost and renewable materials. The effect of solvent type (phenol and phenol + tar mixture) on the structure of carbon foams was investigated in the solvolytic liquefaction process.

Theory and Methods:

Firstly, the sawmill waste of hornbeam tree sawdust was characterized and pyrolyzed at 400 °C with a heating rate of 10 °C/min. The carbon content of the tar was determined by elemental analysis, besides FT-IR, GC/MS and ¹H-NMR analyses were performed. By the conventional solvolytic liquefaction process, bio-polyol is produced from hornbeam shavings and used as a precursor for carbon foam production. The utilization of pyrolysis liquid product instead of phenol used as a solvent in the liquefaction process was investigated. The foams produced after resinification, curing and carbonization processes have been characterized by various methods. Structural properties of carbon foams from liquefied hornbeam tree sawdust was highlighted by using elemental analysis, x-ray diffraction, nitrogen adsorption/desorption isotherms, scanning/transmission electron microscopy, porosity and compressive strength tests.

Results:

In the present study, mesoporous carbon foams containing multi-layer graphene-like structures having a bulk density of ~0.02 g/cm³, a reticulated arrangement and a relatively high surface area (> 300 m²/g) than pitch-based foams were produced. As a result, it is deduced that biomass-based carbon foams with alterable crystallographic, morphological and structural properties can be synthesized by modifying the solvent type and the amount of surfactant.

Conclusion:

By valorization of the liquid product rich in phenolic compounds obtained from the pyrolysis of biomass as a solvent in the solvolytic liquefaction process, the development of sustainable technology contributed to the production of valuable materials such as carbon foam.



Biyo-poliol-esaslı karbon köpüğün yapısal özellikleri üzerinde çözücü türü etkisinin incelenmesi

Adife Şeyda Yargıç*^{ID}, Rahmiye Zerrin Yarbay Şahin^{ID}, Nurgül Özbay^{ID}

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 11210 Bilecik, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Gürgen ağacı talaşının solvolitik sıvılaştırılması ile biyo-poliol üretimi
- Katranın fenole alternatif çözücü olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi
- Ayarlanabilir özelliklere sahip çok-katlı grafen yapıları karbon köpük sentezi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 12.01.2020

Kabul: 13.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.673657

Anahtar Kelimeler:

Gürgen talaşı,
karbon köpük,
piroliz,
solvolitik sıvılaştırma

ÖZET

Günümüzde teknolojinin geliştirilmesi üzerindeki çalışmaların artışı, yeni malzemelerin üretimini ve özelliklerinin geliştirilmesini sağlamıştır. Doğal/endüstriyel/pirolitik grafit, grafit/karbon köpükler, elmas, grafen, karbon nanotüp/nanofiber ve karbon kompozitler elektronik aletlerin üretiminde ve ısı yönetim uygulamalarında kullanılan karbonlu malzemelerdir. Petrol kaynakları giderek azalmaya başlarken, biyokütlenin sıvılaştırılması biyokütle kullanımının yeni bir alanı olarak yaygınlaşmaktadır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri içerisinde doğrudan sıvılaştırma prosesinin bir kolu olan solvoliz sıvılaştırma işlemi kullanılarak biyomalzemeler elde edilmektedir. Biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, lignin ve hemiselüloz çok sayıda hidroksil grubu içermektedir. Hidroksil grupları sayesinde sıvılaştırılmış biyokütlenin biyopolimerlere dönüşümü gerçekleşmektedir. Bu çalışma kapsamında, düşük maliyetli ve yenilenebilir malzemelerden karbon köpük hazırlanması amacıyla endüstriyel atık olarak temin edilen gürgen ağacı talaşının solvolitik sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Solvolitik sıvılaştırma yönteminde reaktif türünün (fenol ve fenol+katran karışımı) karbon köpüklerin yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katranın sentez ortamına eklenmesi sonucu köpük yapısında meydana gelen düzensizliklerin üstesinden gelinmesi amacıyla, yüzey aktif madde miktarı artırılarak işlemler tekrar edilmiştir. Karbon köpüklerin karakterizasyonu için elementel analiz, taramalı/geçirimsiz elektron mikroskopi, azot sorpsiyon ve x-ışını kırınım analizleri uygulanmış, ayrıca basma dayanımı ve yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon verilerine göre, çözücü türü ve yüzey aktif madde miktarı değiştirildiğinde ayarlanabilir kristalografik, morfolojik ve yapısal özelliklere sahip biyokütle-esaslı karbon köpüklerin üretilbileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Investigation of solvent type effect on the structural properties of bio-polyol-based carbon foam

H I G H L I G H T S

- Bio-polyol production via solvolytic liquefaction of hornbeam tree sawdust
- Investigation of the usability of tar as an alternative solvent to phenol
- Multi-layer graphene structured carbon foam synthesis with adjustable properties

Article Info

Research Article

Received: 12.01.2020

Accepted: 13.07.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.673657

Keywords:

Hornbeam sawdust,
carbon foam,
pyrolysis,
solvolytic liquefaction

ABSTRACT

Nowadays, the increase in studies about the improvement of technology has enabled the development of new materials and their properties. Natural/industrial/pyrolytic graphite, graphite/carbon foams, diamond, graphene, carbon nanotube/nanofibers and carbon composites are carbonaceous materials used in the production of electronic devices and thermal management applications. As oil resources are beginning to diminish, the liquefaction of biomass is becoming a new area of biomass usage. In thermochemical conversion processes of biomass, biomaterials are obtained by using solvolysis liquefaction process, which is a subsection of direct liquefaction process. Cellulose, lignin and hemicellulose in the biomass structure contain a large number of hydroxyl groups. Conversion of liquefied biomass to biopolymers takes place through hydroxyl groups. Within the scope of the study, solvolytic liquefaction of hornbeam tree sawdust obtained as industrial waste was carried out in order to prepare carbon foam from low cost and renewable materials. The effect of solvent type (phenol and phenol + tar mixture) on the structure of carbon foams was investigated in the solvolytic liquefaction process. In order to overcome the irregularities in the foam structure as a result of the addition of tar to the synthesis medium, the processes were repeated by increasing the amount of surfactant. Elemental analysis, scanning/transmission electron microscopy, nitrogen sorption, and x-ray diffraction analyses were performed for the carbon foam characterization, compression strength and density measurements were also carried out. According to the characterization data, it is concluded that biomass-based carbon foams with adjustable crystallographic, morphological and structural properties can be produced by changing the solvent type and the amount of surfactant.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: seyda.guler@bilecik.edu.tr, zerrin.yarbay@bilecik.edu.tr, nurgul.ozbay@bilecik.edu.tr /

Tel: +90 228 214 1244

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İleri malzemeler içerisinde en önemlilerinden biri karbonlu malzemelerdir. Son yıllarda ultra hafif gözenekli karbonlu malzemelerin hazırlanması dünya çapında ilgi çekmiştir. Karbon köpük; geniş dış yüzey alanı, düşük yoğunluk (0,2-0,8 g/cm³), yüksek mekanik basma dayanımı (20 MPa'a kadar), grafitik yapıya uygunluk, yüksek ısı iletkenlik (180 W/m.K), gözenekli yapı, yüksek elektrik iletkenliği (20-1250 S/cm), yüksek sıcaklıklara dayanıklılık (3273 K), düşük fiyat, kullanılacağı alana göre şekil alabilme [1] ve açık hücre yapısı gibi avantajlı özelliklere sahip sünger benzeri bir malzemedir. Düşük yoğunluklu mikro hücreli karbon köpükler katalizör destekleri, sıvı veya gazların saflaştırılmasında adsorbanlar [2], gözenekli elektrotlar ve pil bileşenleri [3] olarak kullanılmaktadır. Karbon köpüklerin yüksek yüzey alanlarına ve yapısal kararlılığa, düşük yoğunluğa ve iyi ısı iletkenliğe sahip olması atıksudaki boyarmadde, yüzey aktif madde veya ilacı adsorpsiyon ile ayırma [4], kataliz reaksiyonu için altlık olarak kullanıma, yüksek sıcaklık ısı yalıtımı, ısı soğutan malzeme, elektromanyetik etkileşim kalkanı, titreşim sönmüleme, gemi inşaatı için hafif yangına dayanıklı yapılar, elektrotlar [5] ve katalizör destekleri gibi yaygın uygulama alanlarında değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır. Örneğin, düzenli mezogözenekli karbon malzemelerin sentezinde resorsinol:formaldehit oranının değiştirilmesi ve jelin yaşlandırma süresinin optimizasyonu üzerinde çalışmalar bulunmaktadır [6]. Bir başka çalışmada, lignoselülozik biyokütlenin bazik ortamda gliserol ile sıvılaştırılması sonucu üretilen poliölün ve poliüretan köpüğün özellikleri üzerinde ham gliserolün yapısındaki organik safsızlıkların etkisi incelenmiştir [7]. Jana vd. [8] yaptıkları çalışmada dolgu maddesi olarak pullu grafiti kullanarak tanen-esaslı reçineden 0,11-3,65 W/mK ısı iletkenliğe ve 3,6-6,9 MPa basma dayanımına sahip karbon köpükler üretmiştir.

