

**BİYOYAĞ VERİMLİLİĞİNİN YAPAY SINIR  
AĞLARI İLE MODELLENMESİ: ENDÜSTRİYEL  
REÇİNE SENTEZİNDE BİR UYGULAMA**

**2019  
DOKTORA TEZİ  
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ**

**Erkan Sami KÖKTEN**

**BİYOYAĞ VERİMLİLİĞİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE  
MODELLENMESİ: ENDÜSTRİYEL REÇİNE SENTEZİNDE BİR  
UYGULAMA**

**Erkan Sami KÖKTEN**

**Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında  
Doktora Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Kasım 2019**

Erkan Sami KÖKTEN tarafından hazırlanan “BİYOYAĞ VERİMLİLİĞİNİN YAPAY SINIR AĞLARI İLE MODELLENMESİ: ENDÜSTRİYEL REÇİNE SENTEZİNDE BİR UYGULAMA” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Günay ÖZBAY

Tez Danışmanı, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 08/11/2019

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ (ASÜ)

Üye : Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ (İÜC)

Üye : Doç. Dr. Günay ÖZBAY (ASÜ)

Üye : Doç. Dr. Suat ALTUN (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Cemal ÖZCAN (KBÜ)

...../...../2019

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Erkan Sami KÖKTEN

## **ÖZET**

**Doktora Tezi**

### **BİYOYAĞ VERİMLİLİĞİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ: ENDÜSTRİYEL REÇİNE SENTEZİNDE BİR UYGULAMA**

**Erkan Sami KÖKTEN**

**Karabük Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Doç. Dr. Günay ÖZBAY**

**Kasım 2019, 137 sayfa**

Bu tez çalışmasında, piroliz sıvı ürün (biyoyağ) verimliliği yapay sinir ağları (YSA) yöntemiyle modellenmiştir. Modelleme sonucunda en yüksek biyoyağ verimliliği (%50,47) sarıçam biyokütle türünde, ortalama 1,22 mm biyokütle parçacık boyutunda, katalizörsüz, 500 °C piroliz sıcaklığında ve 60 dakika piroliz süresinde tahminlenmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen piroliz deneyinde biyoyağ verimliliği küçük bir farkla %52,19 olarak hesaplanmıştır. Aynı koşullar altında, piroliz sürecinde biyokütleyle ağırlıkça %10 oranında sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörleri kullanıldığında biyoyağ verimliliğinin sırasıyla %46,42 ve %45,17 olduğu tespit edilmiştir. Tahminleme sonucu belirlenen koşullarda, biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik vakum pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyoyağların kimyasal bileşimi FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi ve GC-MS (Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi) analizi ile

aydınlatılmıştır. Kimyasal karakterizasyon sonucu biyoyağların fenolik bileşiklerce zengin olduğu belirlenmiştir. Katalizörlü ve katalizörsüz vakum piroliz yöntemi ile elde edilen biyoyağlar, ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında petrol esaslı fenole ikame edilerek biyoyağ-fenol formaldehit (BFF) reçineleri sentezlenmiştir. Sentezlenen BFF reçineleri TGA (Termogravimetrik analiz) ve FT-IR analizleri ile karakterize edilerek yönlendirilmiş yonga levha (OSB) üretiminde kullanılmıştır. Üretilen OSB'ler yoğunluk, kalınlığına şişme, su alma ve boyutsal değişim gibi fiziksel testler ile çekme direnci, vida tutma gücü, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü gibi mekanik testlere tabi tutularak sentez reçinelerin performansları değerlendirilmiştir. Sonuçlar, oluşturulan YSA modelinin biyoyağ verimliliğini tahmin etmede başarılı olduğunu göstermiştir. GC-MS analizi sonuçlarına göre biyokütlenin pirolizinde sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörlerinin kullanımı biyoyağın içeriğindeki fenolik bileşiklerin verimini bağıl olarak arttırmıştır. Sentez reçineler ile üretilen OSB örneklerinin fiziksel özelliklerine ait bulgular, BFF reçinesi sentezinde %20 fenol ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının fiziksel özellikler üzerinde olumsuz bir etki oluşturmadığını göstermiştir. Mekanik özelliklere ait bulgular ise BFF reçinesi sentezinde katalitik biyoyağ kullanımının katalizörsüz biyoyağ kullanımına kıyasla daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, BFF reçinesi sentezinde %30 fenol ikame seviyesine kadar NaOH-katalitik biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Yapay sinir ağları, modelleme, katalitik piroliz, biyoyağ, OSB reçineleri, biyo-fenol.

**Bilim Kodu :** 1204.1.038

## **ABSTRACT**

**Ph. D. Thesis**

### **MODELING OF BIO-OIL YIELD BY ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS: AN APPLICATION IN THE SYNTHESIS OF INDUSTRIAL RESIN**

**Erkan Sami KÖKTEN**

**Karabük University**

**Institute of Graduate Programs**

**Department of Forestry Industry Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Günay ÖZBAY**

**November 2019, 137 pages**

In this thesis, the yield of pyrolysis liquid product (bio-oil) was modeled by using artificial neural networks (ANN) method. As a result of the modeling, the highest bio-oil yield (50,47%) was estimated in the conditions of scotch pine biomass type, the average particle size of 1,22 mm, uncatalyzed, pyrolysis temperature of 500 °C and pyrolysis time of 60 minutes. In the pyrolysis experiment carried out under these conditions, the bio-oil yield was calculated as 52,19% with a small difference. Under the same conditions, the bio-oil yield was found to be 46,42% and 45,17% with the use of sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) catalysts (10 wt%) in the pyrolysis process, respectively. Uncatalyzed and catalytic vacuum pyrolysis experiments of biomass were carried out under the determined conditions. Chemical compositions of bio-oils were characterized by FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) and GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometry)

analysis. Chemical characterization showed that the bio-oils were rich in phenolic compounds. The bio-oil-phenol formaldehyde (BPF) resins were synthesized using the bio-oils obtained from catalytic and uncatalyzed vacuum pyrolysis at 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, and 50 wt% phenol replacement levels. Synthesized BPF resins were characterized by TGA (Thermogravimetric analysis) and FT-IR analysis. Oriented Strand Board (OSB) samples were manufactured using modified resins. The performances of the synthesized resins used in the production of OSBs were evaluated by physical tests such as density, thickness swelling, water absorption, and dimensional change and mechanical tests such as tensile strength, screw withdrawal resistance, modulus of rupture and modulus of elasticity in bending. The results exhibited that the developed ANN model successfully predicted the yield of bio-oil. According to GC-MS analysis, the use of sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) catalysts in the pyrolysis of biomass increased the yield of phenolic compounds in bio-oil. Findings on the physical properties of OSB samples produced with synthesized resins showed that the use of bio-oil up to 20% phenol replacement level in the synthesis of BPF resin did not cause negative effects on physical properties. Findings on the mechanical properties proved that the use of catalytic bio-oil in the synthesis of BPF resin exhibited better performance than uncatalyzed bio-oil use. Additionally, the use of NaOH-catalytic bio-oil up to 30% phenol replacement level in the synthesis of BPF resin did not cause negative effects on the mechanical properties of samples.

**Key Word** : Artificial neural network, modeling, catalytic pyrolysis, bio-oil, OSB binders, bio-phenol.

**Science Code** : 1204.1.038



## TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanması, araştırılması ve yürütülmesinde engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Günay ÖZBAY'a, çalışma boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Nadir AYRILMIŞ'a, lisansüstü eğitimim süresince akademisyenliğe olan yaklaşımıyla bana örnek olan değerli hocam Prof. Dr. Ayhan ÖZÇİFÇİ'ye, görüş ve yönlendirmeleri ile tezime katkıda bulunan sayın Doç. Dr. Suat ALTUN ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Çağrı SEL'e, manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşim Selin'e ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez alıőması TÜBİTAK tarafından 1150453 numaralı proje ve 2211 Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvii
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	6
LİTERATÜR TARAMASI.....	6
2.1. SÜREÇ MODELLEMESİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR .....	6
2.2. BİYOKÜTLENİN TERMAL DÖNÜŞÜM ÜRÜNÜ REÇİNELER ÜZERİNE GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ÇALIŞMALAR .....	10
BÖLÜM 3 .....	13
GENEL BİLGİLER .....	13
3.1. YAPAY SİNİR AĞLARI.....	13
3.2. BİYOKÜTLE .....	15
3.2.1. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri .....	17
3.2.1.1. Biyokütlenin Biyokimyasal Dönüşümü .....	18
3.2.1.2. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü .....	19
3.3. PİROLİZ ISIL DÖNÜŞÜM SÜRECİ.....	21
3.3.1. Piroliz Yöntemleri .....	21
3.3.1.1. Yavaş Piroliz.....	22
3.3.1.2. Hızlı Piroliz.....	22

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.3.1.3. Flaş Piroliz .....	23
3.3.1.4. Katalitik Piroliz.....	23
3.3.2. Piroliz Ürünleri .....	24
3.3.2.1. Sıvı Ürün.....	25
3.3.2.2. Katı Ürün .....	26
3.3.2.3. Gaz Ürün.....	27
3.3.3. Piroliz Sürecini Etkileyen Faktörler .....	28
3.3.4. Odunun Pirolizi.....	31
3.4. FENOL FORMALDEHİT REÇİNESİ .....	32
3.5. YÖNLENDİRİLMİŞ YONGA LEVHA (OSB) .....	33
BÖLÜM 4 .....	36
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	36
4.1. YAPAY SİNİR AĞLARI MODEL OLUŞTURMA.....	36
4.2. BİYOKÜTLE KAYNAĞI .....	41
4.3. KİMYASALLAR.....	41
4.4. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ .....	42
4.5. BİYOYAĞLARIN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU .....	43
4.6. REÇİNELERİN KİMYASAL SENTEZİ .....	44
4.7. SENTEZ REÇİNELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ .....	45
4.8. SENTEZ REÇİNELERİN KİMYASAL VE TERMAL ANALİZLERİ .....	45
4.8.1. Reçinelerin FT-IR Analizleri.....	46
4.8.2. Reçinelerin TGA Analizleri.....	46
4.9. YÖNLENDİRİLMİŞ YONGA LEVHA ÜRETİMİ .....	46
4.10. LEVHALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ.....	49
4.11. LEVHALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ.....	52
4.12. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	54
BÖLÜM 5 .....	56
BULGULAR VE TARTIŞMA .....	56
5.1. PİROLİZ SIVI ÜRÜN VERİMLİLİĞİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ .....	56

## Sayfa

5.2. BİYOYAĞLARIN KİMYASAL ANALİZLERİNE İLİŞKİN BULGULAR	68
5.2.1. Biyoyağların GC-MS Analizine İlişkin Bulgular .....	68
5.2.2. Biyoyağların FT-IR Analizine İlişkin Bulgular.....	70
5.3. SENTEZ FENOL FORMALDEHİT REÇİNELERİNİN KİMYASAL VE TERMAL ANALİZLERİNE İLİŞKİN BULGULAR .....	70
5.3.1. Reçinelerin FT-IR Analizine İlişkin Bulgular .....	70
5.3.2. Reçinelerin TGA Analizine İlişkin Bulgular .....	72
5.4. SENTEZ FENOL FORMALDEHİT REÇİNELERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE İLİŞKİN BULGULAR.....	74
5.5. LEVHALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE İLİŞKİN BULGULAR.....	75
5.5.1. Yoğunluk .....	75
5.5.2. Kalınlığına Şişme Oranı .....	76
5.5.3. Su Alma Miktarı .....	79
5.5.4. Boyutsal Değişim .....	81
5.6. LEVHALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE İLİŞKİN BULGULAR ....	89
5.6.1. Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci.....	89
5.6.2. Vida Tutma Gücü .....	92
5.6.3. Eğilme Direnci.....	96
5.6.4. Eğilmede Elastikiyet Modülü .....	100
5.6.5. Yıpranma Testi Sonrası Levha Yüzeyine Dik Yönde Çekme Direnci .	104
BÖLÜM 6 .....	108
SONUÇLAR .....	108
KAYNAKLAR .....	113
ÖZGEÇMİŞ .....	137

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 3.1. Çok katmanlı ileri beslemeli bir yapay sinir ağı. ....	14
Şekil 3.2. Selüloz zincirinin şematik gösterimi. ....	16
Şekil 3.3. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün. ....	26
Şekil 3.4. OSB yüzey görüntüsü.....	34
Şekil 4.1. Biyoyağ verimliliği tahmininde yararlanılan ağ mimarisi. ....	39
Şekil 4.2. Vakum piroliz ünitesi. ....	43
Şekil 4.3. Reçine sentez reaktörü. ....	45
Şekil 4.4. OSB levhaların üretiminde kullanılan yongalar.....	46
Şekil 4.5. OSB yongalarının kurutulması.....	47
Şekil 5.1. YSA mimarilerine göre OKH değişimi.....	57
Şekil 5.2. Tahmin edilen değerler ile hedef değerler arasındaki ilişki. ....	58
Şekil 5.3. Hedef değerler ile tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması. ....	59
Şekil 5.4. Her bir girdi parametresinin biyoyağ verimliliği üzerine etkisi (%). ....	60
Şekil 5.5. YSA tahmin sonuçları. ....	64
Şekil 5.6. Piroliz sıcaklığının çeşitli biyokütlelerden üretilen biyoyağ verimine etkisi. ....	66
Şekil 5.7. Piroliz süresinin çeşitli biyokütlelerden üretilen biyoyağ verimine etkisi. ....	66
Şekil 5.8. Parça boyutunun çeşitli biyokütlelerden üretilen biyoyağ verimine etkisi. ....	67
Şekil 5.9. Biyoyağların FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 5.10. Reçinelerin FT-IR spektrumları. ....	71
Şekil 5.11. Reçinelerin termogramları.....	73

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1.	Literatür özeti: süreç modellenmesi üzerine çalışmaların karakteristikleri.....	8
Çizelge 2.2.	Literatür özeti: çalışmaların modelleme yaklaşımları. ....	9
Çizelge 3.1.	Transfer fonksiyonları. ....	14
Çizelge 3.2.	OSB sınıflarının fiziksel ve mekanik özellikleri. ....	35
Çizelge 4.1.	Yapay sinir ağı modellenmesinde yararlanılan literatür çalışmaları. ...	37
Çizelge 4.2.	YSA oluşturulmasında kullanılan MATLAB kodları. ....	40
Çizelge 4.3.	Biyokütle kaynağının fizikokimyasal karakteristikleri. ....	41
Çizelge 4.4.	Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	42
Çizelge 4.5.	OSB örneklerinin üretiminde kullanılan reçineler. ....	48
Çizelge 4.6.	Fiziksel özelliklerin belirlenmesinde uygulanan yöntemler, örnek boyutları ve sayıları. ....	49
Çizelge 4.7.	Mekanik özelliklerin belirlenmesinde uygulanan yöntemler, örnek boyutları ve sayıları. ....	52
Çizelge 5.1.	Biyoyağ verimliliği simülasyonunda kullanılan YSA model parametreleri.....	57
Çizelge 5.2.	Oluşturulan YSA modeli için performans değerleri.....	58
Çizelge 5.3.	Tahminleme sürecinde kullanılan parametre değerleri. ....	63
Çizelge 5.4.	DeneySEL sonuçlar ile YSA tahmin sonuçlarının karşılaştırılması. ....	65
Çizelge 5.5.	Biyoyağların GC-MS analizi sonuçları. ....	69
Çizelge 5.6.	Reçinelerin fiziksel özellikleri.....	74
Çizelge 5.7.	OSB örneklerinin hava kurusu yoğunluk değerleri.....	75
Çizelge 5.8.	OSB örneklerinin kalınlığına şişme oranları (24 saat). ....	76
Çizelge 5.9.	Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının kalınlık artışına (24 saat) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	77
Çizelge 5.10.	Reçine tipinin kalınlık artış oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.....	78
Çizelge 5.11.	Biyoyağ ikame oranının kalınlık artış oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	78
Çizelge 5.12.	OSB örneklerinin su alma oranları (24 saat). ....	79
Çizelge 5.13.	Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının su alma oranına etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	80

Çizelge 5.14. Reçine tipinin su alma oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	80
Çizelge 5.15. Biyoyağ ikame oranının su alma oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	81
Çizelge 5.16. Rutubet değişimi ile levhaların boyutlarında meydana gelen değişim. ....	82
Çizelge 5.17. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha uzunluk değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	83
Çizelge 5.18. Reçine tipinin bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha uzunluk değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	84
Çizelge 5.19. Biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha uzunluk değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	84
Çizelge 5.20. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha kalınlık değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.85	
Çizelge 5.21. Reçine tipinin bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	85
Çizelge 5.22. Biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	86
Çizelge 5.23. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha uzunluk değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	86
Çizelge 5.24. Biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha uzunluk değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	87
Çizelge 5.25. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha kalınlık değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	87
Çizelge 5.26. Reçine tipinin bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	88
Çizelge 5.27. Biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	88
Çizelge 5.28. OSB örneklerinin levha yüzeyine dik yönde çekme dirençleri. ....	89
Çizelge 5.29. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	90
Çizelge 5.30. Reçine tipinin levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	90
Çizelge 5.31. Biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	91
Çizelge 5.32. OSB örneklerinin vida tutma kabiliyetleri. ....	92

## Sayfa

Çizelge 5.33. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (yüzey) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	93
Çizelge 5.34. Reçine tipinin vida tutma gücüne (yüzey kesit) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	93
Çizelge 5.35. Biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (yüzey) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	94
Çizelge 5.36. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (kenar kesit) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	94
Çizelge 5.37. Reçine tipinin vida tutma gücüne (kenar kesit) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	95
Çizelge 5.38. Biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (kenar kesit) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	95
Çizelge 5.39. OSB örneklerinin eğilme dirençleri. ....	96
Çizelge 5.40. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (paralel yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	97
Çizelge 5.41. Reçine tipinin eğilme direncine (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	98
Çizelge 5.42. Biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	98
Çizelge 5.43. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (dik yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	99
Çizelge 5.44. Reçine tipinin eğilme direncine (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	99
Çizelge 5.45. Biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	100
Çizelge 5.46. OSB örneklerinin eğilmede elastikiyet modülü değerleri. ....	100
Çizelge 5.47. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (paralel yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	101
Çizelge 5.48. Reçine tipinin elastikiyet modülüne (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	102
Çizelge 5.49. Biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	102
Çizelge 5.50. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (dik yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	103
Çizelge 5.51. Reçine tipinin elastikiyet modülüne (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	103
Çizelge 5.52. Biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	104



**Sayfa**

Çizelge 5.53. OSB örneklerinin yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik yönde çekme dirençleri. ....	104
Çizelge 5.54. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları. ....	105
Çizelge 5.55. Reçine tipinin yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları. ....	106
Çizelge 5.56. Biyoyağ ikame oranının yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.....	106

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

$\text{Ca(OH)}_2$ : kalsiyum hidroksit

C : karbon

CO : karbonmonoksit

$\text{CO}_2$  : karbondioksit

$\text{CH}_4$  : metan

$\text{C}_2\text{H}_4$  : etilen

$\text{C}_2\text{H}_6$  : etan

$\text{H}_2$  : hidrojen

$\text{K}_2\text{CO}_3$  : potasyum karbonat

$\text{K}_3\text{PO}_4$  : tripotasyum fosfat

KOH : potasyum hidroksit

NaCl : sodyum klorür

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  : sodyum karbonat

NaOH : sodyum hidroksit

$\text{N}_2$  : nitrojen

O : oksijen

R : korelasyon katsayısı

## KISALTMALAR

ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans Analizi)
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
BFF	: Biyoyağ-Fenol Formaldehit
DIN	: Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DVM	: Destek Vektör Makineleri
EN	: European Norm (Avrupa Normu)
FF	: Fenol Formaldehit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GC-MS	: Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Gaz Kromotografisi-Kütle Spektrometrisi)
GN	: Guass-Newton
Lab. FF	: Laboratuvar Fenol Formaldehit
LHV	: Alt Isıl Değer
LM	: Levenberg-Marquardt
LVL	: Lamine Kaplama Ahşap
OKH	: Ortalama Karesel Hata
OMYH	: Ortalama Mutlak Yüzde Hata
OSB	: Oriented Strand Board (Yönlendirilmiş Yonga Levha)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TS	: Türk Standardı
TYM	: Tepki Yüzeyi Metodolojisi
YSA	: Yapay Sinir Ağları

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Yapay sinir ağları (YSA), insan beyni ve sinir sistemlerinden esinlenen, deneysel bilgi edinebilen, depolayabilen ve kullanabilen hücrenel sistemlerdir. YSA'lar, kendini adapte edebilen, kendi kendine organize olabilen ve gerçek zamanlı öğrenebilen işlemci elemanlardan (nöronlar) oluşan, doğrusal olmayan bilgi işleme sistemleri olarak tanımlanmaktadır [1,2]. YSA'lar, doğrusal olmayan, çok değişkenli ve karmaşık yapıdaki problemleri çözme yeteneğinden dolayı süreç modellemede yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4].

Biyolojik kökenli organik madde kütleleri olarak tanımlanan biyokütle, kolay bulunabilen karbon kaynaklarından birisidir. Yenilenebilir bir kaynak olması ve hazır halde bulunmasından dolayı biyokütleyle olan ilgi her geçen gün artmaktadır [5]. Biyokütle iyi bir fenol kaynağı olan lignin, fenol türevleri ve diğer aromatik bileşikler içerir [6]. Biyokütle üç ana tip ürüne (katı, sıvı ve gaz) dönüştürülerek elektrik üretiminde, ısıtmada, ulaşımda yakıt olarak ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilir. Rutubet miktarı, sabit karbon, uçucu maddeler, ısı değeri, kül miktarı, metal içeriği ve selüloz/lignin oranı gibi faktörler ise biyokütle seçimini etkileyen önemli etmenlerdir [7-9].

Biyokütlenin dönüşümünde termokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere iki temel süreç bulunmaktadır. Termokimyasal dönüşüm süreçleri; yanma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma olmak üzere dört ana başlık altında incelenmektedir. Bu süreçlerin tümünde biyokütlenin yüksek enerjili ve kullanışlı ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmaktadır [7,10]. Piroliz, biyokütleden biyo-fenolik bileşiklerin elde edilmesinde yararlanan bir süreç olarak tanımlanmaktadır [6]. Piroliz vakum, inert veya reaktif atmosfer altında gerçekleştirilebilir. Piroliz şartlarına bağlı olarak farklı miktarlarda, sıvı ürün (biyoyağ), katı ürün (char) ve gaz ürün elde edilmektedir [11].

Biyokütlenin pirolizi sonucu elde edilen biyoyağ miktarı; piroliz koşulları, biyokütle özellikleri, katalizör kullanımı ve piroliz yöntemi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmektedir [12,13]. Pütün vd. piroliz sıcaklığının yükseltilmesiyle sıvı ürün veriminin arttığını rapor etmişlerdir [14]. Gerçel, biyokütlenin pirolizini gerçekleştirdiği çalışmasında en yüksek biyoyağ verimlilik değerine 550 °C'de ve 50 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı akış hızında ulaşmıştır. Daha yüksek akış hızlarında (50-400 cm<sup>3</sup>/dk) verimlilik değerinin düştüğünü belirtmiştir [15]. Abnisa vd. çalışmalarında biyoyağ verimliliğinin, piroliz süresinin 60 dakikaya kadar artmasıyla arttığını, daha uzun sürelerde azaldığını rapor etmişlerdir [16]. Biyoyağ miktarını etkileyen çok değişkenli faktörler nedeniyle biyokütlenin pirolizi karmaşık bir süreçtir. Bu bağlamda, piroliz sıvı ürününün üretiminde geniş-ölçekli deneysel testlerin yüksek maliyeti ve bu testlerin neden olacağı zaman kaybı dolayısıyla piroliz sürecinin modellenmesi önem arz etmektedir.

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün, biyoyağ haricinde; pirolitik sıvı, piroliz yağı, biyo-ham-petrol, biyoyakıt, odun sıvısı ve odun yağı gibi isimlerle adlandırılmaktadır. Biyoyağlar genellikle koyu kahve renkli, akışkan ve belirgin bir is kokusuna sahiptir. Biyoyağları oluşturan bileşikler hidroksi aldehytler, hidroksi ketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşikler olarak ana kategorilerine ayrılmıştır [6]. Biyoyağların endüstride ısıtma, elektrik santralleri, kimyasalların ve reçinelerin üretimi, levoglukosan gibi susuz şeker üretimi, organik esaslı çöplerin biriket haline getirilmesi ve ahşap koruyucu gibi çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır. Ancak biyoyağın içeriğinde bulunan oksijenli bileşikler ve organik asitler ısı değeri düşürdüğü ve korozyona neden olduğu için biyoyağın geleneksel yakıtlar gibi kullanılmasını engellemektedir. Bu bağlamda, biyoyağların kalitesinin iyileştirilmesinde en etkili metotlardan birisi biyoyağın içeriğindeki oksijen miktarını azaltan bir katalizörün kullanılmasıdır [7,17,18]. Katalizörler, piroliz ortamında yarattıkları pH farklılıklarından dolayı sıvı ürünün kimyasal bileşiminde önemli değişimlere yol açmaktadır [19–23]. Katalizör olarak bazik tuzlar kullanıldığında daha düşük asitlik değerinden dolayı elde edilen sıvı ürünlerin özelliklerinde iyileşme sağlanmaktadır [24]. Ayrıca, bazik katalizörler biyoyağlardaki fenolik bileşiklerin verimini de arttırabilmektedir [25]. Katalitik piroliz yöntemi ile elde

edilen sıvı ürünler, biyoyakıt veya kimyasal madde olarak kullanılabilir [11,26–28].

Ahşap endüstrisinde yaygın olarak kullanılan fenol formaldehit (FF) reçineleri, bir katalizör varlığında fenol ve formaldehitin birlikte polimerizasyonu ile elde edilen reçinelerdir. Polimerizasyonda kullanılan katalizörün pH değerine bağlı olarak reçine, resol veya novalak reçinesi olarak sınıflandırılmaktadır. Alkali ortamda gerçekleştirilen polimerizasyonlarda resol tipi reçine üretilmektedir. Fenol formaldehit reçineleri, rutubet dayanımı ve yüksek yapışma direnci dolayısıyla kontrplak, yonga levha ve yönlendirilmiş yonga levha (OSB) gibi ahşap esaslı kompozit malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [29–34]. Ancak, hammaddesi fenolün %90'ından fazlası petrol türevi benzen ve propilenden, Cumene veya Hock prosesi ile üretilmektedir [35,36]. Bu da ham petrolden elde edilen fenolün maliyetinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Günümüzde, sürdürülebilirlik ve çevresel kaygılar nedeniyle fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmak için, petrol esaslı fenolün yenilenebilir kaynaklar ile ikamesine gereksinim duyulmaktadır. Son yıllarda, fenol formaldehit reçinesinin üretiminde kullanılan fenole kısmen alternatif olabilecek yenilenebilir kaynakların kullanımına yönelik pek çok araştırma gerçekleştirilmektedir. Bu kaynaklara lignin, tanen ve biyoyağ örnek olarak verilebilir [31,37–44]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyağ, fenol formaldehit reçinesi üretiminde kullanılan petrol esaslı fenole alternatif olabilecek bir kaynak olarak ön plana çıkmaktadır [6].

1978'de piyasaya sürülmesinden bu yana, ahşap esaslı kompozit malzeme olan OSB hızlı bir şekilde kabul görmüştür. OSB, Kuzey Amerika'nın birçok bölgesinde, yeni yapıların inşa edilmesinde kontrplakların yerini almaktadır. OSB paneller dayanıklılığı, sertliği, kalınlığı, bağlantı elemanı performansı ve boyanabilirliği bakımından diğer yapısal paneller ile eşdeğer niteliktedir [45]. Genellikle zemin, çatı ve mobilya gibi alanlarda kullanılan OSB düşük maliyeti, performans ve dayanıklılık bakımından iğne yapraklı ağaç odunundan üretilen kontrplak ile karşılaştırılabilir nitelikte olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir [46].

Bu tez çalışmasında, girdi-çıkıtı korelasyonlarını çözme kabiliyetinden dolayı, deneysel test sayısını azaltarak gereksiz zaman kaybını önlemek amacıyla, biyoyağ verimliliği YSA yönteminden yararlanılarak modellenmiştir. Ağın girdi katmanında biyokütle parametreleri olarak rutubet içeriği, kül miktarı, uçucu madde, sabit karbon, karbon, oksijen ve hidrojen içeriği ile biyokütle parçacık boyutu kullanılmıştır. Girdi katmanında kullanılan piroliz deney koşulları ise piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, katalizör türü ve katalizör oranıdır. YSA ile tahminleme sürecinde, biyoyağın %50 verimlilik değeri gerekli deney sayısını azaltması bakımından yeterli görülmüş ve bu değere ulaşılması durumunda tahminleme işlemine son verilmiştir. Katalizörsüz biyoyağ üretimi, YSA ile tahminlenen en yüksek verimlilikteki piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Aynı biyoyağ üretim koşullarında, piroliz sürecinde sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörleri kullanılarak katalitik biyoyağlar üretilmiştir. Elde edilen biyoyağların kimyasal bileşimi FT-IR (Fourier dönüşümlü kızılötesi) spektroskopisi ve GC-MS (Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi) analizi ile aydınlatılmıştır. Biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik pirolizlerinden elde edilen biyoyağların kimyasal hammadde olarak kullanımını araştırmak amacıyla biyoyağlar, ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında petrol esaslı fenole ikame edilerek biyoyağ-fenol formaldehit (BFF) reçineleri sentezlenmiştir. Sentezlenen BFF reçineleri TGA (Termogravimetrik analiz) ve FT-IR analizleri ile karakterize edilerek yapı endüstrisinde yaygın olarak tercih edilen OSB üretiminde kullanılmıştır. Üretilen OSB örneklerinin fiziksel özelliklerinden; yoğunluk, 24 saat kalınlığına şişme oranı, 24 saat su alma oranı ve rutubet değişimi ile boyutsal değişimi, mekanik özelliklerinden; eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, levha yüzeyine dik yönde çekme direnci, vida tutma gücü ve yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik yönde çekme direnci değerleri belirlenerek laboratuvar FF (lab. FF) reçineleri ile üretilen kontrol örnekleri ile kıyaslanmıştır.

Çalışma kapsamında; zaman alıcı ve maliyetli deneysel testler gerçekleştirmek yerine piroliz sıvı ürün verimliliğini YSA yöntemi ile tahmin etmek, yenilenebilir bir kaynak olan biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik pirolizi sonucu elde edilen biyoyağları fenol formaldehit reçinesini sentezinde petrol esaslı fenolün ikamesi olarak

kullanmak ve piroliz sürecinde bazik katalizörler (NaOH ve KOH) kullanarak biyoyağın içeriğindeki fenolik bileşiklerin verimini arttırmak hedeflenmiştir.