Doğal malzemelerin sınırlı olması ve özelliklerinin hızla gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayamaması nedeni ile son yıllarda malzeme bilimi kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar önem kazanmıştır [9]. Gelişmiş karbonlu malzemeler özel mikro yapıları, eşsiz özellikleri ve çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle dünya çapında büyük ilgi görmektedir. Katalizör olarak baz veya asit kullanılarak fenollerin ve aldehitlerin çeşitli kombinasyonlarından elde edilen fenolik reçine; camsı karbonlar, karbon fiberler, gözenekli karbonlar, karbon nanotüpler ve karbon membranlar gibi gelişmiş karbonlu malzemelerin üretimi için öncü madde olarak kullanılmaktadır. Ancak, fosil türevli kaynaklar kullanılırken sera gazlarının emisyonundan kaynaklanan hava kirliliği ve iklim değişikliği tehdidi söz konusudur [10]. Daha rekabetçi karbon malzemelerin geliştirilmesi amacıyla, karbon malzemelerin yenilenebilir kaynaklardan geliştirilmesinin dikkate alınması gereklidir. Hayvansal/tarımsal ürün ve atıkları kapsayan tek yenilenebilir karbon kaynağı olan biyokütle [11], düşük

kükürt ve azot içeriği ile çevre dostu olmasının ve karbon nötrlüğünün çarpıcı özellikleri nedeniyle son zamanlarda alternatif ve önemli bir kaynak olarak büyük ilgi görmektedir [12]. Son yıllarda, kimyasallar ve biyo-yakıtlar için hammadde olarak biyokütle kullanımı biyokimyasal (metan ve alkol fermentasyonu gibi) ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve süreçleri ile gerçekleştirilmektedir [13]. Bu yöntemler arasında termal sıvılaştırma işlemi düşük molekül ağırlıklı sıvı, gaz yakıt ve katı elde etmek için en umut verici yöntemdir. Termal sıvılaştırma dönüşüm yöntemleri arasında, piroliz ve solvoliz işlemleri biyokütlenin daha yararlı kimyasallara ve yakıtlara dönüşümünü temel almaktadır [14]. Bugüne kadar yüzlerce farklı biyokütle kullanılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, pirolizin yüksek çalışma sıcaklığı (673-1273 K) katranın yapısındaki hidrokarbonlar ve aromatikler arasında çapraz bağlanma reaksiyonuna neden olabilmekte, böylece yapının bozunmasını zorlaştırmaktadır [15]. Solvoliz işlemi ise birçok avantaja sahiptir, örneğin *i*) çözücünün varlığı ürünün konsantrasyonunu seyrelterek çapraz bağlı reaksiyonları ve ters reaksiyonları önler, *ii*) piroliz ve gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklık (daha az enerji tüketimi) gerektirir [16]. Çözücü türlerinin biyokütle sıvılaşması üzerinde dikkate değer bir etkisi vardır. Sıvılaştırma işlemi, siklik karbonatlar, fenol, iyonik sıvılar, hidrojen-verici çözücüler ve polihidrik alkoller gibi çok sayıda çözücü kullanılarak gerçekleştirilmektedir [17]. Farklı çözücülerin yardımıyla gerçekleşen sıvılaştırma işlemi ile lignoselülozik bileşenler yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilen yüksek reaktiviteye sahip düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürülmektedir [12]. Günümüzde, yeni karbonlu malzemeler olan karbon köpükler petrol, kömür ve mezofaz zift kullanılarak yüksek basınç ve sıcaklıkta üretilmektedir. Buna alternatif olarak biyokütlenin pirolizi ve solvolitik sıvılaştırılmasıyla daha ekonomik olarak karbon köpük üretimi ile ilgili çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmada, karbon köpüğün mezofaz ziftten elde edilen karbon köpüklere alternatif olarak *biyokütle* kullanılarak geliştirilmesi üzerine odaklanılmıştır. Köpük öncü maddesi olan biyo-poliölün üretildiği solvolitik sıvılaştırma yönteminde, iki farklı çözücü türü (fenol ve fenol+katran karışımı) kullanılmış ve üretilen karbon köpüklerin yapısı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözücü türü etkisinin incelenmesi amacıyla, gürgen talaşının yavaş pirolizinden elde edilen sıvı ürün solvolitik sıvılaştırma reaksiyonunda kullanılmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Hammadde Karakterizasyonu (Characterization of Raw Material)

Karbon köpük üretiminde hammadde olarak kullanılan gürgen talaşı (GT) Eskişehir'de (Türkiye) bulunan kereste işleme fabrikasından temin edilmiş ve laboratuvar ortamında kurutulmuştur. Öncelikle, öğütücü kullanılarak (Armfield FT-7A) hammadde parçacık büyüklüğü küçültülmüş ve ortalama parçacık büyüklüğü 0,497 mm olarak

hesaplanmıştır. GT 'nin bileşen analizi ve kısa analizi yapılarak nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, ekstraktif madde miktarı, holoselüloz miktarı, lignin miktarı, hemiselüloz miktarı ve selüloz miktarı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra hammaddenin ısı bozunma davranışını incelemek amacıyla termogravimetrik analizi (TGA) gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin kalorifik değeri elementel analiz (Leco CHN628, S628) ve yapısındaki fonksiyonel gruplar ise Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (ATR-FTIR, Perkin Elmer Spektrumu 100) yardımı ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında, 100 taramadan sonra çözünürlüğü 4 cm^{-1} olan spektrum alınarak tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Supra VP 40) ile hammaddenin yüzey morfolojisi incelenmiştir.

2.2. Piroliz İşlemi ve Katran Karakterizasyonu (Pyrolysis Process and Tar Characterization)

Piroliz deneyleri ısıtma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ olmak üzere statik ortamda 400°C 'de gerçekleştirilmiştir. Gürge talaşının yavaş pirolizinde 316 paslanmaz çelikten yapılmış reaktör ve reaktörü çevreleyen rezistanslı fırın kullanılmıştır. Reaktör sıcaklığı, fırının üst kısmından reaktörün içine yerleştirilen ısı-çift ile kontrol altında tutulmuştur. Yavaş pirolizde, hammaddenin 15 g tartılarak sabit yataklı reaktörün içine yerleştirilmiş, reaktör ve sıvı toplama kapları birbirine bağlanmıştır. Çalışma sıcaklığı ve ısıtma hızı kontrolörden ayarlanmış, istenilen piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra tepkimenin tamamlanması için 20 dakika boyunca beklenmiş, deney sonlandırılmış ve reaktör soğumaya alınmıştır. Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda toplanan katran-su karışımı, diklorometan ile çözümlenip ayırma hunisine aktarılmış, fazlar ayrılarak su miktarı ölçülmüştür. Sıvı ürün (katran) sodyum sülfattan geçirilerek ayırma hunisinden gelebilecek su tutulmuş, çözücü döner buharlaştırıcı kullanılarak ayrılmış ve sıvı ürün verimi hesaplanmıştır. Reaktör içindeki çar tartılarak verimi hesaplanmıştır. Toplam kütle denkliği kullanılarak gaz ürün verimi bulunmuştur. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün ($GT_{@400^\circ\text{C}}$) yapısının incelenmesi amacıyla Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR, Perkin Elmer Spectrum 100), nükleer manyetik rezonans spektrometresi ($^1\text{H-NMR}$, Varian Mercury 300 MHz) ve gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS, Shimadzu GC-2010 Plus) cihazları kullanılmış olup, ısı değerleri ise elementel analiz (Leco CHN628, S628) sonuçlarına göre belirlenmiştir. Solvoliz sıvılaştırma işlemi için kullanılacak katrandaki aromatik bileşenlerin fazla olması istenmektedir.

2.3. Biyokütlenin Solvolitik Sıvılaştırılması ile Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyon İşlemleri (Carbon Foam Production by Solvolytic Liquefaction of Biomass and Characterization Procedures)

Biyokütlenin solvolitik sıvılaştırılması ile karbon köpük üretiminde Wang'ın çalışmasındaki [18] deneysel yöntem izlenmiş ve iki farklı çözücü ortamında sentezler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, öncelikle kullanılacak biyokütle örnekleri öğütülmüş ve parçacık boyutu

$0,25 < d_p < 0,85\text{ mm}$ aralığında olacak şekilde elenmiştir. Grafen benzeri yapılar içeren karbonlu malzemelerin üretimi için ilk olarak geleneksel fenolik reçine üretimi amacıyla sıvılaştırma işleminde çözücü olarak fenol kullanılmıştır. İkinci yöntemde ise, sıvılaştırma işleminde yararlanılan fenole alternatif olarak katranın kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, reaksiyonlarda ilave edilen fenol yerine "fenol+katran" karışımı çözücü olarak kullanılmıştır. Solvolitik sıvılaştırma, reçineleştirme, köpükleşme ve 800°C 'de karbonizasyon işlemleri sonucunda elde edilen karbonlu malzemeler karakterize edilmiştir. Elde edilen reçine köpük RG ve karbon köpük $RG-A$ olarak adlandırılmıştır. Katran kullanılarak karbon köpük üretimi için geleneksel fenolik reçine üretim yönteminin aynı uygulanmıştır. Sıvılaştırma basamağında kullanılan fenol miktarı ağırlıkça %40'ı oranında katran ile yer değiştirilmiştir. Elde edilen reçine köpük gürge talaşı RGT , karbonize edilen karbon köpük ise $RGT-A$ olacak şekilde kodlanmıştır. Solvolitik sıvılaştırma işleminde fenole ek olarak katranın eklenmesiyle örneğin köpükleşmediği belirlenmiş, gözeneklerin açılması amacıyla yüzey aktif madde miktarı %25 oranında artırılarak köpükleşme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reçine köpük $RGT\text{-}\%25$, karbonize köpük ise $RGT\text{-}\%25\text{-}A$ olarak kodlanmıştır.

Karbon köpüklerin yapısındaki karbon, hidrojen, oksijen ve azot bileşiminin incelenmesi amacıyla elementel analiz (Leco CHN628, S628) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reçine/karbonize köpüklerin yüzey morfolojileri (parçacık boyutları, şekilleri ve dağılımları) taramalı elektron mikroskobunda (Zeiss Supra VP 40) ve geçirimli elektron mikroskobunda (JEOL 1220 JEM, 80 keV) incelenmiştir. Köpüklerin kristal yapılarının belirlenmesi, atomik örgü içindeki tabakalar arası uzaklık değerlerinin hesaplanması ise x-ışını kırınım cihazı (PANalytical Empyrean) ile $\text{CuK}\alpha$ ışınması (dalga boyu $0,15406\text{ nm}$) kullanılarak belirlenmiştir. Hazırlanan köpüklerin BET yüzey alanları (S_{BET}), gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımları Micromeritics ASAP 2020 cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Karbon köpüklerin basma dayanımları SHIMADZU AG-IC 100KN çekme/basma cihazında, gerçek yoğunlukları ise helyum gaz piknometresi (Micromeritics, ACCUPYC II 1340) ile belirlenmiştir. Ayrıca, karbon köpüklerin yığın yoğunlukları ölçülerek %porozite değerleri hesaplanmıştır. Gözeneklilik oranı değerinin belirlenmesi için Eş. 1'de yer alan formül dikkate alınmıştır. Eş. 1 kapsamında, P değeri %Porozite, V_t ve V_a sırasıyla karbon köpüğün teorik ve gerçek hacmi olarak tanımlanmaktadır [19].

$$P = (V_t - V_a)/V_t \quad (1)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Biyokütle Özelliklerinin İncelenmesi (Investigation of Biomass Properties)

Yığın yoğunluğu $0,26\text{ g}/\text{cm}^3$ olan gürge talaşının temel analizi ve yaklaşık analizine ait sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Gürge talaşının %30,92 olmak üzere yüksek

lignin içeriğine sahip olması yapısındaki fenolik bileşiklerin fazla olduğunun bir göstergesidir.

Tablo 1. Temel ve yaklaşık analiz sonuçları
(The results for ultimate and proximate analyses)

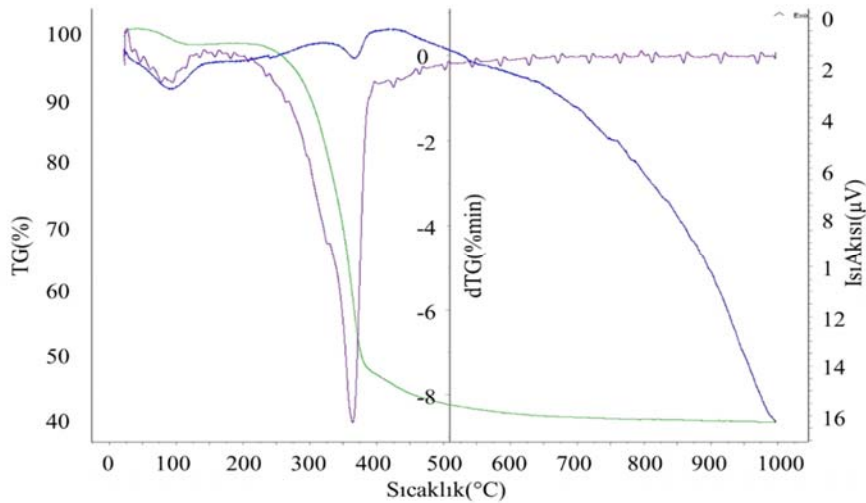
Temel Analiz		
	GT	GT _{@400°C}
Bileşen (%)		
C	45,99	59,94
N	4,58	4,56
H	5,97	6,97
O ^a	43,46	28,53
Molar gösterim	CH _{1,56} N _{0,08} O _{0,71}	-
H/C	1,56	1,40
O/C	0,71	0,36
HHV (MJ/kg)	16,33	24,82
GT'nin Yaklaşık Analizi		
Kısa analiz	%ağ.	
Nem	5,72	
Kül	0,45	
Uçucu Madde	85,21	
Sabit Karbon ^a	8,62	
Bileşen analizi	%ağ.	
Holoseülüz	67,92	
Hemiselülüz	32,58	
Ekstraktif Madde	0,72	
Lignin	30,92	
Selülüz ^a	35,34	

^a Farktan hesaplanmıştır.

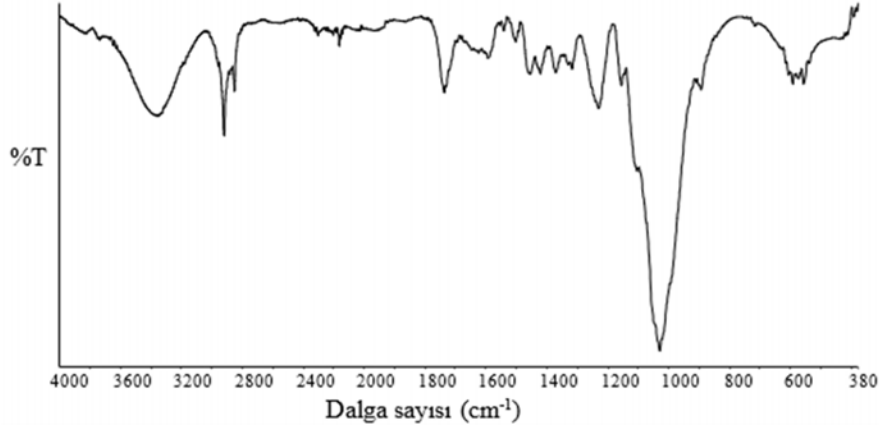
Hammaddenin ısı ve pirolitik davranışını belirlemek için termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Biyokütlelerin ısı bozunmaları kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır ve genel olarak biyokütlenin ısı bozunma eğrisi üç ana bölüme ayrılabilir. 80-120°C arasında görülen birinci kütle kaybı hammaddede bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. İkinci bölüm ise piroliz reaksiyonlarının oluştuğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150°C'den başlayan kütle kaybı 400°C'ye kadar devam eder. Son bölümde ise kütle kaybı

giderek azalır ve neredeyse sabit bir hal alır. Bu şekilde ifade edilebilen kütle kaybının daha detaylı açıklanması için biyokütlenin esas olarak selülüz, hemiselülüz ve ligninden oluştuğu göz önüne alınır. Her bir bileşen için yapılan termogravimetrik analiz deneyleri bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları hakkında bilgi verir. Hemiselülüz 250-350°C arasında, selülüz 325-400°C arasında ve lignin 200-720°C arasında bozunur [20]. Şekil 1'de verilen ısı bozunma eğrileri incelendiğinde, hammaddenin içeriğindeki nem uzaklaştırıldıktan sonra piroliz reaksiyonunun gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı TG eğrisinden görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre, 100°C civarında hammaddede yapısındaki nemin ayrılması ile ilk ağırlık kaybı oluşmuştur. Piroliz reaksiyonunun 200°C civarında başladığı ve burada kütle kaybının hızlı bir şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Uçucu bileşiklerin oluşumundan sorumlu olan selülüz ve hemiselülüz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaşırlar. Ani kütle kayıplarının 450°C civarında sonlandığı bulunmuştur. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlamış ve 550°C civarında neredeyse sabitlenmiştir. Bu yavaş bozunmanın lignine ait olduğu bilinmektedir. Lignin bileşenler içinde en son bozunandır ve katı ürün oluşumunda etkilidir. Isıl işlem sonunda kalan kalıntı, kül ve bozunmayan karbonun miktarını vermektedir.

Hammaddenin kimyasal yapısının aydınlatılması amacı ile incelenen FT-IR spektrumlarına (Şekil 2) göre, alkol/fenol veya karboksilik asitlerin bulunduğu işaret eden 3600-3300 cm⁻¹ civarındaki geniş ve yayvan -OH bandı [21]; alifatik yapıların varlığını ve asimetrik/simetrik C-H titreşimlerini belirten 2950-2800 cm⁻¹ aralığında görülen pikler tespit edilmiştir. Aromatik yapılarıdaki olefinik C=C titreşimleri ve C=O titreşimlerinin göstergesi olan 1770-1500 cm⁻¹ civarındaki şiddetli pikler esterler, ketonlar, karboksilli asitler ve aldehitlerin varlığına işaret etmektedir [11]. 1480-1420 cm⁻¹ civarındaki pikler alifatik yapılarıdaki C-H eğilme titreşimlerini belirtmektedir. 1430-1200 cm⁻¹ bant aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, doymamış eterlerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır. 1060-1020 cm⁻¹ civarındaki



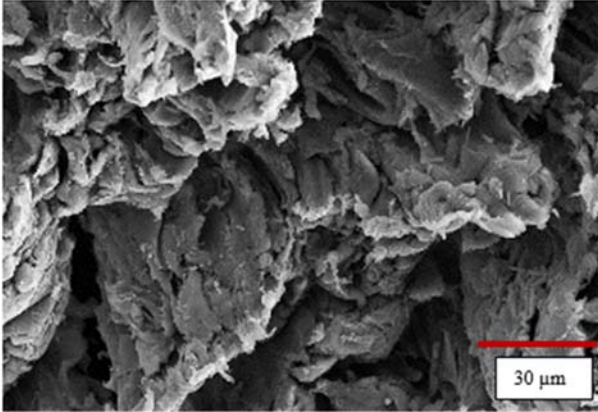
Şekil 1. GT'nin termogravimetrik analizi (Thermogravimetric analysis of GT)



Şekil 2. *GT*'nin FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of *GT*)

şiddetli pikler biyokütlenin yapısındaki ligninin varlığını gösteren C-O gerilim bandını ifade etmektedir [22].