Çalışma, Bölüm 1 olan giriş kısmı ile birlikte toplam altı bölümden oluşmaktadır. Bölüm 2 olan literatür taraması kısmında süreç modellenmesi ve biyokütlenin termal dönüşüm ürünü reçineler üzerine gerçekleştirilmiş literatürdeki çalışmalar taranmıştır. Bölüm 3’de yapay sinir ağları, biyokütle, biyokütle dönüşüm süreçleri, piroliz ısıl dönüşüm süreci, piroliz ürünleri, piroliz sürecini etkileyen etmenler, fenol formaldehit reçinesi ve OSB ile ilgili genel bilgilere yer verilmiştir. Bölüm 4 olan deneysel çalışmalar kısmında, çalışma kapsamında yararlanılan tüm malzemeler ve yöntemler hakkında bilgiler verilmiştir. Bölüm 5 bulgular ve tartışma kısmında elde edilen tüm çıktılar, çizelge ve şekiller yardımı ile istatistiksel yöntemlerden yararlanılarak yorumlanmıştır. Bölüm 6 sonuçlar kısmında ise bulgular ve tartışma bölümünde ulaşılan sonuçlar hedefler ile ilişkilendirilerek avantajlı/dezavantajlı yönler belirtmeye çalışılmıştır.



## BÖLÜM 2

### LİTERATÜR TARAMASI

#### 2.1. SÜREÇ MODELLEMESİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, piroliz ve gazlaştırma gibi süreçleri modelleme üzerine literatürde son yıllarda yayınlanmış çalışmalar incelenmiştir. Bu tür araştırmaların temel amaçları; ürün (katı, sıvı veya gaz) veriminin artırılması veya tahmin edilmesi, girdi parametrelerinin etkilerinin belirlenmesi, ısı değer, hidrojen-zengin gaz, kinetik parametreler ve termal davranışlar gibi çıktıların tahmini olmak üzere değişiklik göstermektedir.

Geniş-ölçekli deneysel testlerin yüksek maliyeti ve bu testlerin oluşturduğu zaman kaybı nedeniyle üretim süreçlerinin modellenmesine gereksinim duyulmaktadır. Literatürde son yıllarda; YSA [47–49], destek vektör makineleri (DVM) [50,51], tepki yüzeyi metodolojisi (TYM) [52–54] ve regresyon analizi [55] yöntemleri kullanılarak süreç modellemesi üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir. YSA üretim süreçlerinin modellenmesinde, gerekli deney sayısını azaltması ve çok değişkenli-karmaşık süreçleri çözme başarısından dolayı yoğun ilgi görmektedir [3,4]. Puig-Arnavat vd. biyokütle gazlaştırma sürecini YSA yöntemi ile modellemişlerdir. Çalışma sonucunda, önerilen YSA modelinin süreç parametrelerini belirlemede başarılı olduğunu rapor etmişlerdir [56].

Süreç modellemesi ile ilgili çalışmalar genellikle hurda lastikler, atık plastik, tarımsal kalıntılar, odunsu ve hayvansal atıklar gibi çeşitli kalıntılardan elde edilen katı, sıvı, gaz ürün verimlilikleri ve ısı değer gibi çıktıları ele almaktadır. Bu kapsamda gerçekleştirilen çalışmaların karakteristikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çizelge 2.2’de ise ilgili çalışmaların modelleme yaklaşımları görülmektedir. Bu tür çalışmalarda hammadde olarak odunsu atıklar [51,57–60] ve tarımsal kalıntılar

[52,53,61,62] düşük piyasa değeri ve geçerliliğinden dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir [63,64].

YSA'da daha tutarlı sonuçlara ulaşmak için çıktı ile yakından ilgili değişkenler kullanılmalıdır. Merdun ve Sezgin daha homojen karakterdeki modellerin (bir veya birkaç biyokütle türü) ve model çıktısı ile ilişkili girdilerin daha iyi sonuçlar verebileceğini belirtmişlerdir [58]. Ayrıca modellemede, piroliz süreci biyokütle parametrelerinden hammadde kesin (ultimate) analizi ve biyokütle parçacık boyutu kullanılarak daha başarılı sonuçlara ulaşılabilir. Aydınli vd. daha güvenilir modeller oluşturmak için hammadde kesin analizinin yanı sıra parçacık boyutu ve muamele süresinin de girdi olarak ele alınabileceğini rapor etmişlerdir [61].

Piroliz ürünlerinin verimlilikleri ve bileşimleri piroliz koşulları, biyokütle özellikleri ve uygulanan piroliz yöntemine göre çeşitlilik göstermektedir. Piroliz ürünlerini etkileyen başlıca parametreler parça boyutu, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, hammadde türü ve katalizör ilavesi olarak sıralanabilir [65–67]. Piroliz sıvı ürününün kalitesini arttırmak için piroliz işleminde çeşitli katalizörler kullanılmaktadır [7,11,25,68]. Zhao ve Li katalizör (NaCl) ilavesinin biyoyağ üzerine etkisini değerlendirmişlerdir. Çalışma sonucunda, daha yüksek ısı değer ve daha düşük asitlik değerlerinden dolayı katalizör ilavesinin biyoyağın kalitesini iyileştirdiğini rapor etmişlerdir [24]. Gerçekleştirilen literatür taramasında, girdi parametresi olarak katalizör ilavesini göz önünde bulunduran yeterli sayıda süreç modelleme çalışmasına rastlanılamamıştır.

Bu çalışmanın ilk bölümünde, YSA ile yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği piroliz şartlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. YSA modeli oluşturulmasında, farklı biyokütle tiplerinin ve yöntemlerinin neden olduğu farklı karakteristiklerden dolayı, daha homojen özelliklere ulaşmak için yalnızca odunsu biyokütleden yavaş ve orta piroliz yöntemleri ile elde edilen sıvı ürün verimlilikleri dikkate alınmıştır. YSA modellemesinde çıktı olarak biyoyağ verimliliği elde edilirken, girdi parametresi olarak piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, katalizör türü ve oranı, parça boyutu, biyokütlenin kısmi (proximate) ve kesin analizleri değerlendirilmiştir.

Çizelge 2.1. Literatür özeti: süreç modellemesi üzerine çalışmaların karakteristikleri.

Kaynak <sup>a</sup>	Hammadde Kaynağı				Yöntem			Çıktı			
	Odunsu Atıklar	Tarımsal Kalıntılar	Hayvansal Atıklar	Diğer	Yavaş ve Orta Piroliz	Hızlı Piroliz	Diğer	Sıvı	Gaz	Katı	Diğer
[52]		√			...	...		√			
[53]		√			...	...		√		√	
[61]		√			...	...		√	√	√	
[50]			√		√					√	
[51]	√	√				√		√	√	√	√ <sup>b</sup>
[64]	√	√					√ <sup>c</sup>		√ <sup>d</sup>		
[47]	√	√	√				√ <sup>e</sup>		√ <sup>f</sup>		
[62]		√				√					√ <sup>g</sup>
[57]	√	√			...	...		√			
[48]		√					√ <sup>h</sup>	√	√	√	
[58]	√	√			√	√		√	√	√	
[55]		√					√ <sup>i</sup>				√ <sup>b</sup>
[54]	√			√ <sup>j</sup>	...	...		√			
[56]	√						√ <sup>c</sup>		√ <sup>d</sup>		
[59]	√				...	...			√ <sup>k</sup>		
[49]	√	√	√	√ <sup>l</sup>	...	√					√ <sup>m</sup>
[60]	√	√			√					√	
[3]				√ <sup>n</sup>	...	...					√ <sup>o</sup>
Bu çalışma	√				√			√			

a: “√” sembolü belirlenen karakteristiği temsil etmektedir. Üç nokta “...” piroliz yönteminin belirtilmediği anlamına gelmektedir  
b: Isıl değer  
c: Gazlaştırma  
d: Gaz bileşimi  
e: Parçalanma  
f: Biyogaz üretimi  
g: Hidrojen-zengin gaz

h: Flaş piroliz  
i: Kısmi ve kesin analiz  
j: Atık lastik ve geri dönüştürülmüş plastik  
k: Gaz ürünler  
l: Saf ve karışık bileşenler  
m: Kinetik parametreler  
n: Atıktan türetilmiş yakıt  
o: Sıcaklığa bağlı ağırlık kaybı

Çizelge 2.2. Literatür özeti: çalışmaların modelleme yaklaşımları.

Kaynak <sup>a</sup>	Yöntem				Girdiler/Parametreler													
	YSA	TYM	DVM	Diğer	Rutubet	Kül içeriği	Uçucu maddeler	Sabit karbon	Temel bileşikler <sup>b</sup>	Elementel kompozisyon	Parça boyutu	Katalizör türü	Katalizör oranı	İstma hızı	Sıcaklık	Süre	Denklik oranı	Diğer
[52]	√										√				√	√		√ <sup>c</sup>
[53]	√	√												√	√			
[61]	√				√	√	√	√	√						√			
[50]	√		√		√									√	√	√		√ <sup>d</sup>
[51]	√	√			√	√				√	√				√			√ <sup>e</sup>
[64]	√				√	√				√					√		√	
[47]	√														√	√		√ <sup>f</sup>
[62]	√											√	√		√			√ <sup>g</sup>
[57]				√ <sup>h</sup>	√	√	√	√	√									√ <sup>i</sup>
[48]	√										√				√			√ <sup>c</sup>
[58]	√				√	√	√ <sup>j</sup>	√	√					√	√			√ <sup>i</sup>
[55]				√ <sup>k</sup>	√	√	√	√	√									
[54]		√													√	√		√ <sup>l</sup>
[56]	√				√	√				√					√		√	√ <sup>m</sup>
[59]	√										√				√			√ <sup>n</sup>
[49]	√								√									
[60]				√ <sup>o</sup>	√				√									√ <sup>p</sup>
[3]	√													√	√			
Bu çalışma	√				√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√		

a: “√” sembolü belirlenen karakteristiği temsil etmektedir  
b: Temel bileşikler selüloz, hemiselüloz ve lignin içermektedir  
c: Sürükleyici gaz akış hızı  
d: Numune kütlesi  
e: Akışkanlaşma  
f: Hammadde bileşimi  
g: Hammadde türü  
h: Hammadde karakteristiğine dayanarak piroliz çıktısını tahminleme üzerine bir yaklaşım

i: Isıl değer  
j: Uçucu organik karbon  
k: Çoklu regresyon analizi  
l: İlk basınç  
m: Buhar-biyokütle oranı  
n: Boşluk hızı  
o: Girdilere dayalı bir tahminleme modeli  
p: Ekstraktifler

## 2.2. BİYOKÜTLENİN TERMAL DÖNÜŞÜM ÜRÜNÜ REÇİNELER ÜZERİNE GERÇEKLEŞTİRİLMİŞ ÇALIŞMALAR

Çalışmanın bu kısmında, biyokütlenin termal dönüşüm ürünleri ile bu ürünlerden elde edilen reçineler üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmaların temel amaçları; maliyetleri halihazırda kullanılan ticari reçinelere göre daha uygun reçine üretimi, fosil yakıtlara olan talebi azaltmak, imalat endüstrisi için daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir reçine geliştirmek, geleneksel sentez reçinelere göre kalitesi aynı veya geliştirilmiş reçine elde etmek olarak sıralanabilir. Çevre bilincinin artmasıyla biyo-plastik, reçine ve köpük gibi polimerlerin elde edilmesinde; çeşitli odun türleri [69,70], ağaç kabukları [71,72], pirinç kabuğu [73], lignin [74,75], mısır atıkları [76,77], tanin [78], nişasta [31], selüloz [79] ve bambu [80] gibi kaynakların kullanımı artmaktadır. Biyokütlenin termal dönüşüm yöntemlerinden olan piroliz [44,81,82] ve sıvılaştırma [83–85] süreçleri, diğer termokimyasal dönüşüm teknolojilerine kıyasla, daha verimli dönüşüm sağlamalarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyokütlenin termal dönüşüm ürünü reçinelerin sentezinde fenolik fraksiyonu elde etmek amacıyla biyoyağlar ayrıştırılabilmektedir. Ayrıca, daha ekonomik bir yaklaşım olarak, biyoyağların fenol formaldehit reçinesi üretiminde doğrudan, herhangi bir ayırma işlemi gerekmeksizin, fenolün ikamesi olarak kullanımı da mümkün olmaktadır [6]. Biyokütlenin termal dönüşüm ürünü ile elde edilen reçineler başlıca kontrplak [86,87], yonga levha [88,89] ve OSB [90] gibi ahşap panellerin üretiminde uygulanmaktadır. Yapışma performansı sentez reçinelerin biyoyağ/fenol ikame seviyesine ve biyokütle türüne göre değişiklik göstermektedir. Chaouch vd. titrek kavak (*Populus tremuloids*) ve beyaz ladin (*Picea glauca*) odunlarının pirolizinden elde ettikleri biyoyağların fenol formaldehit reçinesi sentezinde kullanımını araştırmışlardır. Resol reçinesi sentezinde fenolü ağırlıkça %25, %50 ve %75 oranlarında biyoyağ ile herhangi bir ayırma işlemi gerçekleştirilmeden ikame etmişlerdir. Biyo-fenol formaldehit reçinesi sentezinde reaksiyon koşulları; 1,3/1,0 formaldehit/fenol oranı ve bir saat reaksiyon süresi olarak ayarlanmıştır. Çalışma sonucunda, biyoyağın %50 ikame seviyesine kadar saf fenol formaldehit ile benzer özellikler gösterdiğini rapor etmişlerdir [69]. Cui vd. melez odunu (*Larix gmelinii*)

talaşının pirolizi ile ürettikleri biyoyağı, BFF reçinesi sentezinde fenolle ağırlıkça %10-40 oranlarında ikame etmişlerdir. Sonuç olarak, en yüksek eğilme direnci değeri %20 oranında biyoyağ içeren reçinede belirlenmiştir. Daha yüksek ikame seviyelerinde ise eğilme direncinin düştüğü tespit edilmiştir [91]. Yu vd. melez odununun (*Larix gmelinii*) pirolizinden ürettikleri biyoyağı, fenolik reçine sentezinde ağırlıkça %10-30 seviyelerinde fenole ikame olarak kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, biyoyağın %20 ikame seviyesine kadar basınç direncini arttırdığı bildirilmiştir [92]. Yi vd. kavak, melez ve bambu odunu piroliz ürünlerini (biyoyağ), BFF reçinesi sentezinde fenolle %30 oranında ikame etmişlerdir. Çalışma sonucunda, sentez BFF reçinelerinden üretilen kontplakların yapışma performansları arasında melez-BFF>kavak-BFF>bambu-BFF ilişkisi olduğu rapor edilmiştir [93]. Ayrıca biyoyağ ikamesinin formaldehit emisyonunu azalttığı konuyla ilgili daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir [71,81]. Yu vd. fenol formaldehit reçinesi sentezinde, fenole ikame olarak kullandıkları biyoyağın formaldehit emisyonunu azalttığını tespit etmişlerdir. Bunun; fazla formaldehit ile biyoyağın içeriğindeki hidroksil veya karboksil grupları içeren maddeler arasındaki reaksiyonlardan kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir [86].

Biyokütlenin katalizörsüz pirolizinden elde edilen biyoyağlar kararsız ve ısı değeri düşük olmaktadır [94]. Bu, biyoyağdaki oksijenli organik bileşiklerden kaynaklanmaktadır ve piroliz sürecinde katalizör kullanımı ile oksijenli bileşiklerin önemli kısmının giderilmesi için bir mekanizma oluşturulabilmektedir [95]. Yathavan ve Agblevor biyokütlenin katalitik pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmalarında HZSM-5 ve boksit üretimi Bayer prosesi atığı olan kırmızı çamurun piroliz ürünleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlar kırmızı çamurun, oksijenli bileşikleri engelleme yeteneğinin HZSM-5 katalizörüne göre daha avantajlı olduğunu göstermiştir. Çalışmada, endüstriyel bir atık olan kırmızı çamurun biyoyağ üretiminde katalizör olarak kullanılabilmesi rapor edilmiştir [96]. Piroliz sürecinde katalizör kullanımı ile biyoyağın kalitesi iyileştirilebilmektedir [24,25]. Katalizör olarak bazik katalizörlerin kullanımı, oksijenli ve asidik bileşenleri azaltmanın yanı sıra biyoyağdaki fenolik bileşiklerin verimini de arttırabilmektedir. Bu da daha kaliteli yakıt ve kimyasalların elde edilmesine olanak sağlamaktadır [97–100]. Özbay kızılçam odun talaşının (*Pinus brutia* Ten.) katalizörsüz ve katalitik

pirolizini gerçekleştirdiği çalışmasında, katalizör olarak KOH kullanımının biyoyağın içeriğindeki fenolik bileşiklerin miktarını arttırdığını ve asidik bileşenleri azalttığını rapor etmiştir [25].

## BÖLÜM 3

### GENEL BİLGİLER

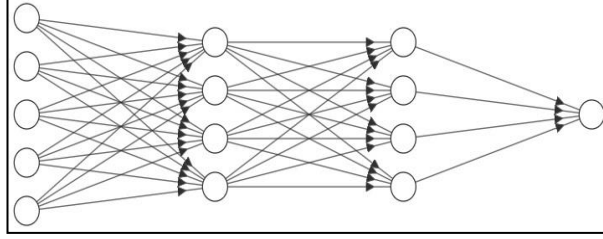
#### 3.1. YAPAY SİNİR AĞLARI

Yapay sinir sistemleri veya sinir ağıları, deneysel bilgi edinebilen, depolayabilen ve kullanabilen hücresel sistemlerdir [2]. YSA'lar, insan beyni ve sinir sistemlerinin bilgileri işleme ve saklama yeteneğinden esinlenmektedir. YSA'lar, kendini adapte edebilen, kendi kendine organize olabilen ve gerçek zamanlı öğrenebilen işlemci elemanlardan (nöronlar) oluşan, doğrusal olmayan bilgi işleme sistemleri olarak tanımlanmaktadır [1]. Genel olarak, sinir ağıları, birbirine bağlı ve verilen bir sorunu çözmek için birlikte çalışan nöronlardan oluşur. Ding vd. sinir ağındaki her bir nöronun genellikle çoklu giriş ve tek çıkışı olan bir transfer işlevi olduğunu belirtmişlerdir [101]. Nöron sayısı, ağırlık değerleri ve her bir katmanın transfer fonksiyonu, ağıın davranışını tanımlamaktadır. Deneysel verileri kullanarak YSA'lar, genellemeler elde etmek ve verilen girişler ile çıkışlar arasında doğrusal olmayan karmaşık ilişkileri çözmek amacıyla eğitilebilirler. Günümüzde YSA'lar tıp, mühendislik, ekonomi, matematik, meteoroloji gibi birçok alanda başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [102]. YSA'lar sınıflandırma, tahmin, optimizasyon ve otomatik kontrol gibi birçok mühendislik problemlerinde kullanılabilir [103].

Sinir ağıları, bağlantı ağırlıklarını değiştirerek öğrenir veya eğitir. Öğrenme süreci denetimli öğrenme, denetimsiz öğrenme ve takviyeli öğrenme olmak üzere üç temel yoldan gerçekleştirilebilir [101]. Bir ileri beslemeli sinir ağında, ağ mimarisi, aynı katmanlardaki nöronlar birbirine bağlı olmayacak şekilde, her biri önceki ve sonraki katmanın nöronlarıyla bağlantılı nöronlardan oluşmaktadır (Şekil 3.1). İleri beslemeli bir yapay sinir ağında geri besleme bulunmamakla birlikte, bilgi akışı giriş katmanından, ara katmanlara daha sonra da çıkış katmanından işlenerek geçiş yapmaktadır. Geri beslemeli yapay sinir ağlarında isminden de anlaşılacağı üzere bir



tür geri besleme söz konusudur. Bu ağ türünde bir sinirin çıkışı diğer her bir sinirin girişine bağlıdır [104].



Şekil 3.1. Çok katmanlı ileri beslemeli bir yapay sinir ağı.

Genel bir yapay sinir ağı yapısı bir giriş katmanı, gizli katmanlar ve bir çıkış katmanından oluşmaktadır [105]. Tipik uygulamalar için yeterli sayıda nöron içeren bir gizli katman genellikle ideal olsa da, karmaşık problemler için birden fazla gizli katman kullanılabilir [106]. Sinir ağında her bir katman bir veya daha fazla girdiden veri alan ve bir çıktıyı hesaplayan nöronlardan oluşmaktadır. Nöronlar, eğitim süresince değerleri tekrarlı olarak değişen ağırlıklar ile birbirine bağlıdır. Çıktı, transfer fonksiyonu kullanılarak hesaplanmaktadır. Çizelge 3.1’de yaygın olarak kullanılan transfer fonksiyonları, Eşitlik 3.1’de ise matematiksel gösterimi verilmiştir.

$$f(z) = f\left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + b\right) \quad (3.1)$$

Buna göre;  $n$  giriş sayısını,  $w_i$  ağırlık değerini,  $x_i$  giriş değerini ve  $b$  eşik değerini göstermektedir.

Çizelge 3.1. Transfer fonksiyonları.

Transfer Fonksiyonu	Eşitlik
Doğrusal ( <i>purelin</i> )	$f(z) = z$
Tanjant Sigmoid ( <i>tansig</i> )	$f(z) = \frac{(e^z - e^{-z})}{(e^z + e^{-z})}$
Logaritmik Sigmoid ( <i>logsig</i> )	$f(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}}$

Bir ileri beslemeli yapay sinir ağı için eğitim başladığında, tüm nöronlar arasındaki bağlantılara rastgele değerler atanır. Girdiler daha sonra ağıdan geçirilir ve bir çıktı değeri hesaplanır. Denetimli öğrenme durumunda bu çıktı hedef çıktı ile karşılaştırılır ve hata hesaplanır. Bağlantı ağırlıklarının değiştirilerek hatayı en aza indirmek için geri yayılım öğrenme algoritması kullanılır. Temel olarak, algoritma her ağırlığın değiştirilmesinin son hata üzerindeki etkisini hesaplar. Hata istenen minimum seviyeye ulaşana kadar eğitim devam eder. Giriş katmanından çıkış katmanına ve geri yayılım yoluyla yeniden giriş katmanına kadar her bilgi geçişine bir epoch adı verilir [106].

Levenberg-Marquardt (LM) [107,108], avantajları ve sınırlamaları bulunan gradyan iniş (gradient descent) ve Gauss-Newton (GN) algoritmalarının dengesi niteliğinde bir algoritmadır. Kermani vd. GN algoritmasının özellikleri nedeniyle ancak başlangıç ağırlıklarının iyi seçilmiş olması durumunda hızlı bir yakınsama yapabileceğini belirtmişlerdir [109]. Bu, GN algoritmasını birçok uygulama için pratik olmadığını göstermektedir. Diğer yandan, gradyan iniş algoritmasının performansı, seçilen başlangıç ağırlık değerlerine daha az bağlıdır. Ancak, hatanın doğrusal olarak en aza indirgenmesinden dolayı işlem daha yavaş gerçekleşmektedir. LM algoritması ise gerçek hayat problemleri için iyi performans gösteren hibrit bir algoritma gibi çalışmaktadır. Eşitlik 3.2 LM algoritmasının ağırlık güncelleme kuralını göstermektedir.

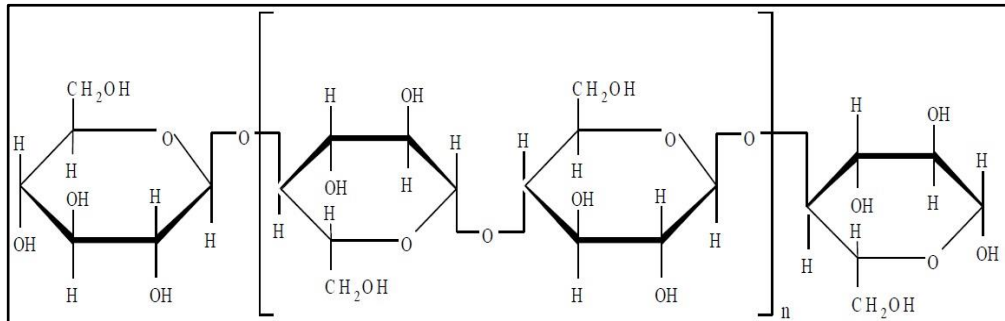
$$\Delta w = -[J^T(w).J(w) + \lambda I]^{-1} . J^T(w)e(w) \quad (3.2)$$

Buna göre;  $\Delta w$  algoritma tarafından önerilen ağırlık değişimini,  $J(w)$  jacobian matrisini,  $e(w)$  hata vektörünü ve  $\lambda$  ise algoritmanın gradyan iniş mi yoksa GN algoritması gibi mi davranacağını göstermektedir.

### 3.2. BİYOKÜTLE

“Biyokütle” orman ve deniz ürünleri, bitkiler ve tarımsal atıklar gibi bazı organik atıklar dahil olmak üzere, tüm canlı organik maddeler için kullanılan genel bir

terimdir [110,111]. Biyokütle talaş, pelet, ağaç kabuğu ve dal parçacıkları gibi odun esaslı biyoküteller, saman gibi otsu biyoküteller, meyve kabukları ve budama artıkları gibi tarımsal atıklar örnek olarak gösterilebilir. Bu tür biyoküteller büyük ölçüde organik bileşiklerden oluşmaktadır. Aynı zamanda biyokütle, su (nem), inorganik maddeler (kül) ve hasat tekniğine bağlı olarak toprak gibi yabancı maddeleri de içerebilmektedir. Lignoselülozik biyoküteller esas olarak lignin, selüloz ve hemiselülozların yanında reçineler gibi az miktarlarda ekstraktiflerden oluşmaktadır [112,113]. Türlerine bağlı olarak, odundaki selüloz içeriği ağırlıkça %40 ila %50 arasında değişebilmektedir [114]. Selüloz molekülü, 1,4- $\beta$ -glikozidik bağlarla birleşmiş glukoz anhidrit birimlerinden oluşmaktadır [115]. Doğal bir polimer olan selüloz doğrusal bir yapıdadır (Şekil 3.2). Selüloz molekülleri elementer fibrillerde düzenli ve düzensiz bölümler oluşturmaktadır. Düzenli bölümlere kristal, düzensiz bölümlere ise amorf adı verilmektedir. Selüloz zinciri bu düzenli ve düzensiz bölümlerden geçerek kovalent bağlarla yapı oluşumunu sağlamaktadır [20]. Bu polimerin yoğun kristalli yapısı, yakıt ve kimyasallar için hammadde olarak kullanımını kısıtlamaktadır [116].



Şekil 3.2. Selüloz zincirinin şematik gösterimi [117].

Hemiselülozlar, farklı monosakkarit birimleri ve birçok sakkarit olmayan bileşen içeren bir grup karmaşık ve dallanmış polisakkaritlerdir. Hemiselülozlar hücre duvarı boyunca yer alırlar ve odunsu biyokütlenin yaklaşık %30'unu oluşturabilirler. Kompleks yapıları ile hemiselülozlar düzensiz yapıda olan polimerlerdir. Bundan dolayı su ile şişebilirler ve suda kısmen çözünebilirler. Bu düzensiz yapı hemiselülozların reaksiyonlarını, hidrolizlerini ve biyokütleden ekstraksiyonunu kolaylaştırmaktadır [118]. İğne yapraklı ağaçlarda başlıca glukomannan (hekzoslar) bulunurken, yapraklı ağaçlarda esas olarak ksilan (pentoz) bulunmaktadır [119].

Ksilanlar gibi hemiselülozlar yakıt ve kimyasal üretiminde, hayvansal gıda katkısında, paketleme ve kaplama gibi yüksek değerli kâğıt ürünlerinde potansiyel kullanımından dolayı ilgi görmektedir [120].

Lignin, esasen fenilpropan birimlerinden oluşan, üç boyutlu ve karmaşık bir yapıya sahip polimerdir. Lignin genel yapısını koniferil, sinapil ve p-kumaril alkoller oluşturmaktadır [121]. İğne yapraklı ağaç ligninlerinde, yapısında daha fazla karbon-karbon bağı ihtiva eden koniferil alkol hakimdir. Yapraklı ağaç ligninlerinde ise daha az karbon-karbon bağı ihtiva eden koniferil ve sinapil karışımı monolignoller bulunmaktadır. Bu karbon-karbon bağları, kâğıt hamuru ve biyoyakıt ön işlem süreçlerinde, çeşitli odun türlerinin reaktivitesindeki birçok farklılığın sebebi olmaktadır. Lignin, en dayanıklı biyopolimerlerden birisidir. İğne yapraklı ağaçlardaki lignin içeriği (ortalama %30) genel olarak yapraklı ağaçlara (ortalama %25) göre daha fazladır [115].

Biyokütle, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek yakıt olarak veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilir [122]. Lignoselülozik biyokütle, bol miktarda ve kolay bulunabilen karbon kaynaklarından birisidir. Tarımsal ürünler/atıklar ve orman kaynakları/atıkları dahil olmak üzere, dünya çapında her yıl yaklaşık 200 x 10<sup>9</sup> ton biyokütle kaynağı oluşturulduğu tahmin edilmektedir [123,124]. Günümüzde, bu kaynakların sadece %3'lük bölümü kâğıt hamuru ve kâğıt üretimi gibi süreçlerde değerlendirilmektedir [125]. Bu nedenle, sıvı yakıt ve kimyasallar gibi yüksek değerli ürünlerin üretiminde kullanılacak bol miktarda biyokütle kaynağı bulunmaktadır. Azalan ham petrol arzı ve artan çevresel kaygılar nedeniyle yenilenebilir bir kaynak olan biyokütlenin petrole alternatif olarak kullanımı önem arz etmektedir.

### **3.2.1. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri**

Atık biyokütleyi kullanışlı ürünlere dönüştürmek amacıyla biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm süreçleri olmak üzere iki temel dönüşüm süreci bulunmaktadır [126].