Hammaddenin fiziksel morfolojisi ve yüzey özelliklerinin incelenmesinde taramalı elektron mikroskobu tekniği kullanılmıştır (Şekil 3). 5000x büyütme oranında alınan görüntüye göre, *GT*'nin gözenekli olmayan lifli bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. *GT*'nin SEM görüntüsü (SEM image of *GT*)

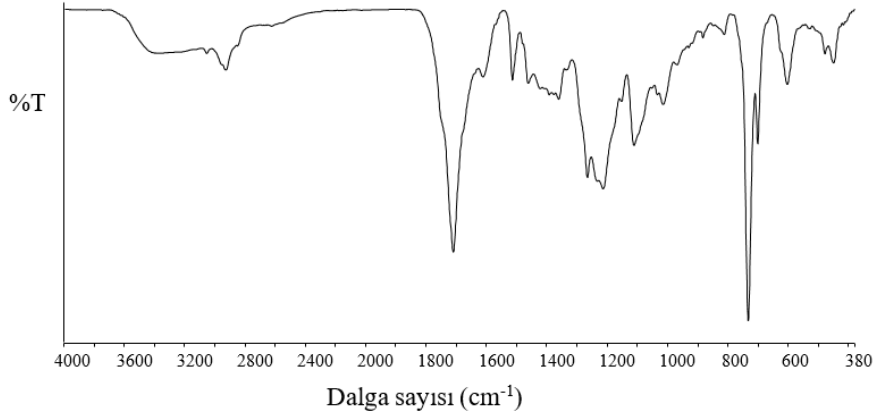
3.2. Piroliz Ürün Verimleri ve Katran Karakterizasyonu (Pyrolysis Product Yields and Tar Characterization)

Gürgen talaşının 400°C'de gerçekleştirilen pirolizi sonucunda %30,32 katı, %19,95 sıvı ve %22,37 gaz ürün olacak şekilde bozunmanın gerçekleştiği belirlenmiştir. Hammaddenin yapısında bulunan lignin selüloz ile kıyaslandığında daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaktadır. Bu nedenle lignin içeriğinin yüksek olması halinde, piroliz sonucu elde edilen katı ürün veriminin de fazla olduğu bilinmektedir. Katranın elementel analiz sonucu ve hesaplanan ısı değeri Tablo 1'de verilmiştir. Elementel analiz sonucuna göre, katranın ısı değerin ve karbon içeriğinin hammaddeye kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Biyokütle yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin nedeniyle, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün farklı yapıda organik bileşikler içerir.

Fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla çekilen FT-IR spektrumuna (Şekil 4) göre, katranın 3600-3300 cm⁻¹ arasında sahip olduğu -OH gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir [23]. Alifatik yapıların (alkanların) işareti olan C-H gerilim titreşimleri 2950-2800 cm⁻¹ aralığında bulunmaktadır. 1770-1500 cm⁻¹ civarındaki pikler olefinik C=C titreşimleri ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmakta ve ester, keton, karboksilli asit ve aldehitlerin varlığına işaret etmektedir [24]. 1470-1310 cm⁻¹ civarındaki C-H eğilme titreşimleri aromatik halkaların bulunduğunu göstermektedir. 1275-1200 cm⁻¹ bant aralığındaki pikler ise -OH bükülme ve C-O gerilim titreşimlerini belirtmekte olup, birincil/ikincil/tersiyer alkollerin ve fenollerin varlığının kanıtıdır. Aromatik yapının (alkenler) bulunduğunu gösteren bir diğer band ise 900-700 cm⁻¹ aralığında olup C-H eğilme titreşimlerine işaret etmektedir.

Solvolitik sıvılaştırma işlemi için kullanılacak katranın ¹H-NMR analizine göre, spektrumdan belirlenen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Tablo 2'de verilmiştir. ¹H-NMR spektrumu proton türlerinin kimyasal kaymasına bağlı olarak aromatik, olefinik ve alifatik olmak üzere üç ana bölgeye ayrılmıştır [25]. 9-6 ppm aralığındaki pikler aromatik hidrojenleri, 6-4 ppm aralığındaki pikler alken hidrojenlerini, 3,0-0,5 ppm aralığındaki pikler alkan hidrojenlerini ifade etmektedir [26]. 1,0-1,5 ppm aralığında elde edilen yüksek fraksiyon, katranlardaki aromatik halkaya bağlı γ veya daha uzak konumdaki alkil gruplarının (CH₃) ve parafinik CH₃ gruplarının varlığını göstermektedir [27]. Halka bağlayan metilen, metil ve metoksi protonları spektrumda 3,0-4,0 ppm bölgesinde gözlenmektedir. ¹H-NMR spektrumuna göre, sıvılaştırma işlemi için fenole alternatif olarak kullanılacak katranın aromatik fraksiyonunun %16,45 olduğu tespit edilmiştir.

Lignoselülozik esaslı hammaddelerin pirolizi sonucu elde edilen katranların içeriğinde fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler olmak üzere benzer bileşikler bulunmaktadır. Karbohidratlar, hammaddenin temel bileşenleri olan selüloz ve hemiselülozun bozunması ile ortaya çıkmaktadır. Hidroksifenoller, gayakoller ve



Şekil 4. $GT_{@400^{\circ}C}$ katranının FT-IR spektrumu (FT-IR spectrum of $GT_{@400^{\circ}C}$ tar)

Tablo 2. $400^{\circ}C$ 'de elde edilen katranın 1H -NMR sonucu (1H -NMR result of tar obtained at $400^{\circ}C$)

Kimyasal kayma aralığı, δ (ppm)	Hidrojen tipi	$GT_{@400^{\circ}C}$
0,5-1,0	Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	3,50
1,0-1,5	Aromatik halkaya β konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	8,51
1,5-2,0	Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	8,96
2,0-3,0	Aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH	30,80
0,5-3,0	TOPLAM ALİFATİKLER	51,77
3,0-4,0	Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	10,87
4,0-6,0	Fenoller, konjuge olmayan olefinler	20,10
6,0-9,0	Aromatikler, konjuge olefinler	16,45
9,0-12,0	Aldehitler ve/veya karboksilik asitler	0,81

siringoller ise yapıdaki ligninin bozunmasıyla açığa çıkan bileşiklerdir [20]. Gürgeç talaşının pirolizinden elde edilen katran kromatogramında (Şekil 5) dikkat çeken piklerin (alanları %10'un üzerinde olanlar) fenolik bileşikler olduğu belirlenmiştir. Gürgeç talaşı katranının temelindeki fenolik bileşikler fenol; 2-metil-fenol; 2-etil fenol; 3-etil-fenol; 2,4-dimetil fenol; 4-metil-fenol; 4-propil-fenol; 3-etil-5-metil-fenol; 3,4,5-trimetil-fenol olarak sıralanabilmektedir. Ayrıca furfural bileşiklerinin yüksek oranda bulunduğu görülmüştür. Hammadde lignoselülozik yapıya sahip olduğu için ligninden türemiş olan furan bileşikleri katranın yapısında bulunmaktadır.

3.3. Karbon Köpüklerin Karakterizasyonu (Characterization of Carbon Foams)

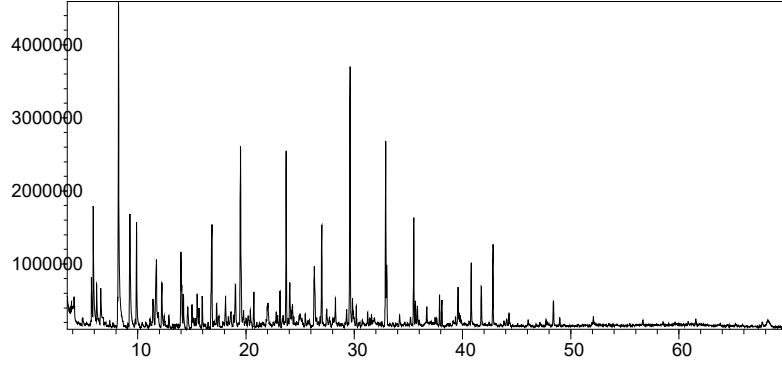
3.3.1. Elementel analiz (Elemental analysis)

Çözücü türü ve yüzey aktif madde miktarının karbon köpük yapısındaki H/C ve O/C oranları üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. Çözücü olarak sadece fenolün kullanılması ile üretilen köpüğün karbon içeriği ve üst ısı değeri sırasıyla %80,8 ve 32,47 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Karbon köpüğün sentezi sırasında piroliz sıvı ürünü kullanıldığında, katranın yüksek oksijen içeriği (%28,53) nedeniyle ve katranın yapısındaki metoksi,

karbonil ve hidroksi gruplarının katkısıyla köpüğün O/C oranı yükselmiştir [28]. Sentez ortamına katran eklendiğinde üretilen köpüğün karbon içeriği ve üst ısı değeri sırasıyla %77,4 ve 25,97 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Çözücü türü etkisi sonuçları ile kıyaslandığında, köpük hazırlanırken sentez ortamına daha fazla yüzey aktif madde eklendiğinde elde edilen köpüğün karbon içeriğinin arttığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, yüzey aktif madde oranı arttıkça sentezlenen karbon köpüğün oksijen içeriğinin önemli derecede düştüğü gözlemlenmiştir.