### 3.2.1.1. Biyokütlenin Biyokimyasal Dönüşümü

Biyokütlenin biyokimyasal dönüşümünde, biyokütle bileşenleri bakteriler veya enzimler tarafından parçalanmaktadır. Termokimyasal dönüşüm ile kıyaslandığında, biyokimyasal dönüşüm yöntemleri daha uzun zaman gerektirmektedir [127]. Biyokimyasal dönüşümde biyokütlenin biyo-etanole dönüşümü; selüloz ve hemiselülozların reaktivitesini arttırmak amacıyla gerçekleştirilen biyokütlenin ön işlemi, polisakkaritlerin monomerik şekerler halinde hidrolizi, şekerlerin etanole fermantasyonu veya mikrobiyal dönüşümü ve saflaştırma olmak üzere dört adımda gerçekleştirilmektedir [128]. Lignoselülozun doğal reaktivitesinin düşük olması nedeniyle, karbonhidratları enzimlere daha duyarlı hale getirebilmek için hidroliz safhasından önce ön işlem aşaması gerekmektedir. Bu şekilde, enzimatik dönüşüm oranları arttırılarak daha yüksek etanol verimleri elde edilebilmektedir [129,130].

Ön işlemler genellikle kimyasal, biyolojik, fiziksel ve fizikokimyasal ön işlemler olarak gruplandırılmaktadır [131]. Kimyasal ön işlemlerde lignoselülozun reaktivitesini arttırmak amacıyla asitler, bazlar, organik çözücüler veya iyonik sıvılar kullanılmaktadır. Genel olarak kimyasal ön işlemlerin biyokütle üzerinde şişme, iç yüzey alanını arttırma, selülozun polimerizasyon derecesini ve kristalliğini azaltma ve lignin ile karbonhidrat fraksiyonları arasındaki bağlantıları ayrıştırma etkileri bulunmaktadır. Karbonhidratların hidroliz derecesi ön işlemin türü ve şiddetine bağlı olarak değişmektedir [129]. Biyolojik ön işlem, mantarların selüloz, hemiselüloz veya lignini bozabilecek enzimler üretme potansiyeline bağlıdır. Bu yöntem uzun zaman gerektirmesi, çevresel koşulların kontrolü ve biyokütlenin bir kısmının organizmalar tarafından tüketilmesi nedeniyle endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmamaktadır [118]. Fiziksel ön işlemler, partikül büyüklüğünü küçültme yoluyla gerçekleştirilmektedir [132]. Kaba ebat küçültme, ezme, ufalama ve öğütme gibi yöntemler yüzey alanını arttırmanın yanı sıra polimerizasyon ve kristallik derecesinin azalmasını sağlamaktadır. Fiziksel ön işlemler, tek başına kullanıldığı zaman yüksek enerji gerekliliğinden dolayı ekonomik olmayabilir. Bununla birlikte, fiziksel ön işlemler bir kimyasal işlemden önce veya sonra uygulandığında, enerji talebi önemli ölçüde azaltılabilmektedir [133]. Fizikokimyasal ön işlemler biyokütlenin buhar veya sıcak suyla yüksek sıcaklıklara ve basınçlara çıkarılması

yoluyla gerçekleştirilmektedir. Genel olarak bu yöntemler hemiselülozların çözünmesini veya hidrolizini etkilemektedir. Ayrıca, enzimatik çözünebilirliği arttırarak biyokütlenin yapısının bozulmasını sağlamaktadır [134].

### **3.2.1.2. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü**

Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin kimyasını bozmak veya modifiye etmek amacıyla, genellikle oksijensiz ortamda, katalizörlü ya da katalizörsüz olarak biyokütleye ısı uygulanmasıyla meydana gelmektedir. Bu tür süreçlerin amaçları, yakıt veya kimyasal üretiminde kullanılacak yağ, katran, gaz veya katı ürün gibi çıktılar üretmektir [135]. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde yararlanılan dört temel süreç yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her süreç farklı prensipleri içermektedir. Bu nedenle her bir süreçten farklı karakteristikte ürünler elde edilmektedir. Örneğin, yanma süreci, yakıtın tamamının termal enerjiye dönüşümünde kullanılırken, gazlaştırma ve piroliz süreçlerinde, kimyasal enerjinin bir kısmı ürünlere aktarılmaktadır. Ayrıca, gazlaştırma sürecinde hedef ürün gaz halindeki yakıtlar olurken, piroliz sürecinde katı ve sıvı yakıtlar tercih edilmektedir [136].

#### **Yanma**

Yanma, kurutma ve piroliz işlemleri ile birkaç ekzotermik reaksiyonu içeren karmaşık bir süreçtir. Yanma sürecinde, depolanan enerjiyi ısıya, mekanik güce veya elektriğe dönüştürmek amacıyla biyokütle, hava ortamında yakılmaktadır [7]. Pişirme amacı dışında biyokütle, evlerde genellikle odun veya odun peleti olarak şömineler, sobalar ve kazanlar aracılığıyla ısıtma amacıyla kullanılmaktadır.

Katı yakıtların yanma koşullarını laboratuvar ortamında belirlemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemlerinden yararlanılmaktadır. Katı yakıtları yakmak amacıyla kullanılan üç temel yanma teknolojisi bulunmaktadır. Bunlar; sabit yataklı yakma, akışkan yataklı yakma ve pulverize yakıt yakma teknolojileridir [137].

## **Sıvılaştırma**

Biyokütlenin doğrudan sıvılaştırma yöntemi ile dönüşümünde, biyokütle ve ürünler işlem boyunca sıvı fazda kalırlar. Bu nedenle, sıvılaştırma yöntemi yüksek basınç veya organik çözeltili varlığında atmosferik basınç gerektirmektedir [138]. Bu işlem 200-400 °C gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma yönteminde, yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin daha küçük ürünlere ayrışmasını hızlandırmak amacıyla katalizörler kullanılmaktadır. Sıvılaştırma sürecinde polihidrik alkoller, fenol, etilen karbonat, dioksan, etanol ve aseton gibi farklı organik çözücüler kullanılmaktadır [138–142].

## **Gazlaştırma**

Gazlaştırma, gaz ürünleri elde etmek amacıyla biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (>800 °C) dönüşümü işlemidir [143]. Elde edilen gazlar; karbon monoksit, karbondioksit, nem, hidrojen ve metan ile birlikte az miktarda hidrokarbon karışımıdır. Gazlaştırma işleminde gaz ürünlerinin yanı sıra sıvı (katran ve yağ gibi) ve katı (kömür ve kül gibi) ürünler de elde edilmektedir. Gazlaştırma işlemleri, birincil ürün olarak yakıt (gaz) elde etmek amacıyla tasarlanmıştır. Elde edilen gaz karışımı içten yanmalı motorlarda veya yakıt hücrelerinde kullanılabilir bir yakıt türüdür. Ayrıca bu süreç, metanol, etanol ve diğer sıvı yakıt ve kimyasalları üretmek amacıyla da kullanılabilir. Gazlaştırma sürecinde ürün bileşimi gazlaştırma işlemine, gazlaştırma maddesine ve hammadde bileşimine bağlıdır [144]. Gazlaştırmanın bir endotermik reaksiyon olması nedeniyle ısı sisteme dış kaynaklar tarafından sağlanmalıdır. Isı reaksiyona; reaktörün yanal alanı boyunca, yatak malzemesinin kendisi tarafından veya sıcak gaz akışı vasıtasıyla verilebilir. Buna göre gazlaştırma işlemi; sabit yataklı gazlaştırma, akışkan yataklı gazlaştırma ve sürüklemeli akış reaktörü olmak üzere üç kategoride sınıflandırılabilir [145].

## **Piroliz**

Biyokütlenin mevcut termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden piroliz; nispeten basit konfigürasyonu ve biyokütleden yüksek değerli ürünler üretme potansiyeli

nedeniyle yoğun ilgi görmektedir [7]. Bir başka termokimyasal dönüşüm süreci olan piroliz, lignoselülozik yapıların hava veya oksijensiz ortamda, orta derece sıcaklıkta termal depolimerizasyonu olarak tanımlanabilir. Piroliz sürecinin temel ürünleri arasında; su, katı (char), gazlar ve biyoyağ yer almaktadır [146,147].

### **3.3. PİROLİZ ISIL DÖNÜŞÜM SÜRECİ**

Biyokütlenin oksijensiz ortamda termal bozulması ile gerçekleşen piroliz işleminden temel olarak katı ürün, sıvı ürün ve gaz ürün elde edilmektedir [148]. Piroliz ürünlerinin oranları ve bileşimleri uygulanan piroliz koşullarına göre değişiklik göstermektedir [66]. Piroliz sürecinde, uçucu olmayan kısım katı olarak toplanırken, uçucu kısım serbest kalmaktadır. Gaz halindeki uçucu maddelerin bir kısmı piroliz yağı, biyo-ham petrol, biyo-yakıt yağı, odun sıvısı, odun yağı, pirolignik asit gibi eş anlamlıları bulunan ve biyoyağ olarak adlandırılan siyah bir sıvı olarak yoğunlaşmaktadır [149]. Piroliz sonucu elde edilen biyoyağlar, katalizör kullanımıyla değerli ürünlere (yakıtlar, gıda tatlandırıcıları, gübreler, reçineler ve çeşitli kimyasallar gibi) dönüştürülebilmektedir [95].

Kömür üretiminde, daha önceleri piroliz işleminden yararlanılmıştır [150–152]. En yüksek katı ürün verimliliği, nispeten düşük reaksiyon sıcaklığı ve yüksek piroliz süresinde, %35 düzeylerinde elde edilmektedir. Ancak son yıllarda, biyokütleden pirolitik sıvı (biyoyağ) üretiminde daha fazla gelişme kaydedilmiştir. Piroliz şartlarına bağlı olarak sıvı ürün verimliliği ağırlıkça %80 düzeylerine kadar ulaşabilmektedir [150].

#### **3.3.1. Piroliz Yöntemleri**

Piroliz sırasında, sistem farklı ısıtma hızlarında ısıtılabilir. Biyokütle pirolizi genellikle, 350-550 °C'de başlar ve 700 °C'ye kadar çıkar. En yaygın çalışma sıcaklığı ise 500-550 °C'dir. Piroliz sonucunda, değerli yağlar, gazlar ve katı ürünler elde edilebilmektedir. Piroliz yöntemleri piroliz süreleri, sıcaklıkları ve ısıtma hızları bakımından farklılık göstermektedir. Bu da gaz, katı ve sıvı ürünlerin miktarlarını büyük ölçüde etkilemektedir [153]. Buna göre piroliz işlemi yavaş piroliz, hızlı



piroliz, flaş piroliz ve katalitik piroliz olmak üzere dört ana başlık altında incelenebilmektedir [7].

### 3.3.1.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında binlerce yıldır uygulanmakta olan piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz sürecinde, yüksek oranda katı ürün elde edilmektedir. Isıtma hızı genellikle 20-100 °C/dk aralığında değişmektedir [154,155]. Bu piroliz süreci ile ilgili önemli miktarda çalışma gerçekleştirilmiştir. Pütün vd. *Euphorbia rigida*, ayçiçeği küspesi ve fındık kabuğunun farklı sıcaklıklarda ve 7 K/dk ısıtma hızında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, piroliz sıcaklığının 673 K'den 973 K'e yükselmesiyle ürün veriminin arttığı belirtilmiştir [14]. Onay ve Kockar çalışmalarında sıcaklık, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu değişkenliğinde kolza tohumunun yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, sıcaklığın 550 °C'ye kadar artması ile biyoyağ veriminin arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda (550 °C<) ise azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca, piroliz sıcaklığının artması ile katı ürün veriminde düşüş, gaz ürün veriminde artış tespit edilmiştir [156]. Beis vd. 5 °C/dk ısıtma hızında aspir tohumunun yavaş pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, piroliz sıcaklığı, gaz akış hızı ve parçacık boyutunun etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda en yüksek sıvı ürün verimliliğine 500-550 °C'de ulaşıldığı rapor edilmiştir. En yüksek gaz ürün verimliliğine ise 700 °C'de ulaşılmıştır. Tüm deney şartlarında sıcaklığın artması ile katı ürün verimliliğinin azaldığı belirlenmiştir [157]. Şensöz ve Can laboratuvar tipi sabit yataklı reaktörde kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odununun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz deneyleri 300-550 °C sıcaklıkta ve 7-40 °C/dk ısıtma hızında yürütülmüştür. Çalışma sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimliliği 500 °C sıcaklıkta ve 40 °C/dk ısıtma hızında belirlenmiştir [158].

### 3.3.1.2. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz sürecinde biyokütle, oksijensiz ortamda, hedeflenen piroliz sıcaklığına kadar hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır. Bu süreçte yüksek ısıtma hızının yanı sıra yüksek piroliz sıcaklığı da uygulanmaktadır [155]. Hızlı piroliz ile daha yüksek sıvı

ürün verimine ulaşılabilir. Isıtma flaş piroliz yöntemi kadar hızlı olmasa da bazı uygulamalarda 300 °C/dk'yı bulabilmektedir [7]. Biyokütlenin hızlı pirolizi ile ilgili birçok araştırma gerçekleştirilmiştir. Asadullah vd. akışkan yataklı reaktörde palmye çekirdek kabuğunun hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Deneyle, biyoyağ veriminin %44 ila %56 arasında değiştiği ve elde edilen biyoyağın fenol içeriğinin yaklaşık %20'ye ulaştığı belirtilmiştir [159]. Tsai vd. sabit yataklı reaktörde pirinç kabuğunun hızlı pirolizini gerçekleştirdikleri çalışmalarında, reaksiyon süresinin 1 dakikadan 2 dakikaya çıkması ile biyoyağ veriminin arttığını rapor etmişlerdir. Daha uzun piroliz sürelerinde ise biyoyağ veriminde bir miktar azalma tespit edilmiştir [160]. Gerçel, ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizinde azot gazı akış hızının (25, 50, 100, 200 ve 400 cm<sup>3</sup>/dk) ve piroliz sıcaklığının (400 °C, 500 °C, 550 °C ve 700 °C) etkilerini araştırmıştır. Çalışma sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimi 550 °C'de ve 50 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı akış hızında belirlenmiştir. Daha yüksek akış hızlarında (50-400 cm<sup>3</sup>/dk) sıvı ürün veriminin azaldığı tespit edilmiştir [15].

### **3.3.1.3. Flaş Piroliz**

Flaş piroliz, ısıtma hızının çok yüksek, reaksiyon süresinin ise çok kısa (birkaç saniye) olduğu piroliz sürecidir. Bu piroliz yönteminden yüksek oranda sıvı ürün elde edilmektedir. Ancak, biyokütle piroliz süresinin çok kısa olmasından dolayı özel reaktör tasarımı gerektirmektedir. Flaş pirolize uygun reaktör tasarımlarından ikisi; sürüklemeli akış reaktörü ve akışkan yataklı reaktördür. Tüm biyokütlelerin flaş pirolizi hızlı ısıtma gerektirmektedir. Bu nedenle biyokütle oldukça küçük boyutlu olmalıdır [118]. Bununla birlikte, bu işlem zayıf termal kararlılık, biyoyağın aşındırıcılığı, yağda katı kalıntısı ve pirolitik su üretimi gibi bazı dezavantajlara sahiptir [161].

### **3.3.1.4. Katalitik Piroliz**

Biyoyağın kimyasal içeriği temel olarak yüksek oksijen, asit ve sudan oluşmaktadır. Bu da biyoyağın dengesiz ve diğer geleneksel yakıtlar ile karışımının verimsiz olmasına neden olmaktadır. Biyokütlenin yavaş, hızlı ve flaş pirolizinden elde edilen sıvı ürünler doğrudan ulaşımda yakıt olarak kullanılamamaktadır. Genellikle, nihai

ürünün kalitesi O/C ve H/C oranına göre değerlendirilmektedir. Düşük O/C oranı ve yüksek H/C oranı sıvı ürünün kaliteli olduğunu göstermektedir. Bu oranlar biyoyağın petrokimyasal uygulamalarda talebinde önem arz etmektedir [162].

Piroliz sürecinde katalizör kullanılarak biyoyağların kalitesi iyileştirilebilmektedir [11,24,25,68]. Piroliz sistemine katalizörlerin eklenmesi, çatlama, dekarboksilasyon, hidrokraking ve hidrojenasyon reaksiyonlarını arttırmaktadır [163]. Bu yolla, katalitik piroliz oksijenli bileşikleri uzaklaştırarak, moleküler ağırlığı azaltarak ve kimyasal yapıyı petrokimyasal ürünlerinkilere benzer hale getirerek biyoyağın özelliklerini iyileştirebilmektedir [95].

Biyokütlenin katalitik piroliziyle elde edilen biyoyağlar maliyetli iyileştirme teknikleri gerektirmemektedir. Katalitik piroliz, katalizör olarak saf zeolit, alüminyum oksit ve demir veya krom gibi geçiş metalleri kullanarak kalitesi iyileştirilmiş biyoyağlar elde etmeyi mümkün kılmaktadır [7]. Ayrıca  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH, NaOH ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gibi çeşitli alkali katalizörlerin piroliz sürecinde, ligninin ayrışmasında ve biyokütlenin dönüşümünde etkili katalizörler olduğu bilinmektedir [164]. Auta vd. biyokütlenin pirolizinde katalizör olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kullanımının, biyoyağdaki fenolik bileşenleri arttırırken, istenmeyen asidik bileşenleri azalttığını belirtmişlerdir [97]. Peng vd. ligninin pirolizinde, sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) katalizörlerinin güçlü alkali özelliklerinin, oksijenin uzaklaştırılmasını kolaylaştırdığını bildirmişlerdir [98]. Ateş ve Işıkdag piroliz sürecinde katalizör kullanılarak oksijensiz, kaliteli yakıt ve değerli kimyasalların elde edilebileceğini belirtmişlerdir [99]. Ayrıca piroliz sürecinde  $\text{K}_3\text{PO}_4$  kullanımı, ligninin ayrışmasını kolaylaştırarak biyoyağdaki fenolik bileşiklerin miktarını arttırmaktadır [100].

### **3.3.2. Piroliz Ürünleri**

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler, doğrudan kullanıma hazır halde olan katı, sıvı ve gaz ürünlerdir. Birincil ürünler doğrudan kullanımının yanı sıra birtakım kimyasal işlemler ile ikincil ürünlere de dönüştürülebilmektedir.

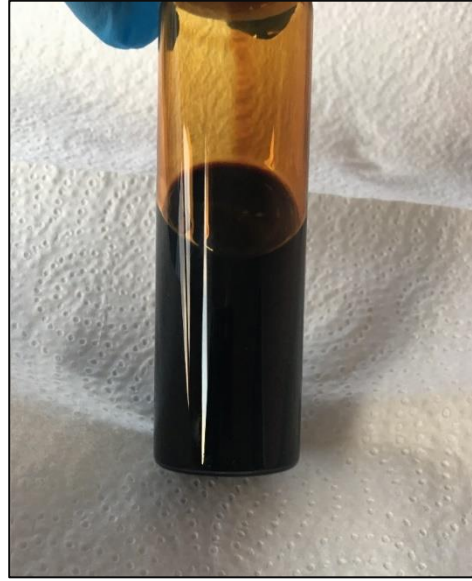
### 3.3.2.1. Sıvı Ürün

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün; biyoyağ, biyo-ham petrol, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, pirolignik asit gibi isimlerle adlandırılmaktadır. Biyoyağlar, çeşitli orman ve tarımsal biyokütle atıklarından elde edilebilir. Biyoyağ üretiminde iyi potansiyele sahip biyokütlelere odun, şeker kamışı, pirinç kabuğu, pirinç samanı, yer fıstığı kabuğu, yulaf kabuğu, dallı darı ve buğday samanı örnek olarak gösterilebilir.

Temiz bir yakıt olarak biyoyağların fosil yakıtlara göre birtakım çevresel avantajları bulunmaktadır. Biyokütle yakıldığında, biyokütle tarafından atmosferden emilen karbon tekrar atmosfere salınacağından çevreye salınan karbona net bir katkısı bulunmamaktadır. Biyokütlenin çok az miktarda kükürt içermesinden dolayı SO<sub>x</sub> emisyonu sıfır veya önemsiz miktarda olmaktadır. Biyoyağ yakıtları dizel yakıtlardan daha az NO<sub>x</sub> emisyonu üretmektedir. Biyoyağ, büyük miktarlarda organik atık bulunan ülkelerde yenilenebilir bir kaynak olarak üretilebilmektedir. Buna göre biyoyakıtlar fosil yakıtlara kıyasla daha az kirliliğe neden olmaktadır [165,166]. Biyoyağlar petrol bazlı ürünlere benzer şekilde depolanabilir ve taşınabilir. Ayrıca, ısı ve güç uygulamalarında, gaz türbinlerinde, kimyasal ve reçinelerin üretiminde, fosil yakıtların ikamesinde, levoglucosan gibi susuz şeker üretiminde, ahşap koruyucu olarak ve yavaş-orta performanstaki dizel motorlarda kullanılabilir [7,94].

Biyoyağlar, yüksek oranda oksijenli bileşiklerden oluşan, koyu kahverengi-siyah renkte akışkan sıvılardır [94,167]. Bu yağlar, piroliz sıcaklığının artması ile selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunma reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Biyoyağlar birçok reaktif tür içermektedir. Kimyasal olarak biyoyağlar su, guaiakoller, katekoller, siringoller, vanilin, furan karboksi aldehitler, izo ojenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitlerin kompleks bir karışımıdır. Aynı zamanda, hidroksi aldehitler, hidroksi ketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenoller biyoyağın büyük bir kısmını oluşturmaktadır [168].

Biyokütle piroliz yağları, aldehitler, ketonlar ve depolama veya taşıma sırasında aldol kondensasyonu yoluyla reaksiyona girebilen diğer bileşikler içerir. Bu reaksiyonlar, su içeriğini artırma gibi fiziksel özelliklerde istenmeyen değişimlere neden olabilmektedir. Bu değişimleri tetikleyen en önemli faktör ise sıcaklıktır [169,170]. Biyoyağların elementel yapısı petrol esaslı yağlardan çok elde edildiği biyokütleyle benzerdir [171]. Petrol yakıtlarının aksine, biyoyağlar, genellikle %45-50 gibi yüksek oranda oksijen içeriğine sahiptir [153]. Biyokütlenin oksijen içeriği, hidrokarbon yakıtları ve biyoyağlar arasındaki davranış ve özellik farkının temel nedenini teşkil etmektedir [172]. Biyoyağların alt ısıl değeri (LHV) yüksek oksijen içeriği, su içeriği ve yüksek yoğunluğu nedeniyle, hidrokarbon yakıtların ısıl değerinden daha düşüktür [94]. Şekil 3.3'de biyokütlenin pirolizden elde edilen sıvı ürünün görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.3. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün.

### 3.3.2.2. Katı Ürün

Piroliz sürecinde lignin ve hemiselülozların termal bozunması, geride sert bir amorf yapı bırakarak uçucu maddelerde kayda değer bir kütle kaybına neden olmaktadır. Piroliz sonucu oluşan bu amorf yapıya katı ürün (char) adı verilmektedir. Biyokütle ve piroliz koşullarına bağlı olarak, %10 ila %35 oranında katı ürün elde edilebilmektedir [155].

Katı ürünün fiziksel özellikleri reaktör tipi, biyokütle türü, biyokütle parçacık boyutu, ısıtma hızı, süre, basınç, gaz akış hızı gibi piroliz koşullarından etkilenmektedir [173–176]. Örneğin, yüksek ısıtma hızı, kısa piroliz süresi ve küçük biyokütle parçacık boyutu gibi piroliz koşullarında ince katı ürünler elde edilirken, daha büyük parçacık boyutlu yavaş piroliz koşullarında daha kaba katı ürünler üretilmektedir [155]. Katı ürün esas olarak karbon ile birlikte hidrojen ve çeşitli inorganik türlerden oluşmaktadır [177]. Bileşimine ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak, katı ürün, kazanlarda katı yakıt olarak, aktif karbon üretimi, karbon nanotüplerin yapımı, hidrojen bakımından zengin gaz üretimi gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir [7].

### 3.3.2.3. Gaz Ürün

Katı ürün verimine benzer olarak, yavaş piroliz işleminden yaklaşık %10 ila %35 oranında gaz ürün (biyo-gaz) elde edilebilmektedir. Ancak, flaş piroliz süreci ile yüksek sıcaklıklarda daha yüksek oranda gaz ürün elde etmek mümkündür [178].

Gaz ürün, biyokütle türü ve piroliz şartlarına bağlı olarak  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , su,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , katran ve kül gibi yapılardan oluşmaktadır [7,179,180]. Bu yapılar, yüksek piroliz sıcaklıklarında çeşitli endotermik reaksiyonlar sırasında meydana gelmektedir.  $H_2$ , hidrokarbonların yüksek sıcaklıklarda parçalanması ile oluşmaktadır.  $CO$  ve  $CO_2$  ise biyokütlerde oksijen varlığının göstermektedir. Bu bileşenler esas olarak oksijenli organik bileşiklerin parçalanmasından meydana gelmektedir. Bu nedenle, yüksek oksijen içeriğine sahip bir polimer olarak, biyokütlerde bulunan selüloz miktarı üretilen karbon oksit miktarını belirleyen önemli bir faktördür [181].

Biyokütle pirolizinden elde edilen gaz ürün, içten yanmalı motorlar ve endüstriyel yanma süreçleri için yenilenebilir bir yakıt potansiyeli taşımaktadır. Gaz ürün, benzinli ve dizel ticari motorlarda, elektrik üretiminde, taşımada ve diğer uygulamalarda kullanılabilir [182,183].

### 3.3.3. Piroliz Sürecini Etkileyen Faktörler

Piroliz sıvı ürününün verimi ve bileşimi, piroliz sürecinin koşullarına ve biyokütle bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Her bir koşulda farklı etki gösteren çeşitli kimyasal reaksiyonlardan dolayı, piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi süreç parametrelerinden kayda değer bir şekilde etkilenmektedir. Ürün verimini ve bileşimini etkileyen temel parametreler biyokütle bileşimi, biyokütle parçacık boyutu, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve piroliz süresidir. Ayrıca, katalizör kullanımı, alıkonma süresi ve değişkenlerin birbiri ile ilişkileri de piroliz sürecinde etkili faktörlerdendir [65–67].

Piroliz işleminde sıcaklığın işlevi, biyokütle bağlarının ayrışması için gerekli ısıyı sağlamaktır. Biyokütle dönüşüm oranı, sıcaklık arttıkça artmaktadır. Bu, biyokütle bağlarını kırmak için ekstra enerji gerekliliğinden kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak, piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen katı ürün miktarı azalmaktadır [127]. Birçok çalışmada, kullanılan biyokütle ve diğer etkenlere bağlı olarak, daha yüksek biyoyağ verimine 450-550 °C’de ulaşılabileceği belirtilmiştir [160,184–190]. Piroliz sıcaklığının artması sıvı ürün verimini olumlu yönde etkilemektedir. Ancak, çok yüksek sıcaklıklarda, biyoyağ veriminin azalması ve gaz ürün veriminin artması ile sonuçlanan uçucu ürünlerin ikincil parçalanması meydana gelmektedir [191]. Sıvı ürün veriminin dışında, kalitesi de piroliz sıcaklığındaki değişimden etkilenmektedir. Alvarez vd. piroliz sıcaklığındaki artışın ketonlar ve asitlerin konsantrasyonlarını azalttığını ve fenollerin oluşumunu arttırdığını bildirmişlerdir [192].

Piroliz sürecinin ısıtma hızı, biyokütlenin ayrışmasında etkili bir diğer faktördür. Hızlı piroliz yönteminde ısıtma hızı, yavaş pirolize göre genellikle daha yüksektir. Yüksek ısıtma hızları biyokütlenin hızlı parçalanmasına ve uçucu ürünlerin miktarının artmasına neden olmaktadır [193]. Buna bağlı olarak, yüksek ısıtma hızlarında biyoyağ miktarı artmaktadır. Uzun vd. biyokütlenin sabit yataklı reaktörde pirolizinde, ısıtma hızının artmasıyla sıvı ürün miktarında artış olduğunu belirtmişlerdir [194]. Ancak, piroliz sürecinde ısıtma hızının tek başına nihai ürünlere etkisinin oldukça az olmasından dolayı, diğer parametreler ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir [171,195]. Şensöz vd. zeytin küspesinin pirolizinde

biyoyağ veriminin, 10 °C/dk ısıtma hızında, 50 °C/dk ısıtma hızına göre %3,4–%8,4 daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu sonuçlar, ısıtma hızının piroliz işlemi üzerindeki etkisinin sürecin diğer parametrelerine de bağlı olduğunu göstermektedir [196].

Biyokütlenin piroliz işlemi sırasında, önemli miktarda buhar fazında ürün oluşmaktadır. Buhar fazındaki ürünlerin piroliz sisteminde kalma sürelerine alıkonma süresi denilmektedir. Oluşan piroliz buharı katı ürün kalıntısının ikincil reaksiyonlarına neden olabilmektedir. Bu da sıvı ürün veriminde azalma ile sonuçlanmaktadır [65,197]. Bu nedenle, piroliz buharının reaksiyon sisteminden hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ikincil reaksiyonları en aza indirmek açısından önem arz etmektedir. Piroliz işleminde daha yüksek hızda sürükleyici gaz akışı, alıkonma süresini kısaltmaktadır. Nitrojen, inert ve ucuz bir gaz olması nedeniyle, piroliz buharını uzaklaştırmak amacıyla kullanılan en yaygın gazdır [198]. Onay çalışmasında, aspir tohumunun 50-400 cm<sup>3</sup>/dk nitrojen akış hızında, hızlı pirolizini gerçekleştirmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek biyoyağ verimine 100 cm<sup>3</sup>/dk nitrojen gazı akış hızında ulaşılmıştır [199]. İslam vd. alıkonma süresinin, sabit yataklı reaktörde şeker kamışı küspesinin pirolizine etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda alıkonma süresinin 5 saniyeden 20 saniyeye çıkması ile sıvı ve katı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin ise arttığı gözlenmiştir [200].

Biyokütlenin ısı iletkenliğinin zayıf olması, piroliz sırasında ısı transferini zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, biyokütle parçacık boyutu ısı transfer problemlerini gidermede kritik bir öneme sahiptir ve üretilen biyoyağ verimini etkilemektedir [65]. Genellikle, daha hızlı ve eşit ısıtma sağlamasından dolayı piroliz sürecinde küçük parçacıklar tercih edilmektedir. Ancak, mikroskobik boyuttaki parçalar sıvı ürün veriminin azalmasına neden olabilmektedir. Bu, mikroskobik boyuttaki biyokütlenin çok hızlı bozunmasından kaynaklanmaktadır ve katı ve sıvı ürün veriminde azalmaya neden olmaktadır [200].

Piroliz/reaksiyon süresi biyokütlenin belirlenen piroliz sıcaklığına maruz kaldığı süredir. Piroliz sürecinde, hedeflenen sonuçlara ulaşmak açısından piroliz süresinin doğru belirlenmesi önem arz etmektedir. Piroliz süresinin uzun olması, biyoyağ



miktarında azalmayla sonuçlanan termal parçalanma gibi ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine neden olabilmektedir [160,201]. Açıklanmış vd. fıstık kabuğunun 10-50 dk reaksiyon sürelerinde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon süresinin 10 dk'dan 20 dk'ya çıkması sıvı ürün veriminde bir miktar artışa yol açmıştır. Ancak, sürenin 50 dk'ya doğru artışı, sıvı ürün veriminin azalmasına neden olmuştur [202].

Piroliz işlemini etkileyen bir diğer parametre kullanılan biyokütlenin bileşimidir. Biyokütle, lignin, hemiselüloz, selüloz ve miktarı biyokütle türüne göre değişen az miktarda inorganik maddelerden oluşmaktadır. Aynı biyokütle türü dahi farklı toprak yapısı, yaş veya ekim koşullarından dolayı farklı bileşime sahip olabilmektedir [203]. Piroliz ürünlerinin yapıları ve verimleri de bu bileşimlere bağlı olarak değişmektedir. Genellikle, daha yüksek oranda selüloz ve hemiselüloz içeriğine sahip biyokütlelerden, lignine kıyasla daha yüksek miktarda biyoyağ üretilebilmektedir. Bu, ligninin ayrışmasının daha zor olmasından kaynaklanmaktadır ve daha yüksek oranda katı ürün elde edilmesine yol açmaktadır [65]. Biyokütle piroliz ürünlerinin oranları üzerinde etkili bir diğer faktör ise kül miktarıdır. Yüksek kül içeriği, biyoyağ veriminin düşmesine, katı ve gaz ürün veriminin ise artmasına neden olmaktadır [204]. Biyokütlenin ana bileşenleri arasındaki yapısal fark, piroliz ürünlerinin bileşimlerinde de değişikliklere neden olmaktadır. Parparita vd. biyoyağdaki bileşiklerin biyokütle kaynağı ile güçlü bir şekilde bağlantılı olduğunu belirtmişlerdir. Farklı biyokütleler ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında, odunsu biyokütlelerin (okaliptüs talaşı, ladin), tarımsal biyokütlelere (çimen, Brassica rapa) göre daha yüksek oranda karboksilik asit, ketonlar ve furanlar ile daha düşük oranda fenoller ihtiva ettiğini tespit etmişlerdir [205]. Biyoyağın karakterizasyonu ürünün en iyi kullanım alanının belirlenmesi açısından önem arz etmektedir. Yüksek oranda fenol içeren bir biyoyağ fenolik reçinelerde fosil fenolün ikamesi olarak kullanılabilir. Önemli miktarda uzun zincirli karboksilik asit, ketonlar ve hidrokarbonlar içeren bir biyokütle ise bazı geliştirme işlemlerinden sonra sıvı yakıt olarak kullanılabilir [206]. Piroliz sürecinde bir diğer önemli faktör ise biyokütlenin rutubet içeriğidir. Biyoyağlar, biyokütleye ve nasıl üretildiğine bağlı olarak çeşitli miktarlarda su içermektedir [207]. Biyoyağdaki yüksek nem içeriği kalorifik değer ve viskozitenin azalmasına, stabilitenin artmasına neden olabilmektedir [66].

Piroliz sürecinde katalizör kullanımı, elde edilen yağın kalitesini arttırmak açısından etkili bir yöntemdir [7]. Piroliz sürecinde biyokütle ile zeolit ve bazik kimyasallar gibi çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Zhao ve Li sabit yataklı reaktörde pirinç kabuğunun katalizörlü (NaCl) ve katalizörsüz pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Katalitik piroliz sonucu biyoyağın kalitesinin iyileştiğini; daha yüksek ısıl değere ve daha düşük asitliğe sahip olduğunu tespit etmişlerdir [24]. Ayrıca, katalizör kullanımı, biyoyağdaki fenolik bileşiklerin miktarını arttırırken, oksijenin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır [97,98].

### 3.3.4. Odunun Pirolizi

Odunun pirolizi, işlemi oldukça karmaşık hale getiren hem fiziksel hem de kimyasal süreçlerden oluşmaktadır. Odun parçacıkları yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığında, ısı ilk olarak parçacıkların yüzeyine işler. Sıcaklık arttıkça odunun içeriğindeki bağlı ve serbest su buharlaşmaya başlar. Odunda piroliz reaksiyonları yaklaşık 200-250 °C'de başlar. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin termal bozunması, bir dizi karmaşık reaksiyonu içermektedir. Analizini kolaylaştırmak için, piroliz ürünleri genellikle birkaç ana bileşene ayrılır. Her bir bileşen, bir araya toplanmış sayısız türün toplamını temsil eder. Genel olarak, ürün grupları katı, gaz ve tar olarak ele alınmaktadır [208]. Katı ürün, karbon bakımından zengin, uçucu olmayan piroliz kalıntısıdır. Tar, piroliz sıcaklığında uçucu olan ancak oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yoğunlaşan, yüksek moleküler ağırlığa sahip ürünlerdir. Gaz ürün ise, oda sıcaklığında yoğunlaşmayan (CO, CO<sub>2</sub>, hafif hidrokarbonlar ve hidrojen gibi) tüm düşük moleküler ağırlıklı ürünleri içerir [209].

Hemiselüloz bileşenlerinin bozunması yaklaşık 225 °C'de başlar, 325 °C'de son bulur. Selülozun bozunma aralığı yaklaşık 325-375 °C'dir. Lignin ise daha geniş bir sıcaklık aralığında, 180-500 °C'de kademeli olarak parçalanmaktadır [153,208]. Paris vd. ladin ve çam odunlarının piroliz süreçlerini 25-1400 °C sıcaklık aralığında incelemişlerdir. 307-347 °C sıcaklık aralığında selüloz mikrofibril kristal yapısının tamamen bozulduğu belirlenmiştir [210]. Branca vd. kayın odununun yavaş pirolizinden elde ettikleri sıvı ürünün analizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, holoselülozun furanlar ve karbonhidratların oluşumuna, ligninin ise fenolik

bileşiklerin oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir. Ligninin birincil parçalanması sonucu oluşan guaiakoller ve siringoller, biyoyağdaki en yüksek seviyelerine yaklaşık 477-527 °C piroliz sıcaklıklarında ulaşmıştır. İkincil parçalanmalar ise, artan sıcaklık ile fenollerin oluşumunu arttırmıştır [211]. Luo vd. *Pterocarpus indicus*, *Cunninghamia lanceolata* ve *Fraxinus mandshurica* odun türleri ile pirinç samanının, inert atmosfer altında hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 500-700 °C, sürükleyici gaz (azot gazı) akış hızı 3-6 Nm<sup>3</sup>/saat olarak belirlenmiştir. Çalışma sonucunda, biyoyağ üretiminin 500 °C'de en yüksek seviyesinde olduğu tespit edilmiştir. Biyoyağ verimi, ısıl değer ve düşük su içeriği performans kriteri olarak değerlendirildiğinde, en iyi performansı *Pterocarpus indicus* göstermiştir. Onu *Cunninghamia lanceolata* ve *Fraxinus mandshurica* odun türleri izlerken, en düşük sonuçlar pirinç samanında gözlenmiştir. Bunun, esas olarak, pirinç samanının yüksek su ve kül içeriğinden kaynaklandığı rapor edilmiştir [212].

### **3.4. FENOL FORMALDEHİT REÇİNESİ**

Termoset reçineler, ısı etkisi ile kalıcı olarak sertleşen ve eski orijinal hallerine geri dönüşü olmayan reçinelerdir [213]. Termoset polimerlerinin hazırlanması, reaktif gruplarla uzun zincirli moleküllerin oluşumunu içeren iki aşamalı bir işlemdir. İkinci aşamada, bu zincirler ısı etkisiyle çapraz bağlanır [214]. Önemli termosetlere, fenol formaldehit reçineleri, melamin formaldehit reçineleri, üre formaldehit reçineleri ve izosiyanatlar örnek olarak gösterilebilir [213,215]. Fenol formaldehit (FF) reçineleri, asidik veya bazik bir katalizör varlığında fenol ile formaldehitin polimerizasyonu ile elde edilen reçinelerdir [35]. FF reçineleri, reçinenin sentezinde yer alan katalizör tipine bağlı olarak resoller veya novolaklar olarak sınıflandırılmaktadır. Novolaklar asidik koşullarda, resoller ise bazik koşullarda formaldehit ve fenolün reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. FF reçineleri OSB, lamine kaplama ahşap (LVL) ve kontrplak gibi ahşap esaslı ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [85,216]. Bu reçineler, sağladıkları mukavemet değerleri ve hava koşullarına dayanıklılığı nedeniyle, dış mekân ahşap ürünlerinin üretimde yaygın olarak tercih edilmektedir [217].

Katalizör türü ve miktarı, formaldehit/fenol molar oranı ve sentez parametreleri resol ürün kalitesini etkileyen en önemli değişkenlerdir [218,219]. Fenol formaldehit resol reçinelerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan bazı katalizörler; sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, baryum hidroksit ve kalsiyum hidroksit olarak sıralanabilir [220]. Katalizörler, resol sertleşme süresini kısaltmanın yanı sıra, çözünürlüğü ve akış özelliğini sağlamada da önemli rol oynarlar [221]. Formaldehit/fenol oranı resoller ve novolakları ayırt etmenin haricinde, reçinenin nihai özellikleri için önem arz etmektedir. Formaldehit/fenol molar oranı, ahşap uygulamalarında genellikle 1,8-3 olarak ele alınmaktadır [222]. Resol üretimi daha önceleri bileşenlerin tümünün aynı anda reaktöre yüklenmesi ile gerçekleştirilirken, bu üretim prosedürü daha sonra modifiye edilerek reçine özelliklerini daha aktif kontrol edilmesine olanak tanıyan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde, bazı katalizör reaksiyon kazanına birkaç adımda ilave edilir. Bu yeni sentez prosedürü ile hazırlanan resol içerisindeki reaksiyona girmemiş fenoller dönüştürmek ve böylece, reçinenin toksisite etkisi azaltmak mümkün olmaktadır [219,221].

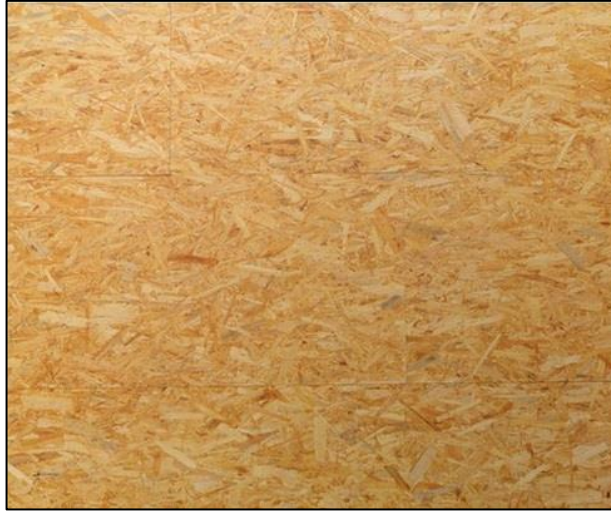
Fenol, geleneksel fenol formaldehit reçinelerinin üretimi için gerekli hammaddelerden birisidir. Küresel ölçekte fenol üretiminin %90'ından fazlası petrol türevi benzen ve propilenden, Cumene veya Hock prosesi ile üretilmektedir [35,36]. Bu da fenolün büyük ölçüde ham petrole bağımlı olmasına neden olmaktadır. Gelecekte fosil yakıtların azalması resol üretiminde hammadde olarak kullanılan fenolün bulunabilirliğini olumsuz yönde etkileyebilecektir. Ayrıca, küresel ısınma gibi fosil yakıt kullanımından etkilenen problemler de çevre için endişe oluşturmaktadır [223–225]. Bu nedenle, fenol formaldehit reçinelerinin sentezinde sürdürülebilir ve çevre dostu hammaddelerin tercih edilmesinin önemi her geçen gün artmaktadır.

### **3.5. YÖNLENDİRİLMİŞ YONGA LEVHA (OSB)**

OSB, ince ve yassı dikdörtgen biçimli ahşap yongaların uygun yapıştırıcılar ile sıcaklık ve basınç altında yapıştırılmasıyla üretilen kompozit malzemeler olarak

tanımlanmaktadır. OSB üretiminde ahşap yongalar, yüzey ve orta tabakalar birbirine dik olacak şekilde yönlendirilmektedir.

OSB, genellikle zemin, çatı ve mobilya gibi alanlarda kullanılmaktadır. FF reçineleri ve izosiyanatlar OSB üretimi için kullanılan yapıştırıcılardan bazılarıdır [226,227]. OSB düşük maliyeti, performans ve dayanıklılık bakımından iğne yapraklı ağaç odunundan üretilen kontrplak ile karşılaştırılabilir olması nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir [46]. Şekil 3.4'te OSB yüzey görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.4. OSB yüzey görüntüsü.

TS EN 300'e göre OSB levhaları kullanım yeri esas alınarak dört farklı sınıfa ayrılmıştır [228]. Bunlar;

OSB-1: Kuru şartlarda ve kapalı ortamlarda kullanılan (mobilya dahil) genel amaçlı levhalar.

OSB-2: Kuru ortamlarda yük taşıyıcı nitelikteki levhalar.

OSB-3: Rutubetli ortamlarda yük taşıyıcı nitelikteki levhalar.

OSB-4: Rutubetli ortamlarda aşırı yük taşıyıcı nitelikteki levhalar.

TS EN 300'e göre OSB sınıfları için gerekli şişme ve mekanik değerler Çizelge 3.2'de verilmiştir [228].

Çizelge 3.2. OSB sınıflarının fiziksel ve mekanik özellikleri.

Levha Sınıfı	Levha Kalınlığı (mm)	Eğilme Direnci // (N/mm <sup>2</sup> )	Eğilme Direnci ⊥ (N/mm <sup>2</sup> )	Egilmede Elastikiyet Modülü // (N/mm <sup>2</sup> )	Egilmede Elastikiyet Modülü ⊥ (N/mm <sup>2</sup> )	Yüzeyle Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )	24 Saat Kalınlığına Şişme (%)	Yıpranma Testinden Sonra Yüzeyle Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )
OSB-1	6-10	20	10	2500	1200	0,30	25	-
	10-18	18	9	2500	1200	0,28	25	-
	18-25	16	8	2500	1200	0,26	25	-
OSB-2	6-10	22	11	3500	1400	0,34	20	-
	10-18	20	10	3500	1400	0,32	20	-
	18-25	18	9	3500	1400	0,30	20	-
OSB-3	6-10	22	11	3500	1400	0,34	15	0,18
	10-18	20	10	3500	1400	0,32	15	0,15
	18-25	18	9	3500	1400	0,30	15	0,13
OSB-4	6-10	30	16	4800	1900	0,50	12	0,21
	10-18	28	15	4800	1900	0,45	12	0,17
	18-25	26	14	4800	1900	0,40	12	0,15
Deney Metodu		EN 310	EN 310	EN 310	EN 310	EN 319	EN 317	EN 321+EN 319

//: Levha boyuna paralel yön

⊥: Levha boyuna dik yön

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 4.1. YAPAY SİNİR AĞLARI MODEL OLUŞTURMA

Bu çalışmada, karmaşık ve doğrusal olmayan girdi-çıkı korelasyonlarını çözme kabiliyetinden dolayı, piroliz sıvı ürün verimliliğini modellemek amacıyla YSA yönteminden yararlanılmıştır [229].

Yapay sinir ağı modeli oluşturmak amacıyla yararlanılan veriler, biyokütlenin yavaş ve orta piroliz koşullarında gerçekleştirilen pirolizi üzerine literatürdeki deneysel çalışmalardan seçilmiştir. Çizelge 4.1’de yapay sinir ağı modeli oluşturmak amacıyla yararlanılan verilerin biyokütle türü, biyokütle parçacık boyutu, katalizör türü, kullanılan katalizörün biyokütle ağırlığına oranı (katalizör oranı), piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi yer almaktadır.

Sinir ağının eğitim, doğrulama ve test prosedürleri olmak üzere tüm adımlarında kullanılan veriler, farklı biyokütle tiplerinin ve yöntemlerinin neden olduğu farklı karakteristiklerden dolayı ve daha homojen özellikler elde etmek amacıyla, odunsu biyokütlenin yavaş ve orta pirolizinden elde edilen biyoyağ verimliliği üzerine verilerden seçilmiştir.

Piroliz ürünlerini ve ürün verimlerini etkileyen temel faktörler olması nedeniyle, yapay sinir ağı modeli oluşturmak amacıyla yararlanılan biyokütle parametreleri rutubet içeriği, kül miktarı, uçucu maddeler, sabit karbon miktarı, karbon içeriği, oksijen içeriği ve hidrojen içeriği ile biyokütle parçacık boyutudur. Piroliz deney koşulları ise piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, katalizör türü ve kullanılan katalizörün biyokütle ağırlığına oranıdır.

Çizelge 4.1. Yapay sinir ağı modellemesinde yararlanılan literatür çalışmaları.

Biyokütle	Biyokütle Parçacık Boyutu (mm)	Katalizör	Katalizör Oranı (%)	Sıcaklık	Süre (dk)	Kaynak
Çin kızılçamı ( <i>Pinus massonia</i> L.)	0,149-0,841	-	-	773 (K)	-	[230]
MKYL <sup>a</sup> , Sarıçam ( <i>Pinus sylvestris</i> L.) ve Doğu kayını ( <i>Fagus orientalis</i> L.)	0,85-1,6	- FeCl <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	400-600 (°C)	60	[20]
Okaliptus	0,85	-	-	300-800 (°C)	30	[231]
Palmiye	1-2	-	-	500 (°C)	60	[232]
<i>Maesopsis eminii</i> L.	<1	-	-	500 (°C)	60	[233]
MKYL <sup>a</sup>	~1	- AlCl <sub>3</sub> TiCl <sub>4</sub> FeCl <sub>3</sub> NaOH KOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	400-700 (°C)	60	[234]
Çin göknarı	200-40 (mesh)	-	-	500 (°C)	30	[235]
Bambu ( <i>Phyllostachys edulis</i> L.)	0,25-0,38	-	-	300-700 (°C)	10	[236]
Okaliptus	<2	-	-	350 (°C)	70	[237]
Leucaena	0,075-0,150	- NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-30	325-400 (°C)	0-60	[238]
Isıl işlemlili ve işlemsiz dişbudak ( <i>Fraxinus excelsior</i> L.)	<1	-	-	350-600 (°C)	30	[239]
Göknar ( <i>Abies bornmülleriana</i> Mattf.)	<1	-	-	350-600 (°C)	30	[240]
Kızılçam ( <i>Pinus brutia</i> Ten.)	<1	- KOH ZnCl <sub>2</sub> ZnO	5 10 15 20	350-600 (°C)	30	[25]
Çam odunu peleti	15-45	-	-	350-550 (°C)	15	[241]
Kauçuk odunu ve Malezya odun peleti	~15 ~40	-	-	500-800 (°C)	20	[242]
Gürgen ( <i>Carpinus betulus</i> L.)	<1	-	-	400-600 (°C)	30	[243]
Okaliptus	<10	-	-	750 (°C)	30	[244]
Pavlonya ( <i>P. tomentosa</i> L.)	0,224-1,8	-	-	623-873 (K)	30	[245]
Beyazçam	~5,5	-	-	520 (°C)	30	[246]

a: Melamin kaplı yonga levha



Bu çalışmada yararlanılan ağ mimarisi (Şekil 4.1) bir giriş katmanından, bir gizli katmandan ve bir çıkış katmanından oluşmaktadır. Çıktı katmanındaki bir nöron modelin çıkış parametresi olan biyoyağ verimliliğini yansıtırken, giriş katmanındaki 12 nöron, modelin girdi parametreleri olan rutubet içeriği, kül miktarı, uçucular, sabit karbon, karbon, oksijen ve hidrojen miktarı, biyokütle parçacık boyutu, katalizör türü ve oranı, piroliz sıcaklığı ve piroliz süresini temsil etmektedir. En iyi performans gösteren YSA modelini tespit etmek amacıyla, gizli katman nöron sayısı 4'den 20 nörona kadar deneme yapılarak belirlenmiştir. Gizli katman transfer fonksiyonu ise tanjant sigmoid (*tansig*), logaritmik sigmoid (*logsig*) ve doğrusal (*purelin*) transfer fonksiyonları kullanılarak belirlenmiştir. Tahmin modelinin belirlenmesi için deneysel değerler ile tahmin edilen değerler arasındaki hatayı minimize etmeyi amaçlayan ileri beslemeli ve geri yayımlı ağ yapısı tercih edilmiştir. Eğitim algoritması olarak Levenberg-Marquardt (*trainlm*) algoritması seçilmiştir. Veriler, *dividerand* fonksiyonu ile eğitim, doğrulama ve test verileri olarak sırasıyla %70 (toplam 119), %15 (toplam 25) ve %15 (toplam 25) oranlarında ayrılmıştır. YSA modelleri, MATLAB® R2018b yazılımı editörü kullanılarak oluşturulmuştur (Çizelge 4.2). Literatürden seçilen veriler YSA'nın sadece eğitim, doğrulama ve test safhalarında kullanılmıştır. Oluşturulan modelin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla, daha önce ağa tanıtılmamış ve tahminleme sonucu ulaşılan piroliz koşullarında gerçekleştirilmiş deneysel sonuçlar ile ayrıca bir test yapılmıştır. Tahminleme sürecinde, biyoyağın %50 verimlilik değeri gerekli deney sayısını azaltması bakımından yeterli görülmüş ve bu değere ulaşılması durumunda tahminleme işlemi sonlandırılmıştır. Girdi ve hedef verileri olmak üzere tüm veriler eğitim, doğrulama ve test adımlarından önce [0,1; 0,9] aralığında normalize edilmiştir. Normalize değerler Eşitlik 4.1 kullanılarak hesaplanmıştır;

$$V_n = 0,8 \times \left[ \frac{V - V_{\min}}{V_{\max} - V_{\min}} \right] + 0,1 \quad (4.1)$$

Buna göre;  $V_n$  normalize değeri,  $V$  gerçek değeri,  $V_{\max}$  ve  $V_{\min}$  ise sırasıyla serinin maksimum ve minimum değerlerini temsil etmektedir. Eğitim, doğrulama ve test safhasında oluşan hatalar ortalama karesel hata (OKH) (Eşitlik 4.2) ve ortalama mutlak yüzde hata (OMYH) (Eşitlik 4.3) olarak ifade edilmiştir.

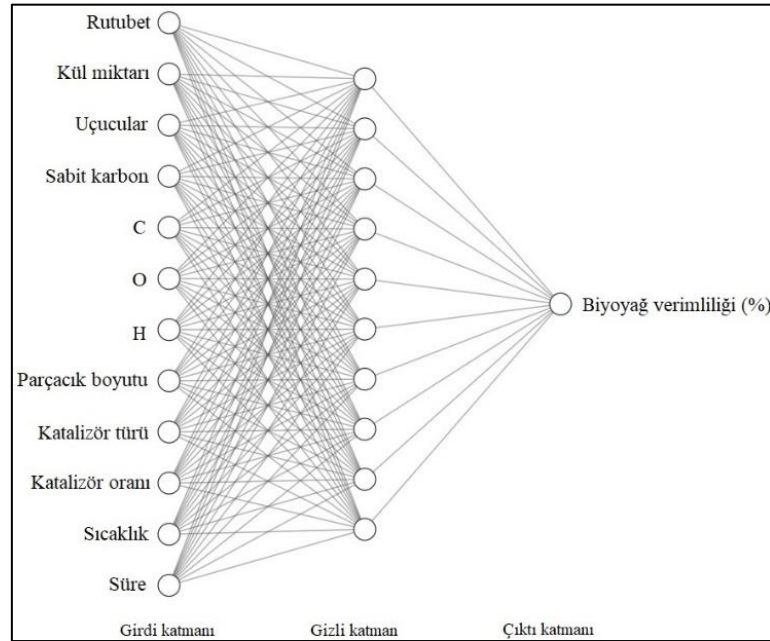
$$OKH = \frac{1}{n} \left[ \sum_{i=1}^n (\alpha_i - \beta_i)^2 \right] \quad (4.2)$$

$$OMYH = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\alpha_i - \beta_i|}{\alpha_i} \times 100 \quad (4.3)$$

Buna göre;  $n$  veri sayısını,  $\alpha_i$  hedef değerini ve  $\beta_i$  tahmin değerini göstermektedir. Girdi parametrelerinin çıktı üzerine etkilerini hesaplamak amacıyla YSA ağırlık matrisi ve Garson eşitliğinden (Eşitlik 4.4) yararlanılmıştır [247].

$$I_i = \frac{\sum_{j=1}^{j=n} \left( \left( \frac{|IW_{j,i}|}{\sum_{i=1}^{i=12} |IW_{i,j}|} \right) \times |LW_{1,j}| \right)}{\sum_{i=1}^{i=12} \left( \sum_{j=1}^{j=n} \left( \left( \frac{|IW_{j,i}|}{\sum_{i=1}^{i=12} |IW_{j,i}|} \right) \times |LW_{1,j}| \right) \right)} \quad (4.4)$$

$I_i$   $i^{inci}$  girdinin çıktıya etkisini,  $n$  gizli katman nöron sayısını,  $IW_{j,i}$  girdilerin ağırlıklarını ve  $LW_{1,j}$  gizli katman nöronlarının ağırlıklarını temsil etmektedir.



Şekil 4.1. Biyoyağ verimliliği tahmininde kullanılan ağ mimarisi.

Çizelge 4.2. YSA oluşturulmasında kullanılan MATLAB kodları [248].

```
i = inputs;
t = target;

trainFcn = 'trainlm';

hiddenLayerSize = 10;
net = fitnet(hiddenLayerSize,trainFcn);

net.divideFcn = 'dividerand';
net.divideMode = 'sample';
net.divideParam.trainRatio = 70/100;
net.divideParam.valRatio = 15/100;
net.divideParam.testRatio = 15/100;
net.trainParam.max_fail = 15;

net.performFcn = 'mse';

net.plotFcns = {'plotperform','plottrainstate','ploterrhist',
...
    'plotregression','plotfit'};
net.layers{1}.transferFcn='logsig'
[net,tr] = train(net,i,t);

y = net(i);
e = gsubtract(t,y);
performance = perform(net,t,y)
trainTargets = t.* tr.trainMask{1};
valTargets = t.* tr.valMask{1};
testTargets = t.* tr.testMask{1};
trainPerformance = perform(net,trainTargets,y)
valPerformance = perform(net,valTargets,y)
testPerformance = perform(net,testTargets,y)
TrainOutput = y.* tr.trainMask{1};
TestOutput = y.* tr.testMask{1};
ValidationOutput = y.* tr.valMask{1};
view(net)
```

## 4.2. BİYOKÜTLE KAYNAĞI

Bu çalışmada piroliz sürecinde, biyokütle kaynağı olarak sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) tomruk biçme talaşları kullanılmıştır. Karabük ilinde faaliyet gösteren ticari bir firmadan temin edilen odun talaşları yaklaşık 1-1,44 mm parçacık boyutunda elenerek, piroliz sürecinden önce oda sıcaklığında ortalama iki hafta boyunca bekletilmiştir. Kullanılan biyokütlenin temel fizikokimyasal özelliklerini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilen kısmi (proximate), kesin (ultimate) ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Hammaddenin kesin analizi LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rutubet, kül ve uçucu madde miktarı ilgili ASTM test yöntemine göre belirlenirken, sabit karbon miktarı farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. Biyokütle kaynağının fizikokimyasal karakteristikleri.

Karakteristik	Yöntem	Değer (%)
<b>Kısmi Analiz</b>		
Rutubet	ASTM D 4442-92 [249]	8,44
Uçucu madde	ASTM E 897-88 [250]	78,16
Kül	ASTM D 1102-84 [251]	0,44
Sabit karbon	Farktan hesaplanmıştır	12,96
<b>Kesin Analiz</b>		
C	Elementel analiz	46,12
O	Farktan hesaplanmıştır	47,8
H	Elementel analiz	6,08
<b>Kimyasal Analiz</b>		
Holoselüloz	[252]	72,36
Lignin	TAPPI T 222 om-02 [253]	29,62
$\alpha$ -selüloz	[254]	45,14
Ekstraktif madde	TAPPI T 204 cm-97 [255]	3,11

## 4.3. KİMYASALLAR

Piroliz deneylerinde katalizör olarak Sigma Aldrich firmasından temin edilen, analitik saflıkta sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çalışmada, laboratuvar ortamında sentezlenen lab. FF reçinesi kontrol grubu olarak belirlenmiştir. Polisan Kimya’dan tedarik edilen ticari FF reçinesi ise

ikinci bir karşılaştırma aracı olarak değerlendirilmiştir. Reçinelerin sentezinde kullanılan sıvı fenol ve formaldehit (%37'lik sulu çözelti) GENTAŞ (İzmit, Türkiye) Kimya'dan temin edilmiştir.

Çizelge 4.4. Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri [256].

Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	NaOH	KOH
Çözünürlüğü	1090 g/l (20 °C)	1130 g/l (20 °C)
Erime Noktası	319 °C	360 °C
Yoğunluğu	2,3 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)	2,04 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
pH Değeri	14 (50 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)	13-14 (50 g/l, H <sub>2</sub> O, 20 °C)

#### 4.4. BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ

Biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik piroliz işlemleri Şekil 4.2'de gösterilen vakum piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör, 24 cm iç çapa ve 36 cm uzunluğa sahip olup paslanmaz çelikten üretilmiştir. Reaktör, 2000-watt güce sahip ısıtıcı rezistanslı fırın tarafından çevrelenmektedir. Sistemin iç sıcaklığı reaktöre bağlı bir adet ısı çift tarafından ölçülmektedir. Ortam basıncı ise sisteme bağlı vakum pompası ile ayarlanmaktadır.

Her bir yavaş piroliz işleminde 2000 gr talaş reaktöre yerleştirilmiştir. Katalitik piroliz deneylerinde ise odun talaşına ek olarak, ağırlıkça %10 (200 gr) oranında katalizör, reaktöre eklenmiştir. Reaktör 15 °C/dk'luk ısıtma hızı ile 500 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 60 dakika boyunca 10 kPa vakum basıncı altında bekletilmiştir. Piroliz işlemi sırasında oluşan uçucu ürünler vakum atmosferinde reaktör çıkışına bağlı hava soğutmalı kondenserden geçirilerek sıvı toplama tanklarında toplanmıştır. Reaktör piroliz işlemi sonrası vakum atmosferinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen biyoyağlar reçine sentezi öncesi mesh boyutu 75 µm olan filtre kâğıdı ile süzülmüştür. Her bir piroliz işleminden elde edilen biyoyağ verimlilikleri Eşitlik 4.5'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{biyoyağ}_{-}\text{verimliliği}(\%) = \frac{\text{biyoyağ}_{-}\text{miktarı}(g)}{\text{biyokütle}_{-}\text{miktarı}(g)} \times 100 \quad (4.5)$$



Şekil 4.2. Vakum piroliz ünitesi.