3.3.2. SEM ve TEM analizleri (SEM and TEM analyses)

Solvolitik sıvılaştırma yöntemi sonrasında polimerleşme ve köpükleşme işlemleri ile elde edilen reçine köpük ve karbonize edilmiş karbon köpüklerin SEM görüntüleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Elde edilen köpüklerin yapısında oluşan bal peteği görünümüne sahip boşlukların düzensiz beşgen ve altgenler içerdiği görülmüştür. Karbonizasyon sırasında reçine köpüğün daralması nedeniyle, karbon köpükler reçine köpüklerden daha küçük ortalama hücre boyutlarına ve daha düzgün hücre yapısına sahip olmaktadır. Bununla birlikte, sıcaklık yükseldikçe hücreler arasında bulunan ince tabakaların incelip daha belirgin hale geldiği, malzemenin yüzeyinin daha pürüzsüz olduğu ve tabakaların kırılması ile bazı kapalı hücrelerin açıldığı bilinmektedir [18]. SEM görüntüleri incelendiğinde, katran kullanılmadan üretilen



Şekil 5. $GT_{@400^{\circ}C}$ katranının GC/MS kromatogramı (GC/MS chromatogram of $GT_{@400^{\circ}C}$ tar)

Tablo 3. Karbon köpüklerin elementel analiz sonuçları (Elemental analysis results of carbon foams)

Köpük adı	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	HHV (MJ/kg)	H/C	O/C
<i>RG-A</i>	80,811	5,106	12,332	1,751	32,473	0,76	0,11
<i>RGT-A</i>	77,412	2,349	19,977	0,262	25,967	0,36	0,19
<i>RGT-%25-A</i>	80,723	3,028	15,220	1,029	28,924	0,45	0,14

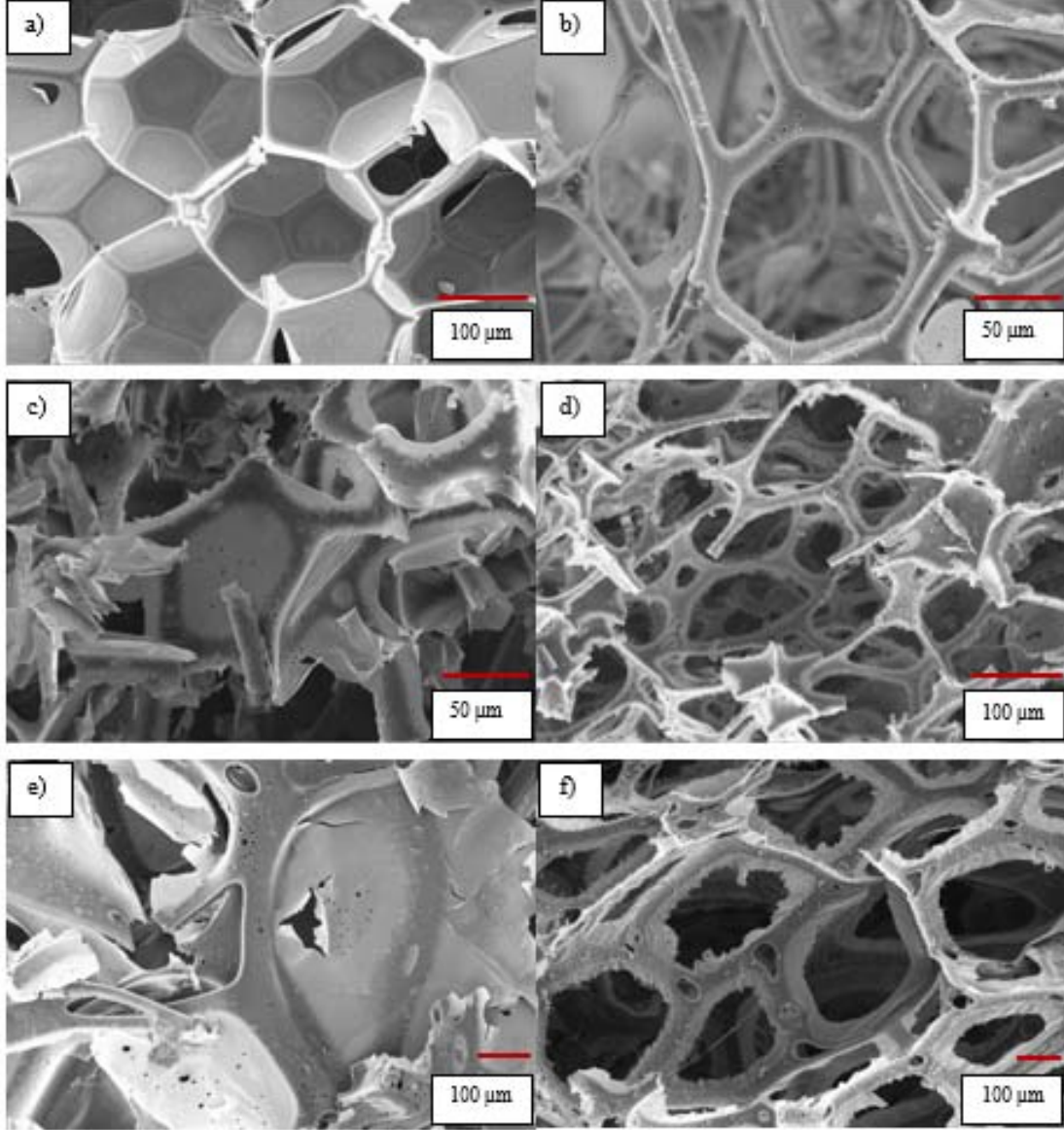
karbon köpüklerin açık gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6b). Hazırlanan köpüklerin hücre yapılarının çoğunda bitişik hücre, bağ doku ve boğum noktası oluşumu gözlenirken; çözücü olarak fenol+katran karışımı kullanıldığında bu yapıların net bir şekilde oluşmadığı ve yüzeyin daha gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 6c-d). 30-100 μm gözenek boyutlarına sahip gözenekli *RG-A* ve *RGT-A* karbon köpüklerinin üretildiği, gözeneklerin ligament ve boğum noktalarında 2-10 μm boyutlarında küçük gözeneklerin olduğu belirlenmiştir. Katran kullanılmadan üretilen karbon köpüklerin yapılarının aksine, sentez ortamına katran eklendiğinde daha heterojen ve daha düzensiz hücre şekillerine ve daha çok kapalı gözenek yapısına sahip sert köpükler üretildiği görülmektedir. Bu olgunun açıklaması, katranın yapısındaki kompleks bileşenler nedeniyle sentez ortamına eklenen ve reaksiyon sırasında polimer matrisinden uzaklaşması gereken köpüklenme ajanlarının yapıyı terk edememesidir. Reçine köpüklerin termoset yapıya sahip olması nedeniyle, aktivasyon işlemi sonrasında köpüklerin ilk yapıları korunmuştur. Boşluk büyüklüğü katran kullanıldığında azalmıştır, dolayısıyla köpüklenme derecesi düşmüştür [29]. Şekil 6c-d göz önüne alındığında, köpük yapısında gözenek oluşumunun iyileştirilmesi amacıyla yüzey aktif madde miktarı artırıldığında, reçine köpüklerin yapısında kapalı gözeneklerin oluştuğu belirlenmiştir. Aktivasyon işlemi sonucu yapı değiştirilerek bağ doku ve boğum noktası içeren daha büyük gözeneklerin gelişmesi sağlanmıştır [30]. Yüzey aktif madde miktarı artırıldığında elde edilen köpüklerin boşluk ve hücre boyutları 5-250 μm aralığındadır.

Şekil 7'de verilen TEM görüntülerine göre, karbon köpüklerin amorf gözenekli yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca, SEM ve XRD analizleri ile uyumlu olarak grafen katmanlarının üst üste gelmesi sonucu oluşan grafitik karbon bölgelerinin varlığı da dikkat çekmektedir.