#### 4.5. BİYOYAĞLARIN KİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Biyoyağların kimyasal yapıları GC-MS ve FT-IR analizleri ile karakterize edilmiştir. Spektroskopi analizinde alpha FT-IR cihazı kullanılmıştır. Her bir işlem  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ile  $400 \text{ cm}^{-1}$  frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Spektroskopi analizlerinde yaklaşık 10 mg ağırlığındaki biyoyağ örnekleri, piroliz işlemi sonrası filtre edilerek kullanılmıştır.

GC-MS analizleri, Agilent 6890 N Network GC bağlı Agilent 5973 MS cihazında, 30 m uzunluğunda,  $0,25 \mu\text{m}$  iç çapı ve  $0,25 \text{ mm}$  film kalınlığında HP-5 tipi kapiler kolonda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak  $1,2 \text{ ml/dk}$  akış hızında helyum gazı kullanılmıştır. GC-MS analizlerinde başlangıç fırın sıcaklığı  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Sistem  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye dakikada  $2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir sıcaklık artışıyla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika boyunca bekletilmiştir. Daha sonra  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye  $8 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ ,  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye  $15 \text{ }^\circ\text{C/dk}$ 'lık sıcaklık artış hızlarıyla ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 10 dk bekletilmiştir. Pik tanımlamaları WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

#### 4.6. REÇİNELERİN KİMYASAL SENTEZİ

Reçinelerin kimyasal sentezinde kullanılan cam reaktör Şekil 4.3'de verilmiştir. Çalışmada, lab. FF reçineleri referans grubu olarak değerlendirilmiştir. Lab. FF reçinesi sentezinde kullanılan fenol miktarına ağırlıkça %10-%50 oranlarında biyoyağ, ek bir işlem uygulanmadan ikame edilmiştir. Kontrol grubu için yapılan FF (lab. FF) sentezinde 700 gr fenol (formaldehit/fenol molar oranı=2), 1100 gr formaldehit ve 62,5 gr NaOH (%50 solüsyon) tutkal reaktörüne yüklenmiştir. Reaktör oda sıcaklığından 60 °C'ye kadar sürekli karıştırılarak ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta pH kontrolü yapılarak NaOH (%50 solüsyon) kullanımı ile pH değerinin 9,5'in üzerinde kalması sağlanmıştır. Reaktörün ısıtıcısı açılarak reaksiyon sıcaklığı 85-90 °C sıcaklık aralığında, 60 dakika boyunca sürekli karıştırılarak tutulmuştur. Viskozite kontrolü, reaktörün alt bölümünde yer alan vanadan alınan örneklerin bir beherde 40 °C'ye kadar soğutulması ile gerçekleştirilmiştir. Reçinelerin viskoziteleri reaksiyon boyunca kontrol altında tutulmuştur. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından soğutma başlatılmış ve reaktör 60 °C'ye kadar soğutulmuştur. Bu sıcaklıkta ikinci kısım 62,5 gr NaOH (%50 solüsyon) reaktöre eklenerek karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

BFF reçinelerinin sentezinde ise; lab. FF reçinesinin sentezinde kullanılan kimyasal miktarları sabit tutulmuştur. Buna göre, ağırlıkça %10 biyoyağ ikamesinde üretilen BFF reçinesi sentezinde 70 gr biyoyağ ve 7 gr NaOH (ağırlıkça biyoyağın %10'u) bir beherde, manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığından 90 °C'ye kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. Ardından karışım 60°C'ye kadar soğutulmuş ve 630 gr fenol ve 1100 gr formaldehit ile birlikte tutkal reaktörüne yüklenmiştir. Sıcaklık 60 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 55,5 gr NaOH (ilk aşamada 62,5 gr tamamlanmıştır) karışıma eklenmiştir. Bu aşamada, pH değerinin 9,5'in üzerinde kalmasına dikkat edilmiştir. Reaktörün sıcaklığı 85-90 °C'ye ayarlanmış ve reaksiyon bu sıcaklıkta 60 dakika boyunca sürdürülmüştür. Reaktörün 60 °C'ye kadar soğutulmasıyla 62,5 gr NaOH (%50 solüsyon) karışıma eklenmiştir. Ardından reaktör oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Biyoyağın %20, %30, %40 ve %50 ikamesinde de aynı sentez prosedürü uygulanmıştır.



Şekil 4.3. Reçine sentez reaktörü.

#### **4.7. SENTEZ REÇİNELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ**

Lab. FF, ticari FF ile BFF reçinelerinin fiziksel özelliklerinden pH, viskozite, jel süresi ve katı madde miktarları belirlenmiştir. Reçinelerin pH değerleri TES-1380 dijital pH metre cihazı ile ölçülmüştür. Viskozite değerleri ise 25 °C sıcaklıkta Brookfield dijital vizkozmetre (model: Dv-IPrime) cihazı ile belirlenmiştir. Reçinelerin jel süreleri, 100 °C sıcaklıktaki su içerisinde bir test tüpünde bulunan 5 gr reçinenin daldırılması ile tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta sürekli karıştırılan reçinenin karışımının mümkün olmadığı süre jel süresi olarak kaydedilmiştir. Sentez ve kontrol grubu FF reçinelerinin katı madde miktarları reçinelerin 120 °C'de 120 dakika boyunca bekletilmesi sonucu belirlenmiştir. Buna göre, darası alınan cam bir kaba 2 gr reçine konularak 120 °C sıcaklıktaki bir fırında 120 dakika bekletilmiştir. Belirtilen süre sonunda fırından çıkarılan numuneler desikatörde bekletilerek tartılmıştır. Cam kaptaki kalan numune miktarından reçinelerin katı madde içerikleri hesaplanmıştır.

#### **4.8. SENTEZ REÇİNELERİN KİMYASAL VE TERMAL ANALİZLERİ**

Kontrol grubu FF, ticari FF ile BFF reçinelerinin kimyasal yapıları FT-IR, termal davranışları ise TGA analizleri ile incelenmiştir.



#### 4.8.1. Reçinelerin FT-IR Analizleri

Biyoyağ, fenol ve formaldehitin kimyasal sentezi ile üretilen, 10 mg ağırlığındaki reçine örneklerine ait fonksiyonel gruplar, Karabük Üniversitesi, Demir Çelik Enstitüsü Laboratuvarı'nda Alpha marka FT-IR spektrum cihazında, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  frekans aralığında tespit edilmiştir.

#### 4.8.2. Reçinelerin TGA Analizleri

Sentez, ticari ve kontrol grubu FF reçinelerin termal davranışları Karabük Üniversitesi, Demir Çelik Enstitüsü Laboratuvarı'nda bulunan termogravimetrik analiz cihazında (HITACHI STA 7300) incelenmiştir. Her bir termogravimetrik analizde yaklaşık 10 mg numune kullanılmış olup, numuneler 5  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızında, 20  $^{\circ}\text{C}$ ' den 600  $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak 25 ml/dk akış hızında saf azot kullanılmıştır.

### 4.9. YÖNLENDİRİLMİŞ YONGA LEVHA ÜRETİMİ

Biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik pirolizinden elde edilen biyoyağlar ile sentezlenen BFF, ticari FF ve kontrol grubu FF reçineleri ile OSB levhaları üretilmiştir. OSB levhalarının üretimi İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Odun Mekaniği ve Teknolojisi Anabilim Dalında bulunan Ahşap Kompozit Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kavak odunundan üretilen yongalar, Kastamonu/Türkiye'de ticari olarak üretim yapan Kronospan OSB fabrikasından kurutulmuş ve tutkalsız olarak temin edilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. OSB levhaların üretiminde kullanılan yongalar.

Üretim öncesi homojen bir rutubete sahip olması amacıyla OSB yongaları, hava sirkülasyonlu kurutma fırınında %2-3 rutubet miktarına kadar kurutulmuştur (Şekil 4.5). Kurutulan yongalar, ortam ile rutubet alış-verişinde bulunmaması amacıyla, açık havada bekletilmeksizin, tutkallama öncesi plastik torbalarda ağzı kapalı şekilde muhafaza edilmiştir. İlk olarak yüzey tabaka yongaları tutkallama makinasına yerleştirilmiştir ve dönmekte olan tamburlu tutkallama makinası, tutkallama tabancası yardımı ile reçineyi tanecikli olacak şekilde püskürtmüştür. Reçine yonga ağırlığına oranla %10 olarak kullanılmıştır. Bu işlem yaklaşık 3-4 dakika sürdürülmüştür. Tutkallamayı takiben, karıştırma kolları ile tutkallama makinesi içerisinde tutkalın homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için 2 dakika daha karıştırılmıştır.



Şekil 4.5. OSB yongalarının kurutulması.

OSB taslağının yüzey ve orta tabakalarında kullanılan yonga oranları ağırlık esasına göre dozajlanmıştır. Buna göre, yongalar ağırlık esasına göre 3 kısma bölünmüş olup, her bir kısım levhanın bir tabakasını oluşturacak şekilde serme yapılmıştır. Serme işlemi, 40 cm x 40 cm ölçülerindeki şekillendirme çerçevesi içerisine yerleştirilmiş olan pres sacının üzerine teflon kâğıt konularak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak tutkallanan alt tabaka yongaları homojen ve tek yöne doğru olacak şekilde serilmiştir. Bunu takiben orta tabaka yongaları alt tabaka yongalarına dik olacak şekilde serilmiştir. Üst tabaka yongaları ise alt tabaka yongalarına paralel olacak şekilde serilerek 3 tabakalı bir yapı elde edilmiştir. En üste teflon kâğıt ve üst pres sacı yerleştirilerek ön presleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben elde edilen

taslak sıcak prese vermeye hazır hale getirilmiştir. Levha taslakları elektrikle ısıtılan, tek katlı, laboratuvar tipi hidrolik preste levha haline getirilmiştir. Levha kalınlığı 10 mm olacak şekilde kalınlık takozları kullanılmıştır. OSB üretiminde tüm levhalar için sabit tutulan presleme şartları pres sıcaklığı: 190 °C, pres basıncı: 3,5 N/mm<sup>2</sup>, pres süresi: 8 dakika olarak ayarlanmıştır. Presten çıkarılan ortalama 10 mm kalınlığındaki levhalar iç ve dış tabakaları arasındaki sıcaklık ve rutubet farklılığını gidermek amacıyla üst üste istif edilerek üst yüzeyleri kapatılmış ve ağırlık yerleştirilmiştir. Bu şekilde levha sıcaklığı oda sıcaklığına indirilerek levhalarda oluşabilecek şekil bozukluklarına engel olunmuştur. Bunu takiben levhalar, sıcaklığı 20 ± 2 °C ve bağıl nemi %65 ± 5 olan klima odasında istiflenerek fiziksel ve mekanik testler öncesinde değişmez ağırlığa ulaşmaya kadar bekletilmiştir. Bu şekilde kondisyonlanan test levhaları, daire testere ile kesilerek fiziksel ve mekanik testler için uygun hale getirilmiştir. Hazırlanan örnekler test anına kadar tekrar klima odasında muhafaza edilmiştir. Çizelge 4.5’ de OSB üretiminde kullanılan reçineler, biyoyağ ikame seviyeleri ve reçinelerin etiketlendiriliş biçimleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. OSB örneklerinin üretiminde kullanılan reçineler.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı
Ticari FF	0	Ticari-FF
Lab. FF	0	Lab-FF
Katalizörsüz-BFF	10	%10T-BFF
	20	%20T-BFF
	30	%30T-BFF
	40	%40T-BFF
	50	%50T-BFF
Katalitik-BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF
	20	%20NaOH-BFF
	30	%30NaOH-BFF
	40	%40NaOH-BFF
	50	%50NaOH-BFF
Katalitik-BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF
	20	%20KOH-BFF
	30	%30KOH-BFF
	40	%40KOH-BFF
	50	%50KOH-BFF

#### 4.10. LEVHALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ

OSB örneklerinin fiziksel özelliklerinden hava kurusu yoğunluğu, kalınlığına şişme ve su alma oranları (24 saat) ile rutubet değişimi sonucu levha boyutlarında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Levhalarının fiziksel özelliklerinin tespitinde yararlanılan standart yöntemler ve örnek sayıları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Fiziksel özelliklerin belirlenmesinde uygulanan yöntemler, örnek boyutları ve sayıları.

Test Adı	İlgili Standart	Örnek Boyutları	Örnek Sayısı
Yoğunluk tayini	TS EN 323 [257]	50x50x10 mm	8
Kalınlığına şişme oranı (24 saat)	TS EN 317 [258]	50x50x10 mm	8
Su alma oranı (24 saat)	ASTM D1037 [259]	50x50x10 mm	8
Boyutsal değişim	DIN EN 318 [260]	300x50x10 mm	10

Hazırlanan deney örnekleri testler öncesinde, sıcaklığı  $20 \pm 2$  °C ve bağıl nemi %65  $\pm 5$  olan klima odasında değişmez ağırlığa ulaşmaya kadar bekletilmiştir. Deney örneklerinin yoğunluk tayinleri TS EN 323 esaslarına göre gerçekleştirilmiştir [257]. Her bir deney grubu için 8’er adet 50x50x10 mm ölçülerinde örnek kullanılarak gerçekleştirilen yoğunluk tayini testlerinde Eşitlik 4.6’dan yararlanılmıştır.

$$\delta = \frac{m}{V} \quad (4.6)$$

$\delta$  : Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)  
 $m$  : Örnek ağırlığı (g)  
 $V$  : Örnek hacmi (cm<sup>3</sup>)

OSB örneklerinin kalınlığına şişme oranları TS EN 317 esaslarına göre belirlenmiştir [258]. Buna göre her bir deney grubu için 8’er adet örnek, suda bekletilmeden önce tam orta noktalarından  $\pm 0,01$  mm duyarlılıktaki dijital kumpas yardımı ile ölçülmüştür. Ölçüm sonrasında deney örnekleri  $20 \pm 2$  °C sıcaklıktaki distile suda toplam 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda sudan çıkarılan örnekler, fazla suları

bir bez yardımı ile alınarak kalınlıkları tekrar aynı noktadan ölçülmüştür. Örneklerin kalınlığına şişme oranları Eşitlik 4.7 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{T_m - T_c}{T_c} \times 100 \quad (4.7)$$

$\alpha$  : Kalınlığına şişme oranı (%)

$T_m$  : 24 saat suda bekletilen örneklerin kalınlığı (mm)

$T_c$  :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında kondisyonlanmış örneklerin kalınlığı (mm)

Örneklerin su alma oranları ASTM D1037 esaslarına göre belirlenmiştir [259]. Her bir deney grubu için 50x50x10 mm boyutlarında 8'er adet örnek kullanılmıştır. Örnekler suda bekletilmeden önce  $\pm 0,01$  g hassasiyetteki terazi ile tartılmıştır. Tartım sonrasında deney örnekleri  $20 \pm 2$  °C sıcaklıktaki distile suda toplam 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda sudan çıkarılan örnekler, fazla suları bir bez yardımı ile alınarak, ağırlıkları tekrar belirlenmiştir. Örneklerin su alma oranları Eşitlik 4.8'e göre hesaplanmıştır.

$$\beta = \frac{m_m - m_c}{m_c} \times 100 \quad (4.8)$$

$\beta$  : Su alma oranı (%)

$m_m$  : 24 saat suda bekletilen örneklerin ağırlığı (g)

$m_c$  :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında kondisyonlanmış örneklerin ağırlığı (g)

Örneklerin boyutsal değişimleri DIN EN 318 esaslarına göre hesaplanmıştır [260]. Buna göre boyutsal değişim,  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta, rutubet değişimi ile örneklerin kalınlık ve uzunluğunda meydana gelen değişimi (%) ifade etmektedir. İklimlendirme kabiniinde  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında değişmez ağırlığa ulaşan örneklerin kalınlıkları ve uzunlukları ölçülmüştür. Daha sonra sıcaklık  $20 \pm 2$  °C'de sabit olmak üzere bağıl nem  $\%85 \pm 5$ 'e yükseltilmiş ve

örnekler değişmez ağırlığa ulaşıncaya kadar tekrar aynı noktalardan ölçüm yapılmıştır. Aynı prosedür  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%30 \pm 5$  bağıl nem şartlarında da tekrarlanarak rutubet değişimi ile örneklerde meydana gelen boyutsal değişim belirlenmiştir.

Bağıl nemin  $\%65$ 'den  $\%85$ 'e yükseltilmesiyle kalınlıkta ve uzunlukta meydana gelen değişim sırasıyla Eşitlik 4.9 ve Eşitlik 4.10' göre hesaplanmıştır.

$$TE_{65-85} = \frac{T_{85} - T_{65}}{T_{65}} \times 100 \quad (4.9)$$

$TE_{65-85}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta bağıl nemin  $\%65$ 'den  $\%85$ 'e yükseltilmesiyle örneklerin kalınlığında meydana gelen artış (%)

$T_{85}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%85$  bağıl nem şartlarındaki örnek kalınlığı (mm)

$T_{65}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65$  bağıl nem şartlarındaki örnek kalınlığı (mm)

$$LE_{65-85} = \frac{L_{85} - L_{65}}{L_{65}} \times 100 \quad (4.10)$$

$LE_{65-85}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta bağıl nemin  $\%65$ 'den  $\%85$ 'e yükseltilmesiyle örneklerin uzunluğunda meydana gelen artış (%)

$L_{85}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%85$  bağıl nem şartlarındaki örnek uzunluğu (mm)

$L_{65}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65$  bağıl nem şartlarındaki örnek uzunluğu (mm)

Bağıl nemin  $\%65$ 'den  $\%30$ 'a düşürülmesiyle kalınlıkta ve uzunlukta meydana gelen değişim sırasıyla Eşitlik 4.11 ve Eşitlik 4.12'ye göre hesaplanmıştır.

$$TC_{65-30} = \frac{T_{65} - T_{30}}{T_{65}} \times 100 \quad (4.11)$$

$TC_{65-30}$ :  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta bağıl nemin  $\%65$ 'den  $\%30$ 'a düşürülmesiyle örneklerin kalınlığında meydana gelen azalma (%)

$T_{30}$  :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve %30 bağıl nem şartlarındaki örnek kalınlığı (mm)

$$LC_{65-30} = \frac{L_{65} - L_{30}}{L_{65}} \times 100 \quad (4.12)$$

$LC_{65-30}$  :  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta bağıl nemin %65'den %30'a düşürülmesiyle örneklerin uzunluğunda meydana gelen azalma (%)

$L_{30}$  :  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve %30 bağıl nem şartlarındaki örnek uzunluğu (mm)

#### 4.11. LEVHALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ

OSB örneklerinin mekanik özelliklerinden eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, levha yüzeyine dik yönde çekme direnci, vida tutma gücü ve yıpranma testinden sonra levha yüzeyine dik yönde çekme direnci incelenmiştir. Levhaların mekanik özelliklerinin tespitinde yararlanılan standart yöntemler ve örnek sayıları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde uygulanan yöntemler, örnek boyutları ve sayıları.

Test Adı	İlgili Standart	Örnek Boyutları	Örnek Sayısı
Eğilme direnci*	TS EN 310 [261]	250x50x10 mm	8
Eğilmede elastikiyet modülü*	TS EN 310 [261]	250x50x10 mm	8
Levha yüzeyine dik yönde çekme direnci	TS EN 319 [262]	50x50x10 mm	10
Vida tutma gücü (kenar ve yüzey)	TS EN 320 [263]	50x50x10 mm	10
Yıpranma testinden sonra (EN 321) levha yüzeyine dik yönde çekme direnci	EN 321+TS EN 319 [262,264]	50x50x10 mm	10

\*Levha boyuna dik ve paralel yönler için gerçekleştirilmiştir.

Örneklerin eğilme dirençleri ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri TS EN 310 esaslarına göre belirlenmiştir [261]. Eğilme direnci ve elastikiyet modülü testleri örneklerin dik ve paralel yönlerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deney grubu ve yön

için 8'er adet olmak üzere eğilme direnci ve elastikiyet modülü testlerinde toplam 272 adet örnek kullanılmıştır. İklimlendirme kabiniinde  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında değişmez ağırlığa ulaşan örneklerin eğilme dirençleri ve eğilmeye elastikiyet modülü değerleri sırasıyla Eşitlik 4.13 ve Eşitlik 4.14'e göre hesaplanmıştır.

$$\sigma_e = \frac{3xF_{\max} \cdot xL}{2xbxh^2} \quad (4.13)$$

$\sigma_e$  : Eğilme direnci (N/mm<sup>2</sup>)

$F_{\max}$  : Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

$L$  : Destekler arası açıklık (mm)

$b$  : Örnek genişliği (mm)

$h$  : Örnek kalınlığı (mm)

$$E = \frac{FxL^3}{4x\Delta fxbxh^3} \quad (4.14)$$

$E$  : Elastikiyet modülü (N/mm<sup>2</sup>)

$F$  : Deformasyonu sağlayan kuvvet (N)

$L$  : Destekler arası açıklık (mm)

$\Delta f$  : Eğilme miktarı (mm)

$b$  : Örnek genişliği (mm)

$h$  : Örnek kalınlığı (mm)

Levha yüzeyine dik yönde çekme direnci TS EN 319 esaslarına göre belirlenmiştir [262]. 50x50x10 mm boyutlarında hazırlanan toplam 170 adet örnek iklimlendirme kabiniinde  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında değişmez ağırlığa ulaşmaya kadar bekletilmiştir. Örneklerin levha yüzeyine dik yönde çekme dirençleri Eşitlik 4.15'e göre hesaplanmıştır.

$$f_{\zeta d} = \frac{F_{\max}}{A} \quad (4.15)$$



$f_{\zeta d}$  : Levha yüzeyine dik yönde çekme direnci (N/mm<sup>2</sup>)

$F_{\max}$  : Kırılma anındaki maksimum kuvvet (N)

A : Kesit alanı (mm<sup>2</sup>)

Örneklerin vida tutma kabiliyetleri TS EN 320 esaslarına göre belirlenmiştir [263]. Vida tutma kabiliyeti testleri için kenar ve yüzey kesit olmak üzere toplam 340 adet örnek hazırlanmıştır. Testlerde anma boyutu 4,2x38 mm olan paslanmaz çelik vidalar kullanılmıştır. Vidalama işlemi, hem kenar hem de yüzey kesit olmak üzere örneklere  $2,7 \pm 0,1$  mm genişliğinde,  $19 \pm 1$  mm derinliğinde kılavuz delikleri açılarak gerçekleştirilmiştir. Kılavuz delikleri örneklerin orta noktaları belirlenerek açılmıştır. Vidalama işleminden sonra örnekler  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında değişmez ağırlığa ulaşınca kadar kondisyonlanmıştır. Testlerde ulaşılan maksimum yük vida tutma gücü (N) olarak kaydedilmiştir.

Yıpranma testleri EN 321 esaslarına göre gerçekleştirilmiştir [264]. Buna göre test örnekleri 3 aşamalı bir sürece tabi tutulmuştur. Bu aşamalar;

1.  $72 \pm 1$  saat boyunca  $20 \pm 2$  °C sıcaklıkta suda bekletme,
2. 24 saat boyunca  $-15 \pm 2$  °C’de dondurma kabininde bekletme ve
3.  $72 \pm 1$  saat boyunca  $70 \pm 1$  °C’de kurutmadır.

Bu süreç 3 kez tekrar edilmiş olup toplam 3 hafta sürmüştür. Süreç sonrasında örnekler  $120$  °C sıcaklıkta 2 saat süre ile etüvde bekletilmiştir. Levha yüzeyine dik yönde çekme direnci testinden önce örnekler, iklimlendirme kabininde  $20 \pm 2$  °C sıcaklık ve  $\%65 \pm 5$  bağıl nem şartlarında değişmez ağırlığa ulaşınca kadar bekletilmiştir.

#### **4.12. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

Çalışmada, ticari FF, lab. FF ve sentez BFF reçineleri ile OSB levhaları üretilmiş olup, bu levhaların fiziksel özelliklerinden; yoğunluk, kalınlığına şişme oranı, su alma oranı ve boyutsal değişimleri, mekanik özelliklerinden; eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, levha yüzeyine dik çekme direnci, vida tutma gücü ve

yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direnci incelenmiştir. Levha örneklerinin fiziksel ve mekanik özelliklerine reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının etkisini belirlemek amacıyla varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

Aralarında  $p < 0,05$ 'e göre önemli fark tespit edilen deney gruplarına Duncan çoklu karşılaştırma testi uygulanmıştır ve ortalama değerler arasındaki fark büyüklük sırasına göre pozisyonları dikkate alınarak kıyaslanmıştır.

## BÖLÜM 5

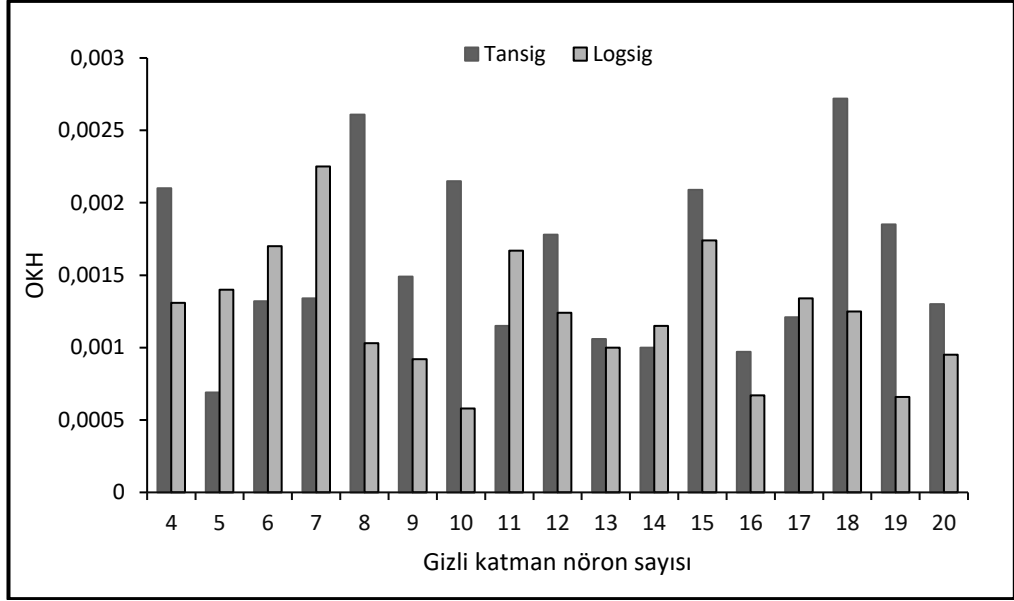
### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 5.1. PİROLİZ SIVI ÜRÜN VERİMLİLİĞİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ

YSA mimarisi ortalama karesel hatayı en aza indirmek amacıyla 34 deneme sonucu belirlenmiştir. Şekil 5.1’de YSA mimarilerine göre hesaplanan ortalama karesel hata değerleri görülmektedir. Buna göre sinir ağının birinci transfer fonksiyonu olarak “*tansig*” ve “*logsig*” fonksiyonları, ikinci transfer fonksiyonu olarak “*purelin*” fonksiyonu test edilmiştir. Gizli katman nöron sayısı ise 4’den 20 nörona kadar deneme yapılarak belirlenmiştir. Şekil 5.1’de oluşturulan ağ modellerinin ortalama karesel hata değerlerinin 0,00058 ile 0,00272 aralığında değiştiği görülmektedir. En küçük ortalama karesel hata değeri olan 0,00058 değerine 10 gizli katman nöron sayısında ve *logsig* gizli katman transfer fonksiyonunda ulaşılmıştır.

Oluşturulan YSA modeli parametreleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Buna göre modellemede; bir giriş katmanı, bir gizli katman ve bir çıkış katmanından oluşan ileri beslemeli geri yayılım ağı uygulanmıştır. Eğitimde, gizli katmanda *logsig*, çıkış katmanında *purelin* transfer fonksiyonları bulunan *trainlm* algoritması seçilmiştir.

Sinir ağının giriş katmanında 12, gizli katmanda 10 ve çıkış katmanında 1 nöron kullanılmıştır. Performans fonksiyonu olarak ortalama karesel hata, veri ayırma fonksiyonu olarak *dividerand* seçilmiştir. Verilerin %70’i eğitim adımında, %15’i test adımında ve %15’i doğrulama adımında kullanılmıştır.



Şekil 5.1. YSA mimarilerine göre OKH değişimi.

Çizelge 5.1. Biyoyağ verimliliği simülasyonunda kullanılan YSA model parametreleri.

Ağ yapısı	İleri beslemeli geri yayılım ağı
Giriş katmanı nöron sayısı	12
Gizli katman sayısı	1
Gizli katman nöron sayısı	10
Çıkış katmanı nöron sayısı	1
Eğitim fonksiyonu	<i>TRAINLM</i>
Gizli katman transfer fonksiyonu	<i>Logsig</i>
Çıkış katmanı transfer fonksiyonu	<i>Purelin</i>
Performans fonksiyonu	OKH
Çevrim sayısı	1000
Doğrulama hata sayısı	15
Veri ayırma fonksiyonu	<i>Dividerand</i>
Veri ayırma	70:15:15

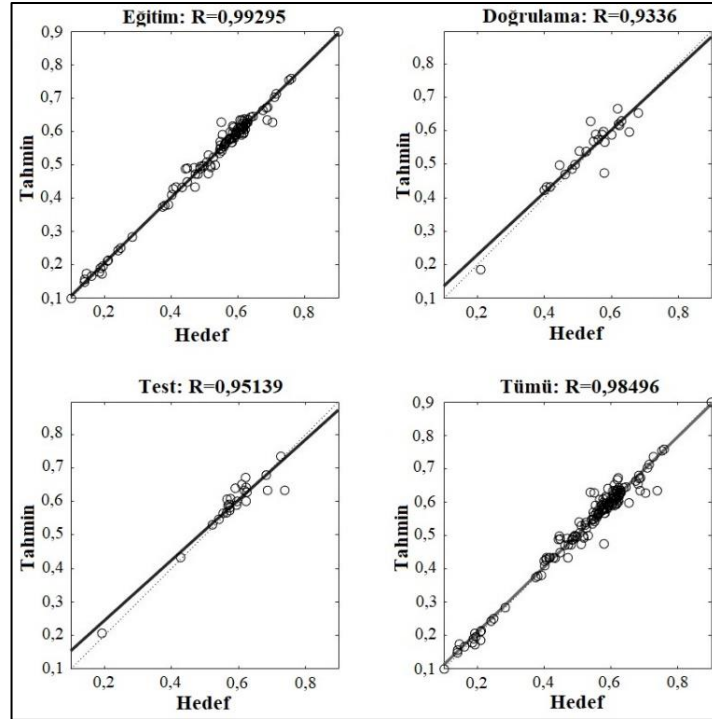
Ağın doğruluğunu değerlendirmek amacıyla korelasyon katsayısı (R), OKH ve OMYH değerleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.2’de eğitim, doğrulama ve test adımları için hesaplanan değerler görülmektedir. Korelasyon derecesini gösteren R değerleri eğitim, doğrulama ve test adımları için sırasıyla 0,992, 0,933 ve 0,951 olarak bulunmuştur. Bire yakın R değerleri, tahmin edilen ile hedeflenen değerler arasında güçlü bir ilişki olduğu anlamına gelmektedir [265]. OMYH değerleri eğitim, doğrulama ve test prosedürleri için sırasıyla %2,39, %5,35 ve %3,70 olarak hesaplanmıştır. OMYH değerleri; %50’den yüksek olan modeller hatalı, %20-50

olan modeller kabul edilebilir, %10-20 olan modeller iyi ve %10'un altında olan modeller ise çok iyi modeller olarak tasnif edilmektedir [266].

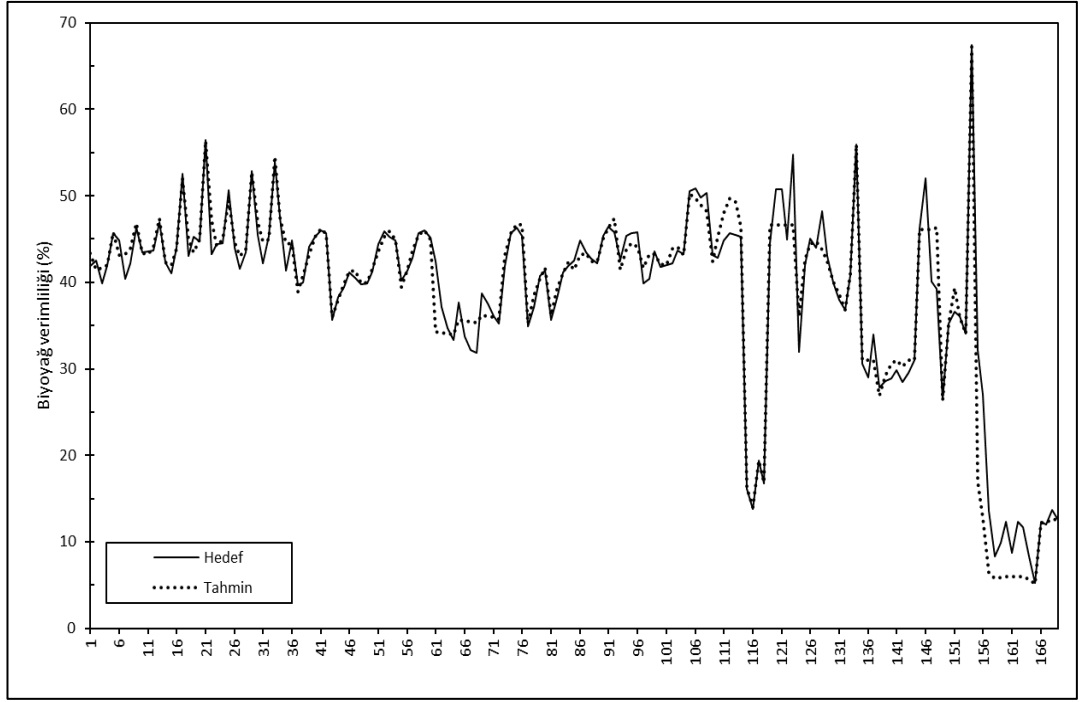
Tahmin edilen ile hedeflenen değerler için regresyon grafikleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekil 5.3'de hedef değerler ile tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 5.3'de hedef değerler ile tahmin değerlerinin eğilimleri incelendiğinde, birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Performans sonuçları; piroliz sıcaklığı, süre, katalizör türü ve oranı, parça boyutu, biyokütle kısmi ve kesin analiz parametrelerini kullanarak oluşturulan YSA modelinin biyoyağ verimliliğini tahmin etmede başarılı olduğunu göstermiştir. Chen vd. biyoyağ verimliliğinin; parça boyutu, sıcaklık, biyokütle kısmi ve kesin analiz parametrelerini kullanarak yapay zekâ teknikleri ile başarılı bir şekilde tahmin edilebileceğini belirtmişlerdir [51].

Çizelge 5.2. Oluşturulan YSA modeli için performans değerleri.

YSA	R	OKH	OMYH (%)
Eğitim	0,992	0,0003	2,39
Doğrulama	0,933	0,0013	5,35
Test	0,951	0,0010	3,70



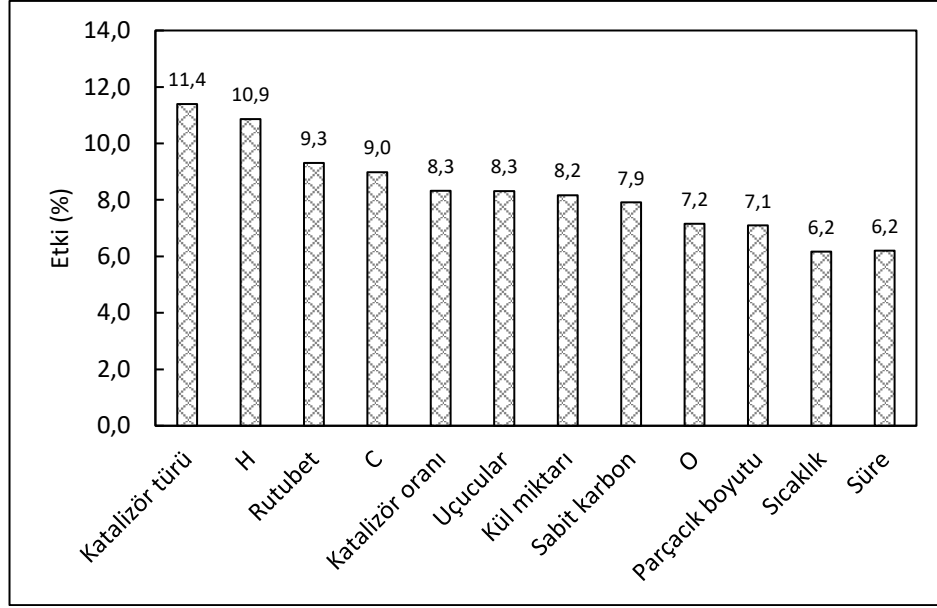
Şekil 5.2. Tahmin edilen değerler ile hedef değerler arasındaki ilişki.



Şekil 5.3. Hedef değerler ile tahmin edilen değerlerin karşılaştırılması.

Eşitlik 4.4 kullanılarak hesaplanan 12 girdinin çıktı üzerine etkileri Şekil 5.4'de verilmiştir. YSA modeli oluşturmak amacıyla seçilen parametrelerin tümünün biyoyağ verimliliği üzerine önemli derecede etkilerinin bulunduğu belirlenmiştir. Biyoyağ verimini etkileyen en önemli parametrenin %11,4 oran ile katalizör türü olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün biyoyağ verimi üzerine kayda değer etkisinin, piroliz sürecine kimyasal eklenmesi ile artan ayrışma reaksiyonlarından kaynaklandığı ifade edilebilir [25,234,267,268].

Katalizör türünü, %7,2 ile %10,9 arasında değişen etki oranları ile biyokütle karakteristikleri (C, H, O, rutubet miktarı, uçucular, kül miktarı, sabit karbon) ve katalizör oranları izlemektedir. Biyokütle parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı ve süresinin biyoyağ verimi üzerine etkileri ise sırasıyla %7,1; %6,2 ve %6,2 olarak tespit edilmiştir. Piroliz sürecinde, genellikle küçük parçaların daha iyi ısınmasından dolayı biyoyağ verimliliği biyokütle parçacık boyutuna bağlı olarak değişmektedir [269]. Yüksek sıcaklıklarda biyokütle bağlarının ayrışmasına bağlı olarak piroliz ürün verimlilikleri değişmektedir. Ayrıca uzun reaksiyon süreleri, piroliz ürünlerin gaz haline dönüşmesine veya termal parçalanmalarına neden olmaktadır [66,160].



Şekil 5.4. Her bir girdi parametresinin biyoyağ verimliliği üzerine etkisi (%).

Oluşturulan yapay sinir ağını simüle etmede yararlanılan MATLAB fonksiyonu aşağıdaki şekilde üretilmiştir [248];

*% Input 1*

```
x1_step1.xoffset = [0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1;0.1];
x1_step1.gain = [2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5;2.5];
x1_step1.ymin = -1;
```

*% Layer 1*

```
b1 = [-3.361381511580741055; -3.1668849313532714262; -3.7723192478176499343;
1.7044796211308304024; -1.3124154446554261444; 0.38856749594300121764;
1.8272534684723225062; 1.6060562656566041984; 1.7455697838484780515;
-2.9454167380686810951];
```

```
IW1_1 = [-2.7052241225949331671 0.2883492984876734333 -0.48296101286979448153
0.60860395465262617787 -0.05229992931571592063 -0.58668110506460335873
-0.43445625474324511828 0.80427785003470708691 2.2389966143195785264
-1.9070192992994339232 1.8543883262945661805 0.90421810867653595878;
-0.59980214883458515818 0.44222798184029299406 1.4153618537109020625
-1.3790787251043710171 1.7470393991633466069 -1.0806982060796346268
-0.92132116226592142283 1.5276263058703087871 -1.6945009009351028606
-0.80810619690706442242 0.56266430031381753363 -1.9973041598123713047;
-3.8850255487807037191 0.60728580974347856625 -0.49643983102999800217
2.6067409911875745188 0.46251533999099053718 -1.2660156833622508987
-1.5148305424184311807 -1.1997586087562401858 0.65303362953812993386
-2.098964209901400757 -2.5183569534312373328 1.7345465895184932759;
0.29300326729564507566 -1.9030025726131747366 0.39476137341393724434
-1.4984656194053482814 0.40003027080584852015 2.0568834770420099112
-0.42329328776436642157 -1.221761450924665704 -0.62080872554726851398
-1.1520128187851066404 1.2842711147390477588 -1.8058236378418921486;
4.7556682100550915493 -0.24793057623735648143 2.0246847852595739603
```

```

0.6005058220598378238    0.63250460547018871882    -1.5184371967880267995
1.4441331942734938476    -1.9843477408175109744    -0.37616513698986081549
0.12547729801692461549    0.37690463903283571989    1.1827643988853109303;
1.0482474097392966428    -0.26052905425941197404    -1.0015985112733896134
1.1943353441966286788    -0.21151569096192565644    0.82179781935165729934
3.3628454651606660697    0.1661696689248545189    -2.1743580808741520549
-0.63890741526293803876    0.2562476721996432838    3.8053394610450763658;
0.081786211418013385344    0.5317538052784723801    1.0065713511097047483
0.72478553363850639624    0.54756078853749501345    -2.1713404003152247945
-0.23327611632960726373    -1.6651608292759925156    -1.180901229230451932
-0.83237918872408700466    0.5953022459860631832    -0.29727324162356183468;
0.91187227742775989192    -0.44376953614182879093    -1.1656785226458088456
-1.1055639706138546963    -1.4588180330085498415    1.0696388961905196613
0.19099135650587950597    -1.4550263523130555487    -0.12608562778691803641
-2.9439494428516508329    1.4159399732239958958    0.75788178479729606529;
0.59013180617440108566    -3.1921262268944419205    -0.43793642646947628094
-0.3931020170316534279    2.1967678189431483204    0.56081231016309929238
-1.0526648996654297541    -0.12635752497732574695    -0.97260982262895323558
-0.53981654003718793078    -0.17508395005332302863    -1.029958924313277846;
-0.12278717580444961643    -3.9230220060693894446    -1.1854935926561880333
1.1044159744269723689    1.0314600563095590591    -1.567231488370221193
-1.6767803281827264872    -1.0049946787866168574    0.24664413755206365808
2.6021100261982388346    0.71546851272294875734    0.70544773201179999944];

```

```
% Layer 2
```

```
b2 = -0.78120103744301427895;
```

```
LW2_1 = [-1.5165811599416245681 1.9717253565262959913 3.5772803851174854728
-1.5385909844811760383 2.2852143783119278631 -3.0784230167128945332
-2.3686632586316798132 2.5705417104041616838 1.6094219232148470056
0.37430820354006122397];
```

```
% Output 1
```

```
y1_step1.ymin = -1;
y1_step1.gain = 2.5;
y1_step1.xoffset = 0.1;
```

```
% ===== SIMULATION =====
```

```
% Format Input Arguments
```

```
isCellX = iscell(X);
if ~isCellX
    X = {X};
end
```

```
% Dimensions
```

```
TS = size(X,2); % timesteps
if ~isempty(X)
    Q = size(X{1},2); % samples/series
else
    Q = 0;
end
```

```
% Allocate Outputs
```

```
Y = cell(1,TS);
```

```
% Time loop
```



```

for ts=1:TS

    % Input 1
    Xp1 = mapminmax_apply(X{1,ts},x1_step1);

    % Layer 1
    a1 = logsig_apply(repmat(b1,1,Q) + IW1_1*Xp1);

    % Layer 2
    a2 = repmat(b2,1,Q) + LW2_1*a1;

    % Output 1
    Y{1,ts} = mapminmax_reverse(a2,y1_step1);
end

% Final Delay States
Xf = cell(1,0);
Af = cell(2,0);

% Format Output Arguments
if ~isCellX
    Y = cell2mat(Y);
end
end

% ===== MODULE FUNCTIONS =====

% Map Minimum and Maximum Input Processing Function
function y = mapminmax_apply(x,settings)
    y = bsxfun(@minus,x,settings.xoffset);
    y = bsxfun(@times,y,settings.gain);
    y = bsxfun(@plus,y,settings.ymin);
end

% Sigmoid Positive Transfer Function
function a = logsig_apply(n,~)
    a = 1 ./ (1 + exp(-n));
end

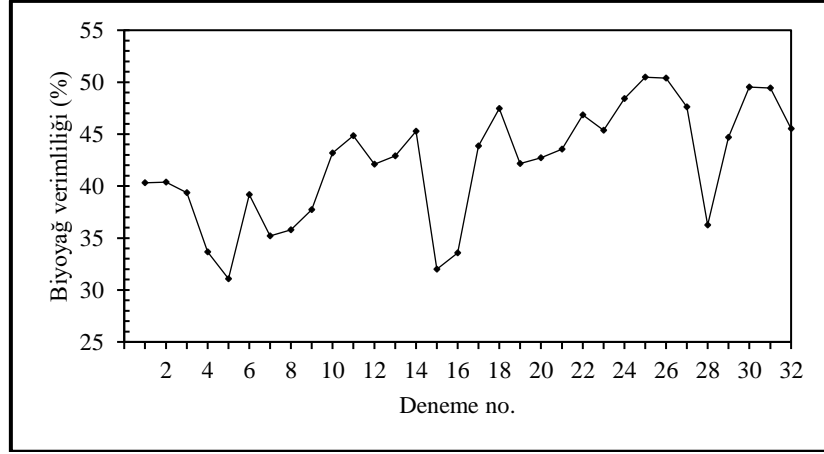
% Map Minimum and Maximum Output Reverse-Processing Function
function x = mapminmax_reverse(y,settings)
    x = bsxfun(@minus,y,settings.ymin);
    x = bsxfun(@rdivide,x,settings.gain);
    x = bsxfun(@plus,x,settings.xoffset);
end

```

Çizelge 5.3’de tahminleme sürecinde kullanılan parametre değerleri, Şekil 5.5’de ise YSA tahmin sonuçları verilmiştir. YSA ile tahminleme sürecinde, biyoyağın %50 verimlilik değeri gerekli deney sayısını azaltması bakımından yeterli görülmüş ve bu değere ulaşılması durumunda tahminleme işlemine son verilmiştir. Buna göre, %50,47 sıvı ürün verimliliğine 500 °C’de, 60 dakika piroliz süresinde ve 1,22 mm biyokütle parça boyutunda (25 numaralı deneme) ulaşılmıştır.

Çizelge 5.3. Tahminleme sürecinde kullanılan parametre değerleri.

Deneme No.	Rutubet (%)	Kül Miktarı (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	C (%)	O (%)	H (%)	Parça Boyutu (mm)	Katalizör Türü	Katalizör Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	2,00	-	-	350	90
2	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	0,80	-	-	350	90
3	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	0,80	-	-	300	90
4	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	15,0	-	-	400	10
5	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	40,0	-	-	450	10
6	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	40,0	-	-	450	20
7	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	5,50	-	-	450	30
8	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	5,50	-	-	300	20
9	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	5,50	-	-	450	10
10	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	1,22	FeCl <sub>3</sub>	10	500	60
11	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	1,22	NaOH	10	500	60
12	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	1,22	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	500	60
13	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	1,22	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	500	60
14	4,76	1,90	82,87	10,47	44,70	47,49	5,32	1,22	KOH	10	500	60
15	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	NaOH	10	500	60
16	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	KOH	10	500	60
17	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	FeCl <sub>3</sub>	10	500	60
18	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	NaOH	10	500	60
19	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	500	60
20	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10	500	60
21	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	KOH	10	500	60
22	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,40	-	-	300	70
23	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	-	-	300	60
24	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	-	-	400	60
25	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	-	-	500	60
26	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	-	-	600	60
27	8,44	0,44	78,16	12,96	46,12	47,80	6,08	1,22	-	-	700	60
28	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	0,80	-	-	500	20
29	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	0,80	-	-	500	40
30	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	0,80	-	-	500	60
31	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	0,80	-	-	500	80
32	7,64	0,34	77,86	14,16	46,55	46,98	6,47	0,80	-	-	500	100



Şekil 5.5. YSA tahmin sonuçları.

Ağın optimizasyonu sırasında veriler eğitim, doğrulama ve test safhaları için üç gruba ayrılmıştır. Daha önce kullanılmamış veri seti ile ikinci bir test aşaması, oluşturulan modelin güvenilirliğini kontrol etmek açısından önem arz etmektedir. Yeni veri seti oluşturmak amacıyla YSA ile tahmin sonucu ulaşılan koşullarda piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, tahmin sonuçları ile kıyaslanarak modelin güvenilirliği test edilmiştir. Çizelge 5.4’de deneysel sonuçlar ile YSA tahmin sonuçlarının karşılaştırılması verilmiştir. Deneysel çalışmalarda, ortalama 1,22 mm parça boyutuna sahip sarıçamın 500 °C’de, 60 dakika katalizörsüz pirolizi sonucu biyoyağ verimliliğinin %52,19 olduğu tespit edilmiştir. Aynı piroliz koşullarında, YSA küçük bir fark ile biyoyağ verimliliğini %50,47 olarak tahmin etmiştir. Deneysel sonuçlar katalizör olarak biyokütleğe ağırlıkça %10 oranında NaOH ve KOH kullanıldığında biyoyağ verimliliğinin sırasıyla %46,42 ve %45,17 olduğunu göstermiştir. YSA aynı koşullarda biyoyağ verimliliğini NaOH katalizörü için %47,46, KOH katalizörü için %43,55 olarak tahmin etmiştir.

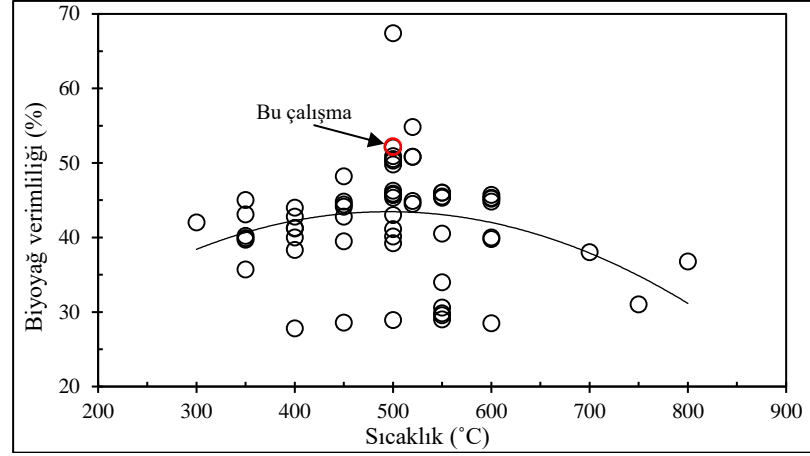
Deneysel sonuçlar ile YSA tahmin sonuçları benzer eğilim göstererek, katalizör kullanımının biyoyağ verimliliğini düşürdüğünü ortaya koymuştur. Bu yüzden katalizörsüz biyoyağ üretiminde ulaşılan %50 üzeri verimlilik değerine katalitik biyoyağ üretiminde ulaşamamıştır. Bu sonuç, daha önce gerçekleştirilen çalışmalar ile uyum içerisindedir. Özbay, biyokütleğin pirolizinde KOH katalizörünün kullanımının sıvı ürün verimliliğinde azalmaya neden olduğunu rapor etmiştir [25]. Rutkowski, piroliz sürecine biyokütleğe ağırlıkça %10 oranında çinko klorür ve

potasyum karbonat katalizörlerinin ilavesinin sıvı üründe azalmaya, katı ve gaz üründe ise artışa neden olduğunu ifade etmiştir [267]. Bir diğer çalışmada ise Guedes vd. piroliz sürecinde biyoyağ verimliliğini düşürmesine rağmen katalizörün, ürün kalitesini arttırdığını bildirmişlerdir [66]. Deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olan tahmin sonuçları oluşturulan modelin piroliz biyoyağ verimliliğini tahmin etmede güvenilirliğini göstermektedir.

Çizelge 5.4. Deneysel sonuçlar ile YSA tahmin sonuçlarının karşılaştırılması.

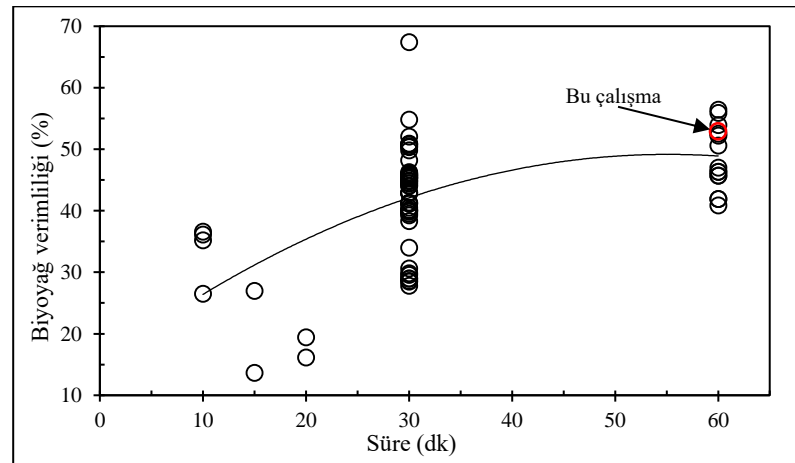
Yöntem	Biyokütle	Sıcaklık (°C)	Piroliz Süresi (dk)	Katalizör Türü	Katalizör Oranı (%)	Parça Boyutu (mm)	Biyoyağ Verimliliği (%)
YSA	Sarıçam	500	60	-	-	1,22	50,47
Deneysel	Sarıçam	500	60	-	-	1,22	52,19
YSA	Sarıçam	500	60	NaOH	10	1,22	47,46
Deneysel	Sarıçam	500	60	NaOH	10	1,22	46,42
YSA	Sarıçam	500	60	KOH	10	1,22	43,55
Deneysel	Sarıçam	500	60	KOH	10	1,22	45,17

Şekil 5.6’da, deneysel çalışmadan elde edilen sonuçlar ile kıyaslamak amacıyla literatürde çeşitli biyokütlelerden ulaşılan biyoyağ verimlilik değerlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi verilmiştir. Buna göre, bu çalışmadan elde edilen biyoyağ verimlilik değerinin literatür ile uyumlu olduğu ve eğilim çizgisinin üzerinde yer alarak memnun edici sonuç verdiği söylenilebilir. Şekil 5.6’da bulunan siyah çizgi piroliz sıcaklığı ile biyoyağ verimliliğinde meydana gelen eğilimi göstermektedir. Buna göre çeşitli biyokütlelerden elde edilen biyoyağ verimlilik değerleri, 400-550 °C piroliz sıcaklıklarında en yüksek değerine ulaşmıştır. Daha yüksek piroliz sıcaklıkları (>600 °C) biyoyağ veriminde azalmaya neden olmuştur [65,66,194,270]. Buna, piroliz gaz ürün veriminde artış ile sonuçlanan, uçucu maddelerin yüksek sıcaklıkta daha hızlı ayrışması neden olmaktadır [191]. Piroliz sürecinde biyokütle bağlarının ayrışması, piroliz çalışma sıcaklığı ile sağlanan ısıya bağlıdır. Biyokütle dönüşüm performansı da piroliz sıcaklığı ile artmaktadır. Bu, temel olarak biyokütle bağlarının parçalanması için gerekli enerjiden kaynaklanmaktadır [65,66]. Buna göre 300 °C gibi düşük piroliz sıcaklıklarında biyokütle dönüşüm performansı da yetersiz olmaktadır. Bu da daha yüksek oranda piroliz katı ürünü elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır.



Şekil 5.6. Piroliz sıcaklığının çeşitli biyokütlerden üretilen biyoyağ verimine etkisi.

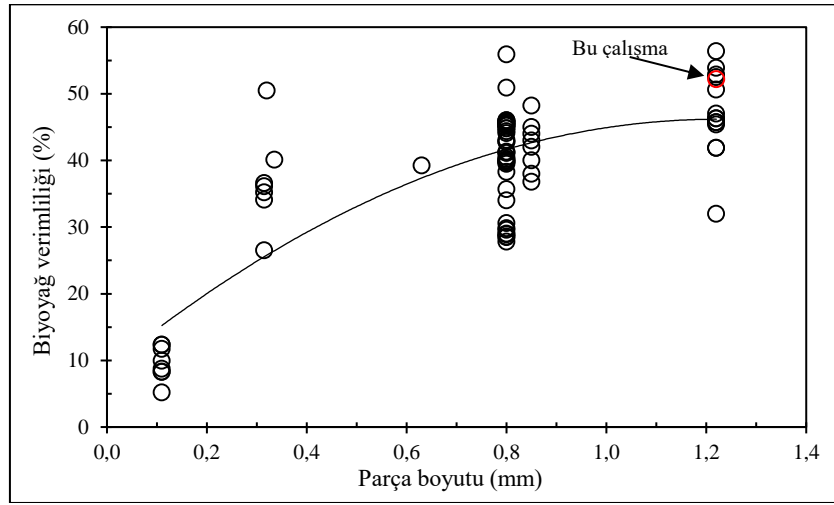
Literatürde çeşitli biyokütlerden elde edilen biyoyağ verimlilik değerlerinin piroliz sürelerine göre değişimi Şekil 5.7'de sunulmuştur. Şekil 5.7'de, deneysel çalışmadan elde edilen sonuçların literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Şekil 5.7'deki eğilim çizgisi, literatürde biyokütle pirolizi ile ilgili çalışmalardan ulaşılan biyoyağ verimlilik sonuçlarının eğilimini göstermektedir. Buna göre farklı biyokütlerden elde edilen biyoyağlar, 60 dakika piroliz süresinde maksimum verimlilik değerine ulaşmıştır. Abnisa vd. 500 °C'de 30, 60, 90, 120 ve 150 dakika sürelerde piroliz deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, piroliz süresinin 60 dakikaya kadar artmasıyla biyoyağ verimliliğinin de arttığını ve maksimum değerine 60 dakikalık piroliz süresinde ulaşıldığını belirtmişlerdir [16]. Daha uzun piroliz süreleri uçucu maddelerin ikincil reaksiyonlarına yol açarak biyoyağ üretiminin azalmasına neden olabilmektedir [66].



Şekil 5.7. Piroliz süresinin çeşitli biyokütlerden üretilen biyoyağ verimine etkisi.

Şekil 5.8'de biyoyağ verimliliğinin, literatürde farklı piroliz koşullarında biyokütle parça boyutuna göre değişimi verilmiştir. Buna göre, bu çalışmada ulaşılan biyoyağ verimliliğinin biyokütle parça boyutuna göre literatür ile uyum içerisinde olduğu ve eğilim çizgisinin üzerinde yer aldığı belirlenmiştir. Eğilim çizgisi, çeşitli biyokütlelerden elde edilen biyoyağların yaklaşık 1,2 mm parça boyutunda maksimum verimliliğe ulaştığını göstermektedir. Buna göre piroliz sürecinde biyoyağ üretimi, biyokütle parça boyutunun 0,11 mm'den 1,2 mm'ye kadar artmasıyla artmıştır. Bunun, gaz haline dönüşme ile sonuçlanan, küçük boyutlu parçaların aşırı ısınmasından kaynaklandığı söylenebilir [200,271].

Pütün vd. biyokütlenin pirolizinde, maksimum biyoyağ verimliliğine 0,85-1,25 mm parça boyutunda ulaşmışlardır [272]. Onay ve Kockar çalışmalarında parça boyutunun biyokütle piroliz ürünleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, maksimum biyoyağ verimliliğine 0,6-1,25 mm parça boyutunda ulaşıldığını bildirmişlerdir [156].



Şekil 5.8. Parça boyutunun çeşitli biyokütlelerden üretilen biyoyağ verimine etkisi.

Buna göre, belirlenen piroliz koşullarında (Biyokütle türü: sarıçam, parçacık boyutu: ortalama 1,22 mm, piroliz sıcaklığı: 500 °C, piroliz süresi: 60 dakika) katalizörsüz ve katalitik biyoyağ üretimi gerçekleştirilmiştir ve elde edilen biyoyağların kimyasal hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır.

## 5.2. BİYOYAĞLARIN KİMYASAL ANALİZLERİNE İLİŞKİN BULGULAR

### 5.2.1. Biyoyağların GC-MS Analizine İlişkin Bulgular

Biyokütlenin 500 °C sıcaklıkta katalizörsüz ve katalitik vakum pirolizinden elde edilen biyoyağların GC-MS analizi ile detaylı yapı aydınlatması gerçekleştirilmiştir. Biyoyağların içerdiği bileşiklerin alıkonma zamanları, bileşiğin adı, kategorileri ve pik alanları Çizelge 5.5’de verilmiştir. Buna göre, %62-72 oranında aydınlatılan bileşikler içerisinde fenolik bileşikler toplam pik alanın %47-61’ini oluşturmaktadır. Bu da, fenolik bileşiklerin elde edilen biyoyağlardaki baskın bileşikler olduğunu göstermektedir.