3.3.3. XRD analizi (XRD analysis)

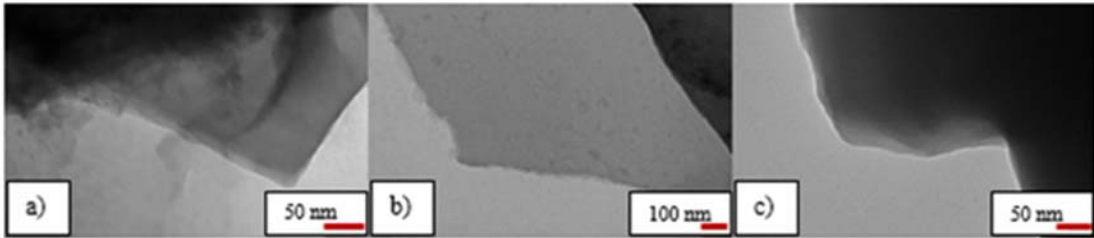
Karbon köpüklerin kristal yapıları hakkında bilgi edinmek için alınan x-ışınları kırınım desenleri Şekil 8'de verilmiştir. XRD desenlerinde çeşitli 2θ değerlerinde konumlanan pikler hegzagonal karbon, ortorombik grafit ve hegzagonal grafit yapısına aittir [31]. Karbonize edilen karbon köpüklerin kırınım desenlerinde 23° ve 43° civarında gözlenen pikler, düzensiz olarak yığılmış grafen tabakalarının (0 0 2) ve (1 0 0) piklerine karşılık gelmektedir [32]. Bu pikler sıvılaştırılmış huş ağacı talaşından [18], karaçam ağacı talaşından [33] üretilen karbon köpüklerin ve poli(furfuril alkol)/poli(etilen glikol) karışımlarının pirolizi ile elde edilen mezogözenekli karbon membranların XRD desenlerinde bulunmaktadır.

XRD desenleri incelendiğinde, *RG* ve *RGT* reçine köpüklerinin 23° ve 31° civarında (0 0 2) kırınım pikleri bulunmadığı için amorf bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir (Şekil 8a-b). Reçine köpüklerin kırınım desenlerinde (1 0 0) pikinin bulunmaması, bu köpüklerin kristal yapıda olmadığını göstermektedir. Sentez ortamına eklenen yüzey aktif madde miktarı artırıldığında, reçine köpüklerin kırınım desenlerinde pik oluşumu gözlemlendiği, dolayısıyla kristal yapının oluşmaya başladığı saptanmıştır (Şekil 8c). *RG-A* ve *RGT-%25-A* karbon köpüklerinin XRD desenlerinde 25° civarında hegzagonal grafit ve hegzagonal karbon, $30-37^{\circ}$ aralığında ortorombik grafit, 47° civarında hegzagonal karbon, 54° civarında ortorombik grafit yapısını belirten piklerin varlığı tespit edilmiştir. *RGT-A* karbon köpüğünün yapısında ise *RG-A* ve *RGT-%25-A*'daki piklere ek olarak 44° civarında ortorombik grafit ve hegzagonal grafit, 58° ve 64° civarında ortorombik grafit yapısına ait pikler gözlemlenmiştir. Tablo 4'de verilen d_{002} ve d_{100} değerleri incelendiğinde, 23° civarında elde edilen d_{002} değerlerinin 0,3767-0,3921 nm aralığında değiştiği belirlenmiştir. 23° 'de elde edilen d_{002} değeri yüksek olduğunda yapının daha



Şekil 6. Gürgeç talaşından üretilen (a) *RG* (b) *RG-A* (c) *RGT* (d) *RGT-A* (e) *RGT-%25* ve (f) *RGT-%25-A* köpüklerinin SEM görüntüleri

(SEM images of (a) *RG* (b) *RG-A* (c) *RGT* (d) *RGT-A* (e) *RGT-25%* and (f) *RGT-25%-A* foams produced from hornbeam sawdust)

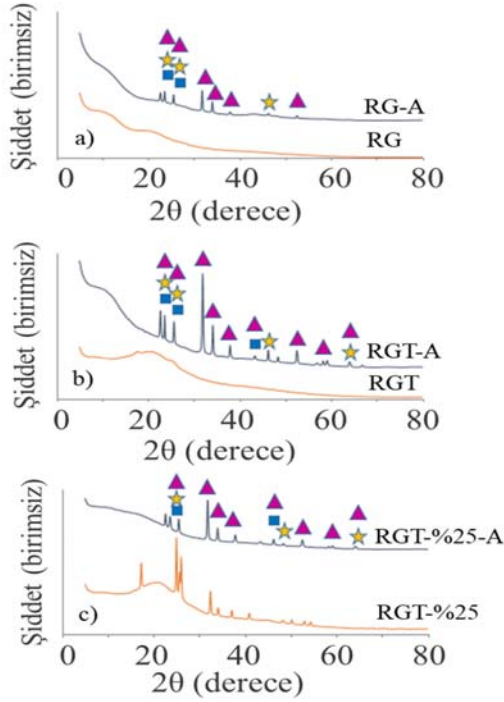


Şekil 7. Gürgeç talaşından üretilen karbon köpüklerin TEM görüntüleri: (a) *RG-A*, (b) *RGT-A* ve (c) *RGT-25%-A*

(TEM images of carbon foams produced from hornbeam sawdust: (a) *RG-A*, (b) *RGT-A* and (c) *RGT-25%-A*)

düzensiz olduğu belirtilebilmektedir. Bu değerler grafit için bulunan 0,3350 nm değerinden [34] daha yüksek olup, grafitize olmayan karbon yapısını ifade etmektedir [18]. Aromatik katmanlar arasındaki boşluk değerini ifade eden

d_{002} değeri, kömürün ısı muamelesinin karbon yapısı üzerindeki etkisinin incelenmesi [33] ve biyokütle esaslı granüler aktif karbonların kristal yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalarda da göz önünde bulundurulmuştur.



Şekil 8. Reçine köpük ve karbon köpük XRD desenleri (a) geleneksel sentez (b) alternatif yöntem (c) yüzey aktif madde miktarı etkisi (▲: ortorombik grafit, ★: hegzagonal karbon, ■: hegzagonal grafit)
(Resin foam and carbon foam XRD patterns (a) conventional synthesis (b) alternative method (c) surfactant amount effect (▲: orthorhombic graphite, ★: hexagonal carbon, ■: hexagonal graphite))

3.3.4. Yapısal analiz (Structural analysis)

800°C'de karbonize edilen karbon köpüklerin benzer eğilim gösteren azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılım grafikleri sırasıyla Şekil 9 ve Şekil 10'da sunulmuştur. Karbon köpüklerin yapılarında mezo ve mikro gözenekler içeren katılara ait olan IV. tip izoterme sahip olduğu belirlenmiştir. İzotermilerin $P/P_0 < 0,1$ bağıl basıncında yavaş yavaş artmaya başlaması, karbon köpüklerin bu bölgede mikro gözeneklere sahip olduğunu göstermiştir. İzotermelere göre, bağıl basıncın $0,01 < P/P_0 < 0,30$ aralığında adsorplanan hacimde gözlenen artış, yapılarında mezo gözenek dağılımının düzenli olduğunu ifade etmektedir. Karbon köpükler için $P/P_0 > 0,9$ bölgesinde adsorplanan hacimde (V_{ads}) gözlenen artış, köpüklerin yapısında makro gözeneklilik bulunduğunu ifade etmektedir. Genel olarak adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinde oluşan histeris bölgesi, karbon köpüklerin yapısındaki gözenek şekillerinin homojen olmadığını göstermektedir.

Tablo 5 incelendiğinde, geleneksel yöntem ve alternatif yöntem için yüzey alanı değerleri sırasıyla $467,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $303,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Solvolitik sıvılaştırma işlemine çözücü olarak fenolün yanı sıra katran eklendiğinde yüzey alanının azaldığı, buna ek olarak yüzey aktif madde daha fazla eklendiğinde köpükleşmenin gerçekleşmesine