Katalizörsüz pirolizden elde edilen biyoyağ; aldehitler, ketonlar, fenoller, benzenler, alkoller ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi büyük miktarlarda oksijen fonksiyonel grup içermektedir. Ancak biyoyağın temel bileşenini fenol, 2-metil-fenol, 2-metoksi-fenol, 2,5-dimetilfenol, 2,3-dimetil-fenol, 2-metoksi-4-metil-fenol, 4-etil-2-metoksifenol, 2-metoksi-4-propenil-fenol gibi fenolik bileşikler oluşturmaktadır.

GC-MS analizi sonuçlarına göre piroliz sürecinde, NaOH ve KOH katalizörlerinin kullanımı biyoyağların kimyasal bileşimini kayda değer şekilde etkilemektedir. Piroliz işleminde NaOH ve KOH kullanılarak elde edilen biyoyağlar, katalizörsüz biyoyağa kıyasla daha yüksek miktarda fenolik bileşik içermektedir. Katalizörsüz biyoyağda %62,3 oranında aydınlatılan bileşiklerin %47,7’sini fenolik bileşiklerin oluşturduğu tespit edilmiştir. Piroliz sürecinde NaOH katalizörünün kullanılması durumunda biyoyağda %71,43 oranında aydınlatılan bileşiklerin %58,58’inin fenolik bileşikler olduğu belirlenmiştir. KOH katalizörünün kullanılması durumunda ise biyoyağda %71,21 oranında aydınlatılan bileşiklerin %60,70’ini fenolik bileşiklerin oluşturduğu tespit edilmiştir. Buna göre, lignoselülozik biyokütlenin pirolizinde NaOH ve KOH katalizörlerinin kullanımı biyoyağın içeriğindeki fenolik bileşikleri bağıl olarak arttırmaktadır. Bu sonuçlar, literatürdeki benzer çalışmalar tarafından desteklenmektedir [11,18,22,25,273,274].

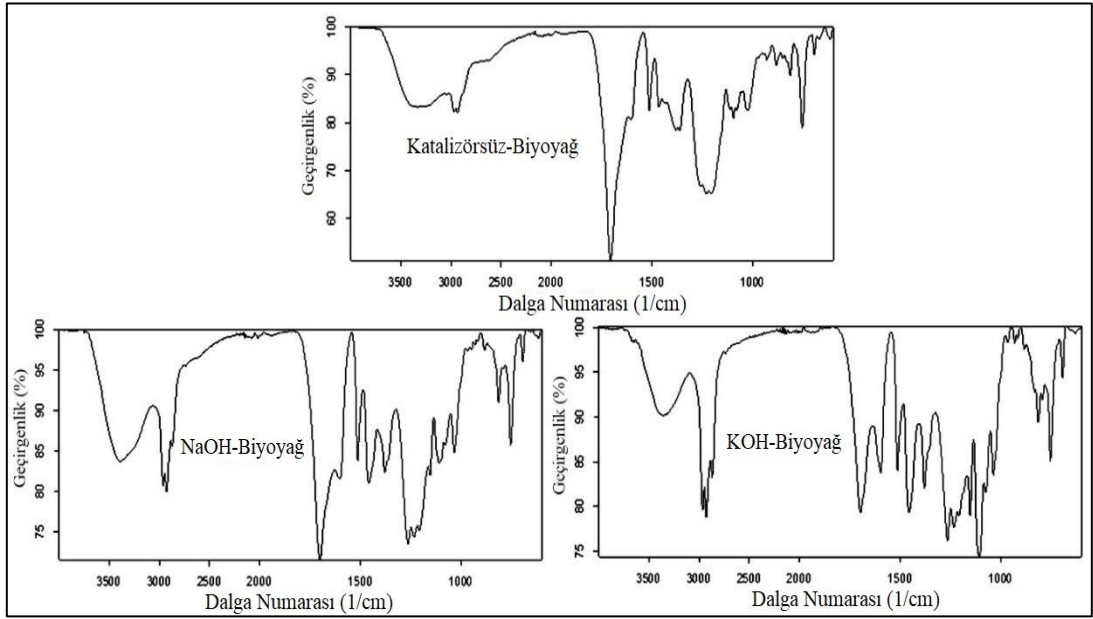
Çizelge 5.5. Biyoyağların GC-MS analizi sonuçları.

Ahkonma Zamanı (dk)	Bileşimin Adı	Pik Alanı (%)			Kategori
		Katalizörsüz	NaOH	KOH	
4,33	Propiyonik asit	0,17	-	-	Asit
4,46	Siklopentanon	0,20	0,42	0,34	Keton
6,81	3-Furaldehit	0,22	0,16	0,11	Aldehit
6,96	Furfural	3,96	1,83	0,97	Aldehit
8,24	3-Metil-Siklopentanon	-	0,31	0,22	Keton
9,48	2-Furanmethanol	0,93	1,45	1,16	Alkol
11,61	2-Metil-2-siklopenten-1-one	0,87	1,18	1,24	Keton
14,03	1-(2-Furanil)-etanon	0,27	0,25	0,22	Keton
15,42	1,2-Siklopentandion	0,64	0,86	0,81	Keton
16,14	1,4- Hekzadien	0,22	-	-	PAH
16,51	1-Etil-3metil-benzen	-	0,21	0,19	Benzen
17,27	5-Metil-2-furankarboksialdehit	1,28	1,17	0,62	Aldehit
18,34	3-Metil-5H-furan-2-one	0,41	-	0,11	Keton
19,66	Fenol	1,42	1,66	1,84	Fenol
19,69	3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-one	0,17	0,28	0,34	Keton
23,16	2-Hidroksi-2-metil-2-siklopenten-1-one	2,58	1,79	2,37	Keton
24,17	2-Metil-fenol	1,98	2,33	2,14	Fenol
24,57	2-Metoksi-fenol	5,59	9,64	9,83	Fenol
25,23	2-Metil-benzofuran	0,36	0,27	0,18	Furan
25,48	2,5-Dimetil-fenol	0,54	0,73	0,67	Fenol
27,35	2-Etil-fenol	0,52	0,43	0,36	Fenol
27,42	1-Metil-1-H-indene	0,24	0,28	0,36	Benzen
28,30	2,3-Dimetil-fenol	2,94	3,79	3,47	Fenol
29,17	4-Etil-fenol	1,11	2,57	2,85	Fenol
29,40	3,4-Dimetil-fenol	0,72	3,58	4,13	Fenol
29,44	2,4-Dimetil-fenol	-	0,94	1,19	Fenol
30,18	2-Metoksi-4-metil-fenol	8,35	6,09	6,56	Fenol
31,44	1,2-Benzendiol	2,46	1,16	1,26	Fenol
33,30	1-Etil-4-metoksi-benzen	0,61	1,13	0,92	Benzen
33,48	3-Etil-5-metil-fenol	0,24	0,89	0,64	Fenol
34,65	3-Metil-1,2-benzendiol	2,28	1,26	1,57	Fenol
34,98	4-Etil-2-metoksi-fenol	3,41	4,01	4,46	Fenol
35,19	4-Metil-1,2-benzendiol	3,18	1,97	2,06	Fenol
35,69	2-Metoksi-4-vinylfenol	3,21	2,73	3,08	Fenol
36,64	2-Metoksi-3-(2-propenil)-fenol	2,33	2,57	2,48	Fenol
39,02	2-Metoksi-4-propenil-fenol	5,36	5,77	5,34	Fenol
40,79	2-Metoksi-4-(1-propenil)-(E)-fenol	2,14	6,46	6,77	Fenol
43,29	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-etanon	0,89	0,83	-	Keton
64,17	Eicosane	0,16	0,11	0,09	PAH
68,49	Heneicosane	0,34	0,32	0,26	PAH
<b>Toplam Fenolik Bileşik (%)</b>		<b>47,78</b>	<b>58,58</b>	<b>60,70</b>	
<b>Toplam Aydınlatılan Bileşikler (%)</b>		<b>62,3</b>	<b>71,43</b>	<b>71,21</b>	



## 5.2.2. Biyoyağların FT-IR Analizine İlişkin Bulgular

Şekil 5.9’da sarıçam örneklerinin katalizörlü ve katalizörsüz pirolizlerinden elde edilen biyoyağların FT-IR spektrumları görülmektedir. Tüm biyoyağların spektrumlarında 3100-3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen O-H titreşim bantları alkollerin ve fenollerin varlığını göstermektedir. 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki C-H gerilim bantları ve 1350-1460  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki C-H deformasyon bantları alkan gruplarının varlığına işaret etmektedir. 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen C=C gerilim bantları aromatik yapıları göstermektedir. 950-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığında birçok pik bulunmaktadır. Bu bölge alkoller, esterler ve asitler ile ilgili çeşitli pikleri temsil etmektedir [16,160,270,275,276].

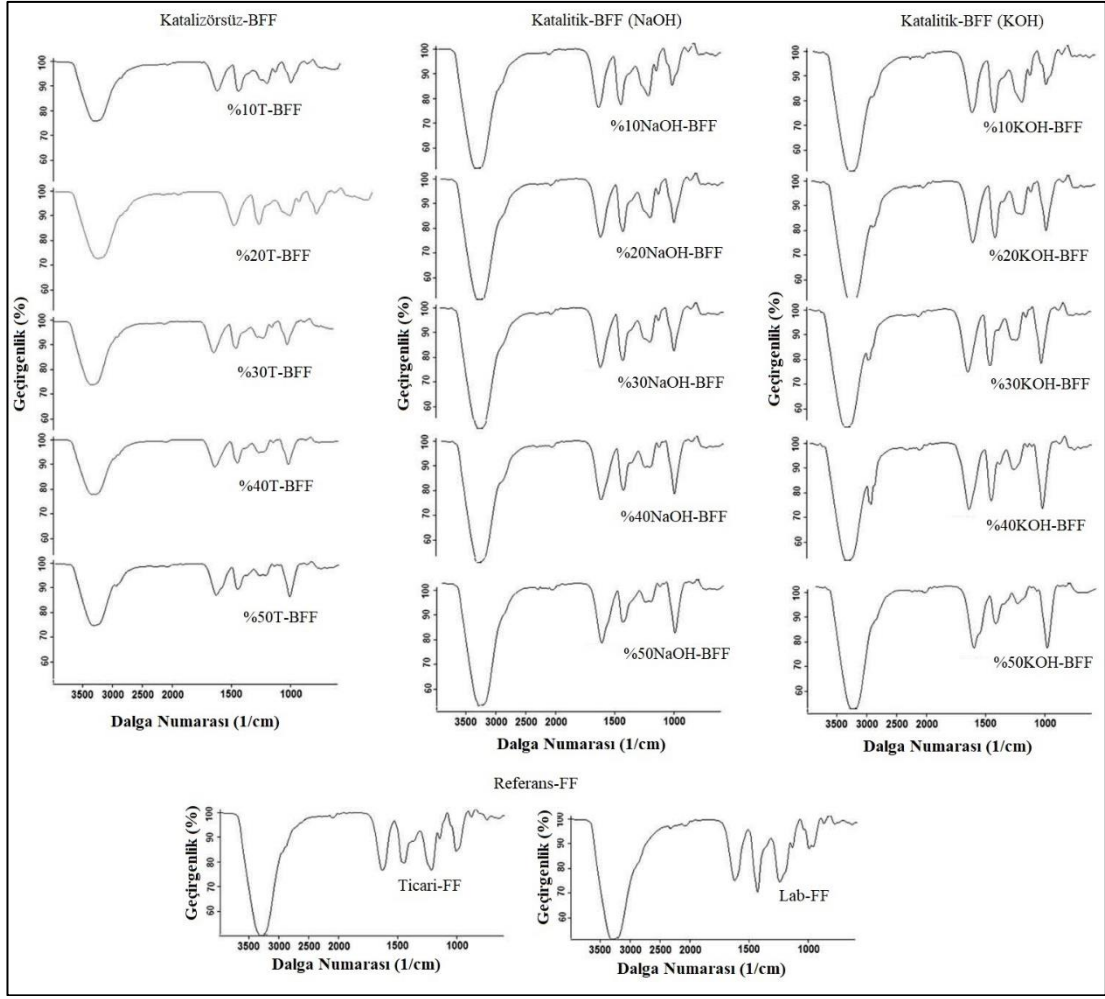


Şekil 5.9. Biyoyağların FT-IR spektrumları.

## 5.3. SENTEZ FENOL FORMALDEHİT REÇİNELERİNİN KİMYASAL VE TERMAL ANALİZLERİNE İLİŞKİN BULGULAR

### 5.3.1. Reçinelerin FT-IR Analizine İlişkin Bulgular

BFF, ticari FF ve lab. FF reçinelerine ait 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki infrared spektral bölgeler Şekil 5.10’da verilmiştir.



Şekil 5.10. Reçinelerin FT-IR spektrumları.

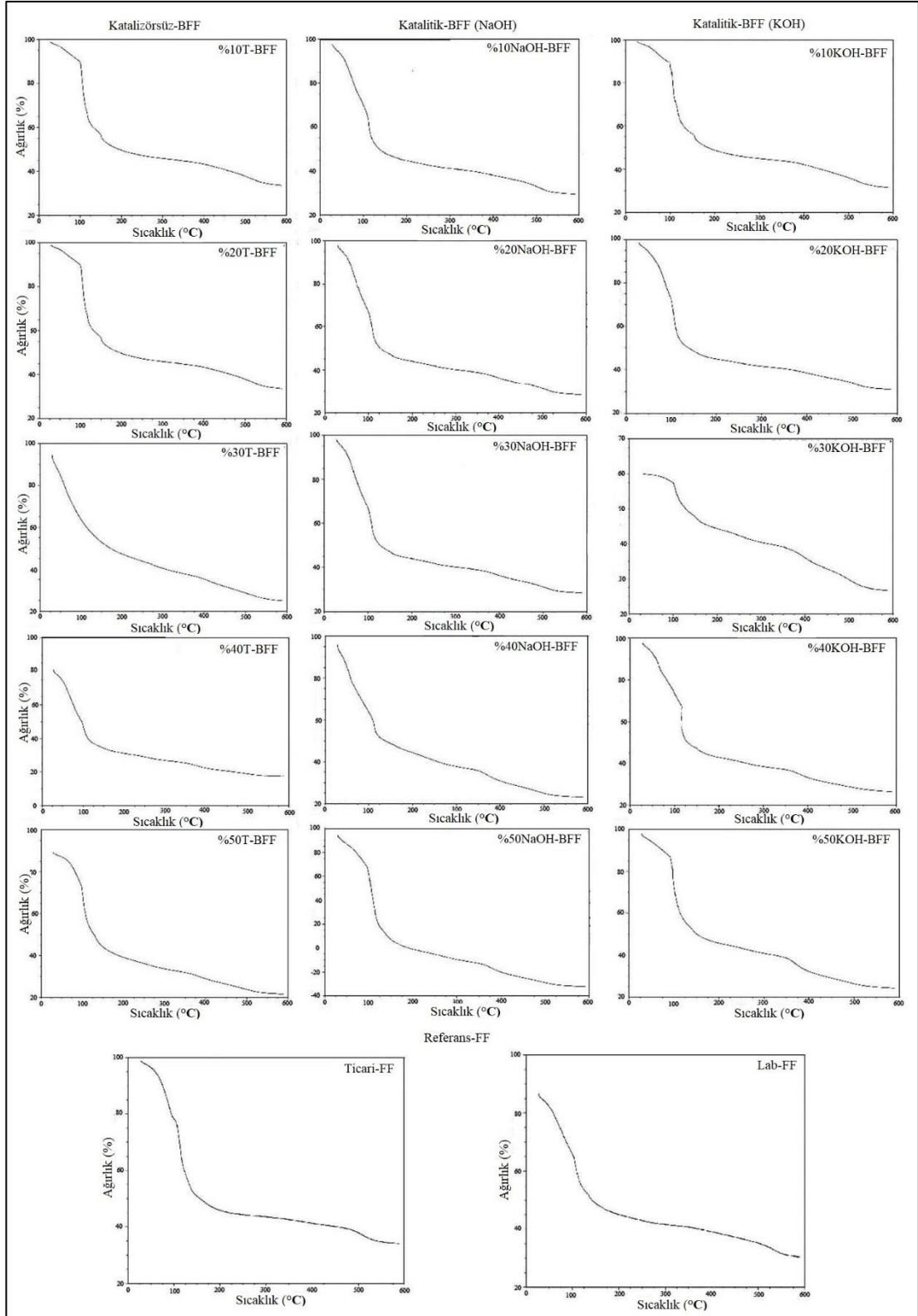
Tüm deney gruplarında  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlemlenen  $-\text{OH}$  adsorpsiyon pikleri su ve fenollerin varlığını göstermektedir.  $2950-2900\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde görülen C-H gerilim pikleri reçinelerde metilen gruplarının varlığını göstermektedir.  $1750-1650\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunan pikler C=C aromatik halka titreşimlerini belirtmektedir. Daha önceki FF veya biyo-FF reçineleri ile ilgili çalışmalarda da belirtildiği gibi yaklaşık  $1600$ ,  $1500$ ,  $1450$ ,  $1220$  ve  $850\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde, fenolik bileşiklere işaret eden çeşitli pikler tespit edilmiştir [82,91,277–283].

Ticari FF, lab. FF reçineleri ile BFF reçinelerinin FT-IR spektrumları arasında benzerlik tespit edilmiştir. Ticari FF ve lab. FF reçinelerinin spektrumlarında bulunan piklerin birçoğu biyoyağ kullanılarak sentezlenen FF reçinelerinde de gözlenmiştir. Katalitik-BFF reçinelerinin FT-IR spektrumları da katalizörsüz-BFF reçinelerinin spektrumları ile benzerlik göstermiştir. Sonuç olarak, benzer moleküler

yapılar BFF reçinelerinin fenol, katalitik veya katalizörsüz biyoyağ ve formaldehit ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.

### **5.3.2. Reçinelerin TGA Analizine İlişkin Bulgular**

Lab. FF, ticari FF ile sentez BFF reçinelerinin termogramları Şekil 5.11’de verilmiştir. Tüm reçinelerin 150-180 °C aralığına kadar termal kararlılıkta olduğu belirlenmiştir. %30 biyoyağ içeriğine kadar BFF reçineleri kontrol grubu ile benzer termal davranış göstermiştir. Daha yüksek ikame seviyelerinde (%30, %40 ve %50) ve 200 °C sıcaklığın üzerinde BFF reçinelerinin lab. FF reçinesine kıyasla daha hızlı bozulduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda BFF reçinelerinin daha hızlı bozulmasına, biyoyağdaki organik asitler ve alkoller gibi hafif moleküler yapılar neden olabilmektedir. Katalitik biyoyağlardan sentezlenen reçinelerin katalizörsüz biyoyağlardan sentezlenenlere göre daha iyi bir termal stabiliteye sahip olduğu gözlenmiştir. Buna göre BFF reçinelerinin termal kararlılıklarını, piroliz sürecinde katalizör kullanarak iyileştirmek mümkün olabilmektedir. Bu çalışmada belirlenen BFF reçinelerinin termal davranışları ile ilgili bulgular, daha önce biyo-bazlı formaldehit reçinelerini konu alan çalışmaların bulguları ile uyum içerisindedir [31,91,278,279,284].



Şekil 5.11. Reçinelerin termogramları.

#### 5.4. SENTEZ FENOL FORMALDEHİT REÇİNELERİNİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE İLİŞKİN BULGULAR

Sentez BFF, ticari FF ve lab. FF reçinelerinin pH, viskozite, katı madde miktarı ve jel süresi gibi fiziksel özellikleri Çizelge 5.6’da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Reçinelerin fiziksel özellikleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	pH (20 °C)	Viskozite (25 °C, cPs)	Katı Madde Miktarı (%)	Jel Süresi (100 °C) (s)
Ticari FF	0	11,92	320	58,88	172
Lab. FF	0	11,98	265	46,65	165
Katalizörsüz-BFF	10	11,88	326	47,37	158
	20	11,84	342	48,24	150
	30	11,84	355	49,51	143
	40	11,76	359	51,58	135
	50	11,71	371	53,19	119
Katalitik-BFF (NaOH)	10	11,94	311	47,11	160
	20	11,94	324	47,74	160
	30	11,88	329	48,11	155
	40	11,85	335	49,63	141
	50	11,85	341	50,89	130
Katalitik-BFF (KOH)	10	11,96	302	47,15	166
	20	11,96	311	47,37	146
	30	11,90	317	47,61	140
	40	11,87	325	49,19	138
	50	11,87	331	50,42	131

Çizelge 5.6 incelendiğinde tüm reçinelerin pH değerlerinin 11-12 aralığında olduğu gözlenmiştir. Biyoyağın içeriğinde bulunan organik asitlerden dolayı BFF reçinelerinin pH değerleri biyoyağ ikame seviyesinin artması ile azalmıştır. Sentez BFF reçinelerinin viskozite değerlerinin, lab. FF reçinesine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek viskozite değeri %50 katalizörsüz biyoyağ ikameli BFF reçinesinde 371 cPs olarak ölçülmüştür. Sentezde biyoyağın fenolle ikamesi arttıkça reçinelerin viskozite değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu durum biyoyağın yüksek moleküler ağırlığa sahip olmasından kaynaklanabilmektedir [277]. Reçinelerin katı madde miktarları incelendiğinde, en düşük katı madde miktarı %46,65 ile lab. FF reçinesinde ölçülmüştür. En yüksek katı madde miktarı ise %58,88 ile ticari FF reçinesinde tespit edilmiştir. Biyokütlenin katalizörsüz pirolizinden elde edilen biyoyağ ile ağırlıkça %10-%50 oranında fenole ikame edilen katalizörsüz-BFF reçinelerinin katı madde miktarları sırasıyla %47,37, %48,24, %49,51, %51,58 ve %53,19 olarak belirlenmiştir. Tüm sentez reçinelerin katı madde miktarlarının ticari FF reçinesinin katı madde miktarından düşük olduğu

gözenmiştir. Ayrıca, BFF reçinelerinin tümünün katı miktarları biyoyağ ikame seviyesi ile artmıştır. Bu durum, biyoyağın fenolden daha az reaktif olmasından kaynaklanabilmektedir. Elde edilen fiziksel bulgular biyo-bazlı reçineleri konu alan daha önceki sonuçlar ile uyum içerisindedir [40,69,277,284–286]. BFF reçinelerinin jel sürelerinin, ticari FF ve lab FF reçinelerine kıyasla daha kısa olduğu belirlenmiştir. Sentezlerde biyoyağ ikame oranı arttıkça reçinelerin jel süresi kısalmaktadır (Çizelge 5.6).

## 5.5. LEVHALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE İLİŞKİN BULGULAR

Sentez BFF, ticari FF ve lab. FF reçineleri ile üretilen OSB örneklerinin fiziksel özelliklerinden; hava kurusu yoğunluk değerleri, kalınlığına şişme oranları, su alma oranları ve rutubet değişimi ile levha boyutlarında meydana gelen boyutsal değişimleri incelenmiştir.

### 5.5.1. Yoğunluk

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre OSB örneklerinin ortalama yoğunluk ve standart sapma değerleri Çizelge 5.7’de verilmiştir.

Çizelge 5.7. OSB örneklerinin hava kurusu yoğunluk değerleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	
				$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	8	0,816	0,01
Lab. FF	0	Lab-FF	8	0,812	0,01
Katalizörsüz - BFF	10	%10T-BFF	8	0,810	0,05
	20	%20T-BFF	8	0,824	0,09
	30	%30T-BFF	8	0,816	0,01
	40	%40T-BFF	8	0,813	0,01
	50	%50T-BFF	8	0,828	0,01
Katalitik-BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	8	0,807	0,01
	20	%20NaOH-BFF	8	0,810	0,01
	30	%30NaOH-BFF	8	0,827	0,01
	40	%40NaOH-BFF	8	0,815	0,00
	50	%50NaOH-BFF	8	0,809	0,01
Katalitik-BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	8	0,822	0,01
	20	%20KOH-BFF	8	0,828	0,01
	30	%30KOH-BFF	8	0,813	0,01
	40	%40KOH-BFF	8	0,806	0,01
	50	%50KOH-BFF	8	0,812	0,01

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

Kontrol grubu FF, ticari FF ve BFF reçineleri kullanılarak üretilen OSB test örneklerinin hava kuru su yoğunluk değerleri 0,806 g/cm<sup>3</sup> ila 0,828 g/cm<sup>3</sup> arasında hesaplanmıştır. Çizelge 5.7'ye göre en düşük hava kuru su yoğunluk değeri %40KOH-BFF sentez reçinesi ile üretilen OSB test örneklerinde 0,806 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. En yüksek hava kuru su yoğunluk değeri ise %50T-BFF ve %20KOH-BFF sentez reçineleri ile üretilen OSB örneklerinde 0,828 g/cm<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir.

### 5.5.2. Kalınlığına Şişme Oranı

Ahşap esaslı levhaların su içerisinde bekletilmesi sonucunda kalınlıklarında bir miktar artış meydana gelmektedir. Levhaların içeriğine su alması sonucu gerçekleşen bu artışın yüksek olması tercih edilmeyen bir durumdur. Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre OSB örneklerinin 24 saat su içerisinde bekletilmesi sonucu tespit edilen ortalama kalınlık artış (şişme) oranları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. OSB örneklerinin kalınlığına şişme oranları (24 saat).

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Kalınlık Artışı (%)	
				$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	8	18,8	1,71
Lab. FF	0	Lab-FF	8	19,3	0,92
Katalizörsüz -BFF	10	%10T-BFF	8	14,1	0,89
	20	%20T-BFF	8	16,5	1,93
	30	%30T-BFF	8	16,7	1,86
	40	%40T-BFF	8	17,1	2,44
	50	%50T-BFF	8	19,8	1,49
Katalitik- BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	8	15,7	2,04
	20	%20NaOH-BFF	8	21,0	2,28
	30	%30NaOH-BFF	8	23,0	2,17
	40	%40NaOH-BFF	8	18,3	2,07
	50	%50NaOH-BFF	8	16,0	1,60
Katalitik- BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	8	18,3	1,71
	20	%20KOH-BFF	8	15,6	1,93
	30	%30KOH-BFF	8	13,7	2,17
	40	%40KOH-BFF	8	18,4	2,69
	50	%50KOH-BFF	8	20,7	1,25

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

24 saat suda bekletme sonucu en yüksek kalınlık artışı %23 oranında, %30 ikame seviyesinde katalitik (NaOH) biyoyağ katkılı sentez reçine (%30NaOH-BFF)

kullanılarak üretilen OSB örneklerinde belirlenmiştir. En düşük kalınlık artışı ise %13,7 oranında, %30 ikame seviyesinde katalitik (KOH) biyoyağ katkılı sentez reçinesi (%30KOH-BFF) kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir. TS EN 300'e göre kuru ortamlarda yük taşıyıcı nitelikteki levhalar (OSB-2) için öngörülen 24 saat kalınlığına şişme değeri %20'dir [228]. Buna göre kontrol grubu FF, ticari FF ve BFF reçineleri kullanılarak üretilen OSB örneklerinin tamamına yakını OSB-2 sınıfı için öngörülen 24 saat kalınlığına şişme değerini karşılamaktadır. Yüksek kalınlık artış değerlerinden dolayı, üretilen levhaların rutubetli şartlarda kullanımının uygun olmadığı görülmektedir. Bunun, OSB levhalarının üretimi sırasında parafin gibi şişme önleyici maddelerin kullanılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şişme önleyici madde ilavesi ile levhaların rutubetli şartlarda kullanıma uygun hale getirilebileceği tahmin edilmektedir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının kalınlık artışına etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.9'da verilmistir.

Çizelge 5.9. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının kalınlık artışına (24 saat) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	84,511	3	28,170	6,856	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	100,233	4	25,058	6,099	0,000*
AxB	591,332	12	49,277	11,992	0,000*
Hata	488,929	119	4,109		
Toplam	44676,347	136			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, çalışmada kullanılan reçine tipleri, biyoyağ ikame oranları ve gruplar arası etkileşimin kalınlık artış değerleri (24 saat) üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında kayda değer ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11'de verilmiştir.



Çizelge 5.10. Reçine tipinin kalınlık artış oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Kalınlık Artışı (%)		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
Katalizörsüz-BFF	16,8		
Katalitik-BFF (KOH)	17,3	17,3	
Katalitik-BFF (NaOH)		18,8	18,8
Ticari FF		18,8	18,8
Lab. FF			19,3

Reçine tipinin kalınlık artış oranına etkisi incelendiğinde, en yüksek artış oranı (%19,3) lab. FF reçinesi kullanılması durumunda, en düşük ise (%16,8) katalizörsüz biyoyağ ile sentezlenen katalizörsüz-BFF reçinesi kullanılması durumunda belirlenmiştir. Kontrol grubu ile kıyaslandığında, FF reçinesi sentezinde katalizörsüz veya katalitik biyoyağ (KOH) kullanımı OSB örneklerinin kalınlık artışını kayda değer oranda azaltmaktadır.

Çizelge 5.11. Biyoyağ ikame oranının kalınlık artış oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ oranı	Kalınlık Artışı (%)		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
10	16,0		
20		17,7	
30		17,8	17,8
40		17,9	17,9
50		18,8	18,8
0			19,0

Biyoyağ ikame oranının kalınlık artışına etkisi incelendiğinde, en yüksek artış oranı (%19,0) biyoyağ kullanılmaması durumunda, en düşük ise (%16,0) %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda tespit edilmiştir. Buna göre, FF reçinesi sentezinde fenole ağırlıkça %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanımı, OSB örneklerinin kalınlığına şişme oranını %15,79 oranında iyileştirmiştir.

### 5.5.3. Su Alma Miktarı

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre OSB örneklerinin 24 saat su içerisinde bekletilmesi sonucu tespit edilen ortalama su alma oranları ve standart sapma değerleri Çizelge 5.12’de verilmiştir.

Çizelge 5.12. OSB örneklerinin su alma oranları (24 saat).