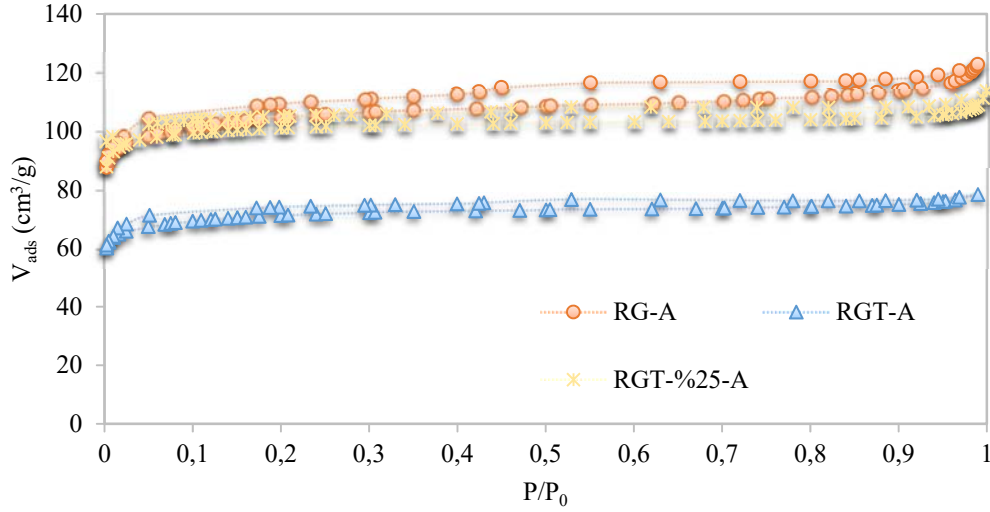
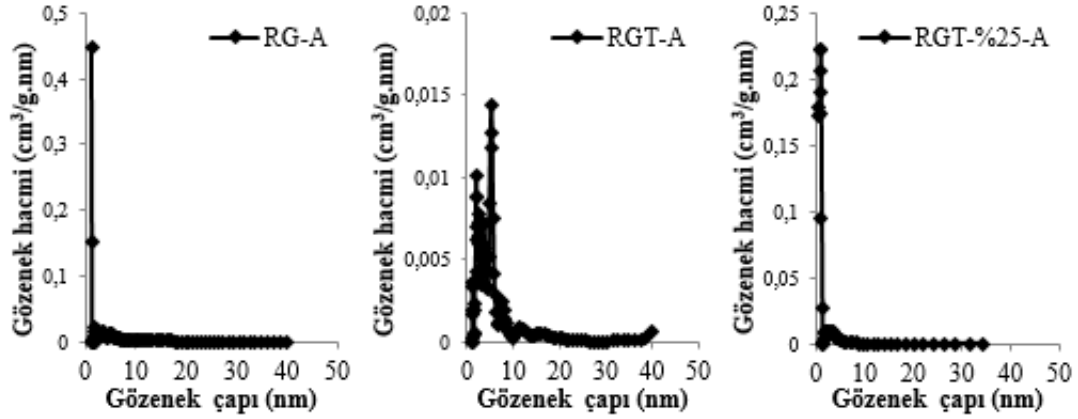
bağlı olarak yüzey alanının da iyileştiği gözlenmiştir. Ayrıca ortalama gözenek çapı (nm) değerlerine göre, köpüklerin yapısındaki gözeneklerin mezo yapıda oldukları belirlenmiştir ($D_p > 2 \text{ nm}$). Sentez ortamına katran eklenmesi ile yüzey alanının azalması ortalama gözenek boyutlarının artması ile doğrudan ilişkilidir. Literatürde karaçam talaşı ve huş ağacı talaşının solvolitik sıvılaştırılması sonucu elde edilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Buna göre, sıvılaştırma yöntemi ile üretilen köpüklerin yüzey alanlarının $225-1918 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacimlerinin $0,15-0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve ortalama gözenek çapı değerlerinin $1,93-2,60 \text{ nm}$ aralıklarında olduğu belirtilmiştir. Örneğin, huş ağacı talaşının sıvılaştırılması ile üretilen karbon köpüklerin $534-555 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı, $\sim 1,93 \text{ nm}$ gözenek çapı ve $\sim 0,26 \text{ g/cm}^3$ toplam gözenek hacmi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir [18]. Benzer şekilde, karaçam ağacı talaşının sıvılaştırılması ile üretilen karbon köpüğün yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla $1580 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $0,885 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak verilmiştir [33]. Karbon köpüğün KOH ile aktivasyonu sonucu yüzey alanının $1918 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ulaştığı bildirilmiştir [35].

3.3.5. Yoğunluk, porozite ve basma dayanımı testleri (Density, porosity and compressive strength tests)

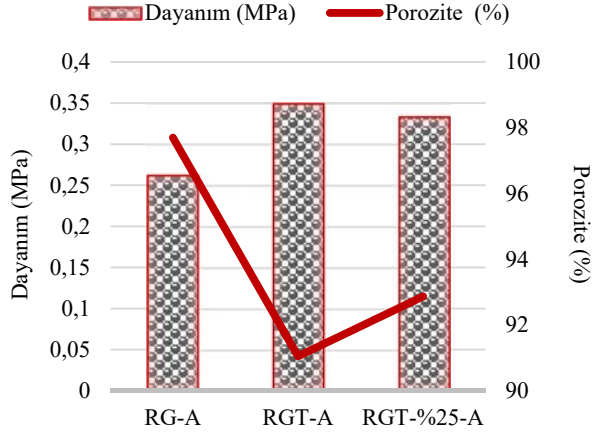
Literatürde farklı ağaç türlerinden üretilen karbon köpüklerin yığın yoğunluklarının $\sim 0,02 \text{ g/cm}^3$ civarında olduğu göz önünde bulundurulduğunda, geleneksel yöntem ile sentezlenmiş gürgen talaşı esaslı karbon köpüğün yığın yoğunluğunun ($0,0248 \text{ g/cm}^3$) literatürde yer alan çalışmalar ile uyum gösterdiği görülmektedir. Benzer şekilde huş ağacı ve karaçam ağacı talaşlarının sıvılaştırılmasından üretilen karbon köpüğün yığın yoğunlukları $0,0210-0,0229 \text{ g/cm}^3$ [18] ve $0,020-0,035 \text{ g/cm}^3$ [33] aralıklarında, zeytin çekirdeğinin pirolizinden elde edileninki ise $0,2-0,3 \text{ g/cm}^3$ [29] olarak verilmiştir. Çözücü olarak fenolün yanı sıra katran eklendiğinde yığın yoğunluğun $0,1292 \text{ g/cm}^3$ 'e çıktığı, fazla miktarda yüzey aktif madde eklenmesi ile $0,0848 \text{ g/cm}^3$ 'e düştüğü belirlenmiştir. Karbon köpüklerin yığın yoğunluklarının düşük olması, yapılarındaki bağdoku, boğum noktası ve hücreler arası tabakalarda var olan mikro ve mezo gözeneklerden kaynaklanmaktadır. Gerçek ve yığın yoğunluk değerleri incelendiğinde; standart yüzey aktif madde miktarı ile çalışıldığında sentez ortamına katran eklendiği takdirde bu değerlerin arttığı, dolayısıyla %porozitenin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 11). Köpüklerin yoğunluklarında meydana gelen artış, yüzey alanı ve porozite değerlerinin azalması ile doğrudan ilişkilidir. Bununla birlikte, polimer içindeki düşük çapraz bağlanma, geniş hücre boyutu ve dolayısıyla zayıf hücre duvarlarının basma dayanımında düşüşe neden olduğu bilinmektedir [36]. Karbon köpüklerin basma dayanımları $0,262-0,349 \text{ MPa}$ aralığında değişmektedir. Bu değerler geleneksel fenolik köpüklerin basma dayanımları ($0,14-0,62 \text{ MPa}$) ile karşılaştırıldığında literatür ile uyum içindedir [37]. Sonuç olarak, katran kullanıldığında daha dayanıklı köpükler üretildiği, yüzey aktif madde miktarı arttırıldığında ise gözenekliliğin artmasına bağlı olarak dayanımı daha az olan köpükler üretildiği görülmüştür.

Tablo 4. Karbon köpüklerin XRD parametreleri (XRD parameters of carbon foams)

Köpük adı	2θ (002) (°)	d ₀₀₂ (nm)	2θ (100) (°)	d ₁₀₀ (nm)
RG-A	23,60 ve 31,82	0,3767 ve 0,2810	43,03	0,2100
RGT-A	22,67 ve 31,90	0,3919 ve 0,2803	43,34	0,2086
RGT-%25-A	22,66 ve 31,82	0,3921 ve 0,2810	46,28	0,1960

**Şekil 9.** Karbon köpüklerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri (N₂ adsorption/desorption isotherms of carbon foams)**Şekil 10.** Karbon köpüklerin gözenek boyut dağılımı grafikleri (Pore size distribution profiles of carbon foams)**Tablo 5.** Solvolitik sıvılaştırma yöntemi ile üretilen karbon köpüklerin yapısal özellikleri (Structural properties of carbon foams produced by solvolytic liquefaction method)

Köpük adı	S _{BET} (m ² /g)	V _{toplam} (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mezo} (cm ³ /g)	D _p (nm)
RG-A	467,5	0,2657	0,1520	0,1137	2,27
RGT-A	303,6	0,1826	0,0970	0,0856	2,41
RGT-%25-A	310,5	0,1671	0,0730	0,0941	2,76



Şekil 11. Karbon köpüklerin basma dayanımı ve porozite ilişkisi (Compressive strength and porosity relationship of carbon foams)

4. SİMGELER (SYMBOLS)

d_p	: Biyokütle parçacık boyutu (mm)
D_p	: Ortalama gözenek çapı (nm)
d_{002}	: (0 0 2) düzlemine ait düzlemler arası mesafe (nm)
d_{100}	: (1 0 0) düzlemine ait düzlemler arası mesafe (nm)
GT	: Gürge talaşı
$GT@400^\circ C$: $400^\circ C$ 'de piroliz sonucu elde edilen katran
HHV	: Üst ısı değeri (MJ/kg)
RG	: Reçine köpük (çözücü:fenol)
RG-A	: Karbon köpük (çözücü:fenol)
RGT	: Reçine köpük (çözücü:fenol+katran karışımı)
RGT-A	: Karbon köpük (çözücü:fenol+katran karışımı)
RGT-%25	: Reçine köpük (çözücü:fenol+katran karışımı, %25 fazla yüzey aktif madde)
RGT-%25-A	: Karbon köpük (çözücü:fenol+katran karışımı, %25 fazla yüzey aktif madde)
S_{BET}	: Yüzey alanı (m^2/g)
V_{mikro}	: Mikro-gözenek hacmi (cm^3/g)
V_{mezo}	: Mezo-gözenek hacmi (cm^3/g)
$V_{toplaml}$: Toplam gözenek hacmi (cm^3/g)

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Son yıllarda, fosil kaynakların tükenmekte olması ve daha ekonomik öncü maddelerin değerlendirilebilmesi amacıyla alternatif kaynaklardan karbon malzemelerin üretilmesi ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Bu nedenle, yenilenebilir hammadde kaynaklarının bu amaç doğrultusunda kullanılabilmesi için çalışmalar hızla sürmektedir. Piroliz işlemi organik atıkların organik ürünlere dönüşümünü sağlayan, biyokütle gibi fazla miktarda oluşan atıkların atık yükünün azaltılması ve aynı zamanda enerji içeriklerinin geri kazanılması için uygulanan bir yöntemdir. Piroliz sonucu elde edilen ürünler çeşitli endüstrilerde hammadde olarak ya da geleneksel yakıtlar yerine enerji üretiminde

kullanılabilmektedir. Bu çalışma kapsamında, gürge talaşının sıvılaştırılması ile ayarlanabilir özelliklere ve çok katmanlı grafen yapısına sahip karbon köpüklerin üretilmesi belirlenmiştir. Sıvılaştırma sürecinde kullanılan çözücü türünün köpüğün elementel içeriği, morfolojik yapısı, kristalografik özellikleri üzerinde önemli etkisinin olduğu görülmüştür. $400^\circ C$ 'de üretilen pirolitik katranın aromatik fraksiyonunun yüksek olması nedeniyle, sıvılaştırma işleminde fenole alternatif olarak kullanılabileceği ve köpük üretilabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, katranın çözücü olarak eklenmesiyle oluşan düzensiz gözenek yapısının yüzey aktif madde miktarı katkısı yapılarak iyileştirilebileceği ve uygulama alanına göre istenilen özelliklere sahip karbon köpük üretilabileceği kanıtlanmıştır.

TEŞEKKÜRLER (ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar 2018-01.BŞEÜ.03-10 projesine verdiği destek için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederler.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Kyotani, T., Control of Pore Structure In Carbon, Carbon, 38(2), 269-286, 2000.
2. Wu Z., Zhao D., Ordered Mesoporous Materials as Adsorbents, Chem. Commun., 47 (12), 3332-3338, 2011.
3. Zhou J., Yuan X., Xing W., Si W.J., Zhuo S.P., Mesoporous Carbons Derived from Citrates for Use in Electrochemical Capacitors, New Carbon Mater., 25 (5), 370-375, 2010.
4. Sánchez-Martín J., Beltrán-Heredia J., Delgado-Regana A., Rodríguez-González M.A., Rubio-Alonso F., Optimization of Tannin Rigid Foam As Adsorbents For Waste Water Treatment, Ind. Crops Prod., 49, 507-514, 2013.
5. Lin M., Huang C., Lo M., Mou C., Well-Ordered Mesoporous Carbon Thin Film With Perpendicular Channels: Application To Direct Methanol Fuel Cell, J. Phys. Chem. C., 112 (3), 867-873, 2008.
6. Gao P., Wang A., Wang X., Zhang, T., Synthesis of Highly Ordered Ir-Containing Mesoporous Carbon Materials By Organic-Inorganic Self-Assembly, Chem. Mater., 20 (5), 1881-1888, 2008.
7. Hu S., Li Y., Polyols and Polyurethane Foams From Base-Catalyzed Liquefaction of Lignocellulosic Biomass By Crude Glycerol: Effects of Crude Glyc-Erolimpurities, Ind. Crops Prod., 57, 188-194, 2014.
8. Jana P., Fierro V., Pizzi A., Celzard A., Biomass-Derived, Thermally Conducting, Carbon Foams For Seasonal Thermal Storage, Biomass Bioenergy, 67, 312-318, 2014.
9. Yagmur S., Kurt A., Seker U., Evaluation and mathematical modeling of delamination and cutting forces in milling of carbon fiber reinforced composite (CFRP) materials, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35 (1), 457-465, 2020.
10. Tran M.H., Lee E., Development and optimization of solvothermal liquefaction of marine macroalgae

- Saccharina japonica biomass for biopolyol and biopolyurethane production, *J. Ind. Eng. Chem.*, 81, 167-177, 2020.
11. Bag O., Tekin K., Production and characterization of hydrothermal carbon from waste lignocellulosic biomass, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 1063-1076, 2020.
 12. Shi Y., Xia X., Li J., Wang J., Zhao T., Yang H., Jiang J., Jiang X., Solvolysis kinetics of three components of biomass using polyhydric alcohols as solvents, *Bioresour. Technol.*, 221, 102-110, 2016.
 13. Isa K.M., Abdullah T.A.T., Ali U.F.M., Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81, 1259-1268, 2018.
 14. Lin L., Yao Y., Yoshioka M., Shiraishi N., Liquefaction Mechanism of Cellulose In The Presence of Phenol Under Acid Catalysis, *Carbohydr. Polym.*, 57 (2), 123-129, 2004.
 15. Liu Z., Zhang F., Effects of Various Solvents on the Liquefaction of Biomass To Produce Fuels and Chemical Feedstocks, *Energy Convers. Manage.*, 49 (12), 3498-3504, 2008.
 16. Fan S.P., Zakaria S., Chia C.H., Jamaluddin F., Nabihah S., Liew T.K., Pua, F.L., Comparative Studies of Products Obtained From Solvolysis Liquefaction of Oil Palm Empty Fruit Bunch Fibres Using Different Solvents, *Bioresour. Technol.*, 102 (3), 3521-3526, 2011.
 17. Wang Y., Wang H., Lin H., Zheng Y., Zhao J., Pelletier A., Li K., Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the production of bio-oils, *Biomass Bioenergy*, 59, 158-167, 2013.
 18. Wang R., Li W., Liu S., A Porous Carbon Foam Prepared from Liquefied Birch Sawdust, *J. Mater. Sci.*, 1977-1984, 2012.
 19. Ning F., Cong W., Hu Y., Wang H., Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties, *J. Compos. Mater.*, 51 (4), 451-462, 2017.
 20. Apaydın-Varol E., Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
 21. Inal I., Gurten I., Gokce Y., Yagmur E., Aktas Z., Investigation of supercapacitor performance of the biomass based activated carbon modified with nitric acid, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University.*, 35 (3), 1243-1255, 2020.
 22. Yargıç A.Ş., Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Anadolu Üniversitesi Ortak Protokol, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, 2017.
 23. Köysüren H.N., Köysüren Ö., Preparation of polyvinyl alcohol composite nanofibers and solid-phase photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (4), 1411-1418, 2018.
 24. Büyükada M., Kinetic and thermodynamic investigation of removal of different model dyes using hazelnut shells, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (4), 2033-2044, 2019.
 25. Özbay N., Apaydın-Varol E., Uzun B., Pütün, A., Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis, *Energy*, 33, 1233-1240, 2008.
 26. Uzun B.B., Apaydın-Varol E., Ateş F., Özbay N., Pütün A.E., Synthetic Fuel Production from Tea Waste: Characterisation of Bio-Oil and Bio-Char, *Fuel*, 89, 176-184, 2010.
 27. Özbay N., Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
 28. Araújo R., Pasa V., Melo B., Effects of Biopitch on the Properties of Flexible Polyurethane Foams, *Eur. Polym. J.*, 41 (6), 1420-1428, 2005.
 29. Rios R., Martinez-Escandell M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Carbon Foam Prepared by Pyrolysis of Olive Stones Under Steam, *Carbon*, 1448-1454, 2006.
 30. Lee S., Teramoto Y., Shiraishi N., Resol-Type Phenolic Resin From Liquefied Phenolated Wood and Its Application To Phenolic Foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 468-472, 2002.
 31. Ozbay N., Yargic A.S. Carbon foam production from bio-based polyols of liquefied spruce tree sawdust: Effects of biomass/solvent mass ratio and pyrolytic oil addition, *J. Appl. Polym. Sci.*, 136 (11), 47185, 2019.
 32. Strano M.S., Zydney A.L., Barth H., Wooler G., Agarwal H., Foley H.C., Ultra-Filtration Membrane Synthesis by Nanoscale Templating of Porous Carbon, *J. Membr. Sci.*, 198 (2), 173-186, 2002.
 33. Li W., Huang Z., Wu Y., Zhao X., Liu S., Honeycomb Carbon Foams With Tunable Pore Structures Prepared from Liquefied Larch Sawdust By Self-Foaming, *Ind. Crops Prod.*, 64, 215-223, 2014.
 34. Takagi H., Maruyama K., Yoshizawa N., Yamada Y., Sato Y., XRD Analysis of Carbon Stacking Structure in Coal During Heat Treatment, *Fuel*, 83 (17-18), 2427-2433, 2004.
 35. Liu S., Huang Z., Wang R., A Carbon Foam With A Bimodal Micro-Mesoporous Structure Prepared From Larch Sawdust For The Gas-Phase Toluene Adsorption, *Mater. Res. Bull.*, 2437-2441, 2013.
 36. Septevani A.A., Evans D.A.C., Chaleat C., Martin D.J., Annamalai P.K., A Systematic Study Substituting Polyether Polyol with Palm Kernel Oil Based Polyester Polyol in Rigid Polyurethane Foam, *Ind. Crops Prod.*, 66, 16-26, 2015.
 37. Dos-Santos C., Costa M., De Moraes W., Pasa V., Phenolic Foams From Wood Tar Resols, *J. Appl. Polym. Sci.*, 115, 923-927, 2010.