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Su Alma (%)	
				$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	8	54,3	2,8
Lab. FF	0	Lab-FF	8	56,2	2,4
Katalizörsüz -BFF	10	%10T-BFF	8	52,2	3,1
	20	%20T-BFF	8	55,5	2,6
	30	%30T-BFF	8	67,6	4,0
	40	%40T-BFF	8	59,8	3,8
	50	%50T-BFF	8	58,4	3,1
Katalitik- BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	8	45,0	2,2
	20	%20NaOH-BFF	8	49,5	2,9
	30	%30NaOH-BFF	8	59,1	2,1
	40	%40NaOH-BFF	8	42,6	1,8
	50	%50NaOH-BFF	8	53,6	4,8
Katalitik- BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	8	57,8	3,2
	20	%20KOH-BFF	8	75,4	5,0
	30	%30KOH-BFF	8	63,0	3,5
	40	%40KOH-BFF	8	50,7	4,7
	50	%50KOH-BFF	8	68,3	2,4

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

24 saat suda bekletme sonucu en yüksek su alma %75,4 oranında, %20KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen OSB örneklerinde belirlenmiştir. En düşük su alma ise %42,6 oranında, %40NaOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının su alma oranına etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.13’de verilmistir.

Çizelge 5.13. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının su alma oranına etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	3382,336	3	1127,445	86,121	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	3009,731	4	752,433	57,475	0,000*
AxB	2456,635	12	204,719	15,638	0,000*
Hata	1557,873	119	13,091		
Toplam	453055,959	136			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin su alma oranı üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir.

Aralarında kayda değer ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.14 ve Çizelge 5.15’de verilmiştir.

Çizelge 5.14. Reçine tipinin su alma oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Su Alma (%)			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
Katalitik-BFF (NaOH)	50,1			
Ticari FF		54,3		
Lab. FF		56,2	56,2	
Katalizörsüz-BFF			58,7	
Katalitik-BFF (KOH)				62,9

Reçine tipinin su alma oranına etkisi incelendiğinde, en yüksek oran (%62,9) katalitik-BFF (KOH) reçinesi kullanılması durumunda, en düşük ise (%50,1) katalitik-BFF (NaOH) reçinesi kullanılması durumunda belirlenmiştir.

Çizelge 5.15. Biyoyağ ikame oranının su alma oranına (24 saat) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Su Alma (%)			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
40	50,8			
10	51,7			
0		55,2		
50			60,1	
20			60,3	
30				63,2

Biyoyağ ikame oranının su alma oranına etkisi incelendiğinde, en yüksek oran (%63,2) %30 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük ise (%50,8) %40 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda tespit edilmiştir.

#### 5.5.4. Boyutsal Değişim

Rutubet değişimi ile örneklerin hem uzunluklarında hem de kalınlıklarında meydana gelen değişimleri değerlendirmek amacıyla numunelerin bir kısmı  $20 \pm 2$  °C sabit sıcaklıkta %65 ve %85 bağıl nem şartlarında, bir kısmı ise  $20 \pm 2$  °C sabit sıcaklıkta %65 ve %30 bağıl nem şartlarında kondisyonlanmıştır.

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre rutubet değişimi sonucu örneklerin boyutlarında meydana gelen ortalama boyutsal değişim oranları ve standart sapma değerleri Çizelge 5.16'da verilmiştir.

Çizelge 5.16. Rutubet değişimi ile levhaların boyutlarında meydana gelen değişim.

Reçine Tipi	Biyoyag İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Boyutsal Değişim (20 ± 2 °C'de)							
				Bağıl nem %65'den %85'e çıkarıldığında				Bağıl nem %65'den %30'a düşürüldüğünde			
				Uzunluk (%)		Kalınlık (%)		Uzunluk (%)		Kalınlık (%)	
				$\bar{x}$	$S_d$	$\bar{x}$	$S_d$	$\bar{x}$	$S_d$	$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	20	0,133	0,006	1,754	0,032	0,144	0,018	1,810	0,126
Lab. FF	0	Lab-FF	20	0,141	0,007	1,830	0,069	0,157	0,009	1,921	0,118
Katalizörsüz-BFF	10	%10T-BFF	20	0,101	0,005	1,627	0,081	0,117	0,012	1,699	0,165
	20	%20T-BFF	20	0,110	0,007	1,694	0,047	0,128	0,009	1,764	0,111
	30	%30T-BFF	20	0,113	0,004	1,734	0,028	0,141	0,011	1,856	0,132
	40	%40T-BFF	20	0,120	0,008	1,840	0,080	0,149	0,008	1,900	0,150
	50	%50T-BFF	20	0,141	0,060	1,960	0,058	0,162	0,012	2,013	0,174
Katalitik-BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	20	0,111	0,010	1,445	0,056	0,126	0,007	1,242	0,099
	20	%20NaOH-BFF	20	0,134	0,013	1,924	0,100	0,143	0,009	1,416	0,129
	30	%30NaOH-BFF	20	0,141	0,009	1,940	0,097	0,152	0,013	1,561	0,108
	40	%40NaOH-BFF	20	0,132	0,006	1,707	0,041	0,147	0,011	1,753	0,089
	50	%50NaOH-BFF	20	0,140	0,011	1,823	0,041	0,159	0,012	1,886	0,115
Katalitik-BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	20	0,132	0,006	0,159	0,067	0,141	0,011	0,163	0,018
	20	%20KOH-BFF	20	0,121	0,009	0,140	0,025	0,136	0,060	0,147	0,014
	30	%30KOH-BFF	20	0,122	0,011	0,122	0,021	0,130	0,080	0,135	0,070
	40	%40KOH-BFF	20	0,130	0,010	0,142	0,030	0,142	0,012	0,153	0,011
	50	%50KOH-BFF	20	0,150	0,014	0,160	0,041	0,155	0,009	0,169	0,013

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

20 ± 2 °C sabit sıcaklıkta bağıl nemin %65'den %85'e çıkarılması sonucu en yüksek uzunluk artışı %0,15 oranında, %50KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen OSB örneklerinde belirlenmiştir. En düşük uzunluk artışı ise %0,101 oranında, %10T-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir. Bağıl nemin %65'den %85'e çıkarılması sonucu en yüksek oranda kalınlık artışı %1,96 ile %50T-BFF reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde gözlenmiştir. En düşük oranda kalınlık artışı ise %0,122 oranında, %30KOH-BFF reçinesi

kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir.  $20 \pm 2$  °C sabit sıcaklıkta bağıl nemin %65'den %30'a düşürülmesi sonucu en yüksek oranda uzunluk azalması %0,162 ile %50T-BFF reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde tespit edilmiştir. En düşük oranda uzunluk azalması ise %0,117 ile %10T-BFF reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde hesaplanmıştır. Bağıl nemin %65'den %30'a düşürülmesi sonucu en yüksek oranda kalınlık azalması %2,013 ile %50T-BFF reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde belirlenmiştir. En düşük oranda kalınlık azalması ise %0,135 ile %30KOH-BFF reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda gözlenmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı ile levha uzunluğuna etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.17'de verilmistir.

Çizelge 5.17. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha uzunluk değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	0,007	3	0,002	7,284	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	0,013	4	0,003	10,054	0,000*
AxB	0,007	12	0,001	1,767	0,058
Hata	0,051	153	0,000		
Toplam	2,870	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı sonucu levha uzunluğu değişimi üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Gruplar arası etkileşimin ise kayda değer bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19'da verilmiştir.

Çizelge 5.18. Reçine tipinin bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha uzunluk değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Uzunluk (%)	
	Homojenlik Grupları	
	1	2
Katalizörsüz-BFF	0,117	
Katalitik-BFF (KOH)		0,131
Katalitik-BFF (NaOH)		0,132
Ticari FF		0,133
Lab. FF		0,141

Reçine tipinin bağıl nem artışı ile levha uzunluğunda değişime etkisi incelendiğinde, en yüksek değerler lab. FF (%0,141) ve ticari FF (0,133) reçinelerinin kullanılması durumunda, en düşük ise katalizörsüz-BFF (%0,117) reçinesi kullanılması durumunda belirlenmiştir. Ayrıca, katalizörsüz-BFF reçinesi kullanılarak üretilen levha örnekleri haricindeki diğer gruplar aynı homojenlik sınıfında yer almıştır.

Çizelge 5.19. Biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha uzunluk değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Uzunluk (%)			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
10	0,115			
20	0,122	0,122		
30		0,125		
40		0,127	0,127	
0			0,137	0,137
50				0,143

Biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı ile levha uzunluğunda değişime etkisi incelendiğinde, en yüksek değerler %50 ve %0 biyoyağ ikame seviyelerinde, en düşük değerler ise %10 ve %20 biyoyağ ikame seviyelerinde gözlenmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı ile levha kalınlığına etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.20’de verilmistir.

Çizelge 5.20. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha kalınlık değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	88,028	3	29,343	7,489E3	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	0,968	4	0,242	61,752	0,000*
AxB	1,377	12	0,114	28,687	0,000*
Hata	0,599	153	0,004		
Toplam	381,322	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin bağıl nem artışı sonucu levha kalınlığı değişimi üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir.

Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.21 ve Çizelge 5.22’de verilmiştir.

Çizelge 5.21.Reçine tipinin bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Kalınlık (%)		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
Katalitik-BFF (KOH)	0,144		
Ticari FF		1,754	
Katalitik-BFF (NaOH)		1,767	
Katalizörsüz-BFF		1,771	
Lab. FF			1,830

Reçine tipinin bağıl nem artışı ile levha kalınlık değişimine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (%1,83) lab. FF reçinesinin kullanılması durumunda, en düşük ise (%0,144) katalitik-BFF (KOH) reçinesi kullanılması durumunda belirlenmiştir.



Çizelge 5.22. Biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı (%65-%85) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Kalınlık (%)				
	Homojenlik Grupları				
	1	2	3	4	5
10	1,077				
40		1,229			
20		1,252	1,252		
30			1,265		
50				1,314	
0					1,792

Biyoyağ ikame oranının bağıl nem artışı ile levha kalınlığında değişime etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (%1,792) biyoyağ kullanılmaması durumunda, en düşük değer ise (%1,077) %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda tespit edilmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması ile levha uzunluğuna etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.23’de verilmiştir.

Çizelge 5.23. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha uzunluk değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	0,002	3	0,001	0,843	0,472
Biyoyağ Oranı (B)	0,016	4	0,004	4,981	0,001*
AxB	0,006	12	0,001	0,649	0,797
Hata	0,121	153	0,001		
Toplam	3,639	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde biyoyağ ikame oranının, bağıl nemin azalması sonucu levha uzunluğu değişimi üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Reçine tipi ve gruplar arası etkileşimin ise kayda değer bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.24’de verilmiştir.

Çizelge 5.24. Biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha uzunluk değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Uzunluk (%)		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
10	0,128		
20	0,136	0,136	
30	0,141	0,141	
40		0,146	0,146
0		0,150	0,150
50			0,159

Biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması ile levha uzunluk değişimine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (%0,159) %50 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (%0,128) %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda tespit edilmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması ile levha kalınlığına etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.25’de verilmiştir.

Çizelge 5.25. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha kalınlık değişimine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	82,581	3	27,527	2,048E3	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	1,932	4	0,483	35,936	0,000*
AxB	1,315	12	0,109	8,429	0,000*
Hata	2,057	153	0,013		
Toplam	370,104	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin bağıl nemin azalması sonucu levha kalınlığı değişimi üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.26 ve Çizelge 5.27’de verilmiştir.

Çizelge 5.26. Reçine tipinin bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine tipi	Kalınlık (%)			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
Katalitik-BFF (KOH)	0,153			
Katalitik-BFF (NaOH)		1,571		
Ticari FF			1,810	
Katalizörsüz-BFF			1,846	
Lab. FF				1,921

Reçine tipinin bağıl nemin azalması ile levha kalınlık değişimine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (%1,921) lab. FF reçinesinin kullanılması durumunda, en düşük ise (%0,153) katalitik-BFF (KOH) reçinesi kullanılması durumunda belirlenmiştir.

Çizelge 5.27. Biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması (%65-%30) ile levha kalınlık değişimine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Kalınlık (%)					
	Homojenlik Grupları					
	1	2	3	4	5	6
10	1,034					
20		1,109				
30			1,184			
40				1,268		
50					1,356	
0						1,865

Biyoyağ ikame oranının bağıl nemin azalması ile levha kalınlık değişimine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (%1,865) biyoyağ kullanılmaması durumunda, en düşük değer (%1,034) ise %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda tespit edilmiştir.

Rutubet değişimi ile levhaların boyutsal değişim oranları incelendiğinde, FF reçinesi sentezinde katalizörsüz veya katalitik biyoyağ kullanımının boyutsal değişimi azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca, %40 ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının levhaların boyutsal değişimi üzerinde olumsuz bir etki teşkil etmediği gözlenmiştir.

Levha örneklerinin fiziksel özelliklerine ait bulgular incelendiğinde, FF reçinesi sentezinde %20 fenol ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının, OSB örneklerinin su alma miktarı (24 saat), kalınlık artışı (24 saat) ve boyutsal değişimi (rutubet değişimi ile) üzerinde kayda değer olumsuz bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir.

## 5.6. LEVHALARIN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE İLİŞKİN BULGULAR

### 5.6.1. Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre levhaların ortalama levha yüzeyine dik çekme direnci değerleri Çizelge 5.28’de verilmiştir.

Çizelge 5.28. OSB örneklerinin levha yüzeyine dik yönde çekme dirençleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )	
				$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	10	2,05	0,23
Lab. FF	0	Lab-FF	10	1,97	0,21
Katalizörsüz- BFF	10	%10T-BFF	10	2,18	0,18
	20	%20T-BFF	10	1,95	0,22
	30	%30T-BFF	10	1,42	0,19
	40	%40T-BFF	10	1,19	0,14
	50	%50T-BFF	10	1,02	0,11
Katalitik- BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	10	2,12	0,16
	20	%20NaOH-BFF	10	2,16	0,13
	30	%30NaOH-BFF	10	2,28	0,11
	40	%40NaOH-BFF	10	2,11	0,19
	50	%50NaOH-BFF	10	1,96	0,12
Katalitik- BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	10	1,72	0,10
	20	%20KOH-BFF	10	1,81	0,16
	30	%30KOH-BFF	10	2,11	0,17
	40	%40KOH-BFF	10	1,94	0,15
	50	%50KOH-BFF	10	1,80	0,13

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

Yongalar arası yapışma direnci hakkında önemli fikirler vermesinden dolayı levha yüzeyine dik çekme direnci testi sonucu önem arz etmektedir. En yüksek levha yüzeyine dik çekme direnci 2,28 N/mm<sup>2</sup> ile %30NaOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen OSB örneklerinde belirlenmiştir. En düşük levha yüzeyine dik

çekme direnci ise 1,02 N/mm<sup>2</sup> ile %50T-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir. Çekme direnci sonuçlarına göre tüm levha grupları OSB-4 (rutubetli şartlar altında aşırı yük taşıyıcı nitelikteki levhalar) sınıfı için ön görülen 0,50 N/mm<sup>2</sup>'nin (TS EN 300) üzerinde çıkarak bu sınıfı karşılamışlardır [228]. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.29'da verilmistir.

Çizelge 5.29. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	8,333	3	2,778	93,577	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	3,710	4	0,928	31,249	0,000*
AxB	7,637	12	0,636	21,214	0,000*
Hata	4,542	153	0,030		
Toplam	619,843	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin levha yüzeyine dik çekme direnci üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.30 ve Çizelge 5.31'de verilmiştir.

Çizelge 5.30. Reçine tipinin levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
Katalizörsüz-BFF	1,55			
Katalitik-BFF (KOH)		1,87		
Lab. FF		1,97	1,97	
Ticari FF			2,05	2,05
Katalitik-BFF (NaOH)				2,12

Reçine tipinin levha yüzeyine dik çekme direncine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (2,12 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (NaOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (1,55 N/mm<sup>2</sup>) katalizörsüz-BFF reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir. Katalizörsüz biyoyağ ile sentezlenen BFF reçineleri ile kıyaslandığında, katalitik biyoyağ sentezi reçineler ile üretilen levha örneklerinin daha yüksek çekme direncine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun, yongalar arası daha iyi yapışma kalitesi sağlayan fenol gibi aktif bileşiklerin, katalitik biyoyağlarda daha yüksek oranda bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [91,93]. Kontrol grubuna kıyasla, katalitik biyoyağ sentezi reçineler ile üretilen OSB örneklerinin çekme direnci değerlerinde olumsuz bir etki gözlenmemiştir.

Çizelge 5.31. Biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
50	1,59		
40		1,74	
30			1,93
20			1,97
10			2,00
0			2,01

Biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (2,01 N/mm<sup>2</sup>) biyoyağ kullanılmaması durumunda, en düşük değer ise (1,59 N/mm<sup>2</sup>) %50 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda belirlenmiştir. BFF reçinesi sentezinde %30 ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının, aynı homojenlik sınıfında yer almasından dolayı, örneklerin levha yüzeyine dik çekme direncine önemli bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Daha yüksek ikame seviyelerinde ise (%30<) örneklerin levha yüzeyine dik çekme dirençlerinde kayda değer bir azalma gözlenmiştir. Bunun, formaldehit-fenol sisteminde artan biyoyağ miktarının çapraz bağlanma yapısının oluşumuna müdahale ederek, reçinenin performansı üzerinde olumsuz bir etki oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [91].

## 5.6.2. Vida Tutma Gücü

Levhaların vida tutma kabiliyetleri kenar ve yüzey kesit olmak üzere her iki kesit için ölçülmüştür. Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre levhaların ortalama vida tutma gücü değerleri Çizelge 5.32’de verilmiştir.

Çizelge 5.32. OSB örneklerinin vida tutma kabiliyetleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Vida Tutma Gücü (N)			
				Yüzey Kesit		Kenar Kesit	
				$\bar{x}$	$S_d$	$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	20	89,5	3,2	74,3	2,6
Lab. FF	0	Lab-FF	20	82,6	2,8	71,9	3,1
Katalizörsüz- BFF	10	%10T-BFF	20	114,6	4,3	107,3	4,5
	20	%20T-BFF	20	95,9	4,8	86,5	3,6
	30	%30T-BFF	20	91,7	3,7	88,3	2,5
	40	%40T-BFF	20	84,1	4,2	70,7	3,3
	50	%50T-BFF	20	80,3	3,6	65,0	4,1
Katalitik- BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	20	103,5	5,4	92,1	4,6
	20	%20NaOH-BFF	20	101,6	4,8	89,5	3,4
	30	%30NaOH-BFF	20	110,5	6,2	91,1	4,8
	40	%40NaOH-BFF	20	99,5	4,7	85,6	2,6
	50	%50NaOH-BFF	20	98,8	4,0	82,1	3,1
Katalitik- BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	20	80,6	3,1	72,8	2,6
	20	%20KOH-BFF	20	83,6	3,8	81,3	3,7
	30	%30KOH-BFF	20	91,2	4,6	84,0	4,0
	40	%40KOH-BFF	20	86,6	3,2	76,2	2,6
	50	%50KOH-BFF	20	82,1	4,1	69,8	3,3

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

Hem yüzey hem de kenar kesit için en yüksek vida tutma gücü %10T-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde belirlenmiştir. En düşük vida tutma gücü (kenar ve yüzey kesit) ise %50T-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (yüzey kesit) etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.33’de verilmistir.

Çizelge 5.33. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (yüzey) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	8331,526	3	2777,175	138,487	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	3250,144	4	812,536	40,518	0,000*
AxB	5512,086	12	459,340	22,905	0,000*
Hata	3068,205	153	20,054		
Toplam	1483872,750	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin yüzey kesit vida tutma gücü üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.34 ve Çizelge 5.35’de verilmiştir.

Çizelge 5.34. Reçine tipinin vida tutma gücüne (yüzey kesit) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Vida Tutma Gücü (N)			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
Lab. FF	82,6			
Katalitik-BFF (KOH)	84,8			
Ticari FF		89,5		
Katalizörsüz-BFF			93,3	
Katalitik-BFF (NaOH)				102,8

Reçine tipinin yüzey kesit vida tutma gücüne etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (102,8 N) katalitik-BFF (NaOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (82,6 N) lab. FF reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir.



Çizelge 5.35. Biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (yüzey) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Vida Tutma Gücü (N)			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
0	86,0			
50	87,0			
40		90,0		
20			93,6	
30				97,8
10				99,5

Biyoyağ ikame oranının yüzey kesit vida tutma gücüne etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (99,5 N) %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (86,0 N) biyoyağ kullanılmaması durumunda tespit edilmiştir. BFF reçinesi sentezinde biyoyağ ikame oranının %50 seviyesine doğru artışı levha örneklerinin yüzey kesit vida tutma gücünde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (kenar kesit) etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.36'da verilmistir.

Çizelge 5.36. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (kenar kesit) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	3233,642	3	1077,881	78,895	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	7052,103	4	1763,026	129,044	0,000*
AxB	6042,054	12	503,504	36,854	0,000*
Hata	2090,318	153	13,662		
Toplam	1154562,700	170			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin kenar kesit vida tutma gücü üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.37 ve Çizelge 5.38'de verilmiştir.

Çizelge 5.37. Reçine tipinin vida tutma gücüne (kenar kesit) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Vida Tutma Gücü (N)				
	Homojenlik Grupları				
	1	2	3	4	5
Lab. FF	71,9				
Ticari FF		74,3			
Katalitik-BFF (KOH)			76,8		
Katalizörsüz- BFF				83,5	
Katalitik-BFF (NaOH)					88,0

Reçine tipinin kenar kesit vida tutma gücüne etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (88,0 N) katalitik-BFF (NaOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (71,9 N) lab. FF reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir.

Yüzey ve kenar kesit vida tutma gücü değerleri incelendiğinde; BFF reçinesi sentezinde katalitik biyoyağ (NaOH) kullanımının lab. FF, ticari FF ve katalizörsüz-BFF reçinelerine kıyasla, levha örneklerinin vida tutma gücünü arttırdığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.38. Biyoyağ ikame oranının vida tutma gücüne (kenar kesit) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Vida Tutma Gücü (N)				
	Homojenlik Grupları				
	1	2	3	4	5
50	72,3				
0	73,0				
40		77,5			
20			85,7		
30				87,8	
10					90,7

Biyoyağ ikame oranının kenar kesit vida tutma gücüne etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (90,7 N) %10 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (72,3 N) %50 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda

tespit edilmiştir. BFF reçinesi sentezinde biyoyağ ikame oranının %50 seviyesine doğru artışı, yüzey kesit vida tutma gücüne benzer bir eğilim olarak, örneklerin kenar kesit vida tutma gücünde de azalmaya neden olmuştur.

### 5.6.3. Eğilme Direnci

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre levhaların ortalama eğilme direnci ve standart sapma değerleri Çizelge 5.39’da verilmiştir.

Çizelge 5.39. OSB örneklerinin eğilme dirençleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )			
				Paralel Yön		Dik Yön	
				$\bar{x}$	$S_d$	$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	16	34,2	2,3	29,9	3,1
Lab. FF	0	Lab-FF	16	32,7	3,0	29,9	1,9
Katalizörsüz- BFF	10	%10T-BFF	16	42,3	4,2	33,6	3,3
	20	%20T-BFF	16	34,8	3,5	31,2	2,6
	30	%30T-BFF	16	31,5	2,6	24,5	2,5
	40	%40T-BFF	16	30,0	4,2	24,4	3,6
	50	%50T-BFF	16	25,8	2,7	23,8	3,1
Katalitik- BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	16	42,9	3,9	39,0	4,0
	20	%20NaOH-BFF	16	44,3	3,5	43,6	3,3
	30	%30NaOH-BFF	16	42,4	4,2	33,8	2,9
	40	%40NaOH-BFF	16	41,4	3,4	32,4	2,7
Katalitik- BFF (KOH)	50	%50NaOH-BFF	16	40,2	3,9	30,4	3,6
	10	%10KOH-BFF	16	24,3	2,0	25,8	3,0
	20	%20KOH-BFF	16	37,2	3,3	31,3	2,3
	30	%30KOH-BFF	16	54,1	5,0	28,8	3,0
	40	%40KOH-BFF	16	44,7	4,1	27,2	1,8
	50	%50KOH-BFF	16	36,3	2,8	22,2	3,5

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

En yüksek eğilme direnci (paralel yön) 54,1 N/mm<sup>2</sup> ile %30KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde belirlenmiştir. En düşük eğilme direnci (paralel yön) ise 24,3 N/mm<sup>2</sup> ile %10KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir. Levha boyuna dik yönde en yüksek eğilme direnci 43,6 N/mm<sup>2</sup> ile %20NaOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde, en düşük ise 22,2 N/mm<sup>2</sup> ile %50KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda ölçülmüştür.

TS EN 300'e göre rutubetli şartlarda ağır yük taşıyıcı nitelikteki levhalar (OSB-4) için öngörülen eğilme direnci değeri paralel yön için 30 N/mm<sup>2</sup>, dik yön için 16 N/mm<sup>2</sup>'dir [228]. Buna göre, %50T-BFF ile %10KOH-BFF reçineleri kullanılarak üretilen levha grupları haricindeki tüm test grupları OSB-4 sınıfı için öngörülen eğilme direnci değerlerini karşılamaktadır.

Sukhbaatar vd. biyokütlenin hızlı pirolizi ile elde ettikleri biyoyağdan lignin fraksiyonunu ayırarak, FF reçinesi üretiminde fenole ağırlıkça %30, %40 ve %50 oranlarında ikame etmişlerdir. OSB üretiminde orta katmanda kullandıkları sentez reçinelerin performansının %40 ikame seviyesine kadar kontrol örnekleri ile kıyaslanabilir olduğunu rapor etmişlerdir. Kontrol grubu FF reçinesi ile üretilen 0,813 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip OSB örneklerinin eğilme direnci değerlerinin 36,2 MPa olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, orta katmanda %40 ikame seviyesinde pirolitik lignin sentezi reçine kullanılarak üretilen OSB örneklerinin eğilme direnci değerlerinin 30,4 MPa olduğu rapor edilmiştir [90].

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha boyuna paralel yönde eğilme direncine etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.40'da verilmistir.

Çizelge 5.40. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (paralel yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	1859,632	3	619,877	42,757	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	971,341	4	242,835	16,750	0,000*
AxB	4203,810	12	350,317	24,163	0,000*
Hata	1725,236	119	14,498		
Toplam	201626,130	136			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin eğilme direnci (paralel yön) üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının

Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.41 ve Çizelge 5.42’de verilmiştir.

Çizelge 5.41. Reçine tipinin eğilme direncine (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
Lab. FF	32,7		
Katalizörsüz-BFF	32,8		
Ticari FF	34,2		
Katalitik-BFF (KOH)		39,3	
Katalitik-BFF (NaOH)			42,2

Reçine tipinin eğilme direncine (paralel yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (42,2 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (NaOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (32,7 N/mm<sup>2</sup>) lab. FF reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir. Katalitik biyoyağ sentezi reçineler ile üretilen levha örneklerinin, kontrol grubu, ticari FF ve katalizörsüz-BFF reçineleri ile üretilenlere kıyasla, daha yüksek eğilme direnci değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.42. Biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
0	33,4		
50	34,1		
10		36,5	
40		38,7	
20		38,8	
30			42,7

Biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (paralel yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (42,7 N/mm<sup>2</sup>) %30 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (33,4 N/mm<sup>2</sup>) biyoyağ kullanılmaması durumunda belirlenmiştir. BFF reçinesi sentezinde %50 ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin eğilme direncine (paralel yön) olumsuz bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha boyuna

dik yönde eğilme direncine etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.43’de verilmistir.

Çizelge 5.43. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (dik yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	1960,915	3	653,638	62,099	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	1502,305	4	375,576	35,682	0,000*
AxB	477,618	12	39,801	3,781	0,000*
Hata	1252,556	119	10,526		
Toplam	128694,750	136			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin eğilme direnci (dik yön) üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.44 ve Çizelge 5.45’de verilmiştir.

Çizelge 5.44. Reçine tipinin eğilme direncine (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
Katalitik-BFF (KOH)	27,0		
Katalizörsüz-BFF	27,5	27,5	
Ticari FF		29,9	
Lab. FF		29,9	
Katalitik-BFF (NaOH)			35,8

Reçine tipinin eğilme direncine (dik yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (35,8 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (NaOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (27,0 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (KOH) reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir.

Çizelge 5.45. Biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
50	25,5			
40		28,0		
30		29,0		
0		29,9		
10			32,8	
20				35,4

Biyoyağ ikame oranının eğilme direncine (dik yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (35,4 N/mm<sup>2</sup>) %20 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (25,5 N/mm<sup>2</sup>) %50 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda belirlenmiştir. BFF reçinesi sentezinde %40 ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin eğilme direncine (dik yön) olumsuz bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir.

#### 5.6.4. Eğilmede Elastikiyet Modülü

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre levhaların ortalama eğilmede elastikiyet modülü ve standart sapma değerleri Çizelge 5.46’da verilmiştir.

Çizelge 5.46. OSB örneklerinin eğilmede elastikiyet modülü değerleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Eğilmede Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> )			
				Paralel Yön		Dik Yön	
				$\bar{x}$	$S_d$	$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	16	5015,1	158,9	4791,6	118,0
Lab. FF	0	Lab-FF	16	4860,1	128,2	4888,9	142,6
Katalizörsüz-BFF	10	%10T-BFF	16	5585,3	172,9	4865,9	105,8
	20	%20T-BFF	16	6012,4	157,8	5322,4	182,4
	30	%30T-BFF	16	5305,7	97,3	5117,1	190,7
	40	%40T-BFF	16	4615,1	158,9	4459,7	136,5
	50	%50T-BFF	16	4245,1	139,6	4278,0	140,3
Katalitik-BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	16	5970,5	199,3	5164,2	144,8
	20	%20NaOH-BFF	16	5634,6	148,4	5380,5	155,7
	30	%30NaOH-BFF	16	4961,3	137,2	5657,6	210,5
	40	%40NaOH-BFF	16	5805,3	155,9	5168,7	163,0
Katalitik-BFF (KOH)	50	%50NaOH-BFF	16	5136,1	166,9	4434,4	154,2
	10	%10KOH-BFF	16	3637,7	118,9	3947,9	165,1
	20	%20KOH-BFF	16	3582,3	153,3	4251,6	153,0
	30	%30KOH-BFF	16	6463,9	135,1	5520,8	188,6
	40	%40KOH-BFF	16	8420,3	219,4	5436,7	147,6
	50	%50KOH-BFF	16	6193,0	185,2	5015,2	152,7

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

En yüksek levha boyuna paralel yönde elastikiyet modülü 8420,3 N/mm<sup>2</sup> ile %40KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde belirlenmiştir. En düşük elastikiyet modülü (paralel yön) ise 3582,3 N/mm<sup>2</sup> ile %20KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir. Levha boyuna dik yönde en yüksek elastikiyet modülü 5657,6 N/mm<sup>2</sup> ile %30NaOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen levha örneklerinde, en düşük ise 3947,9 N/mm<sup>2</sup> ile %10KOH-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda ölçülmüştür.

TS EN 300'e göre rutubetli şartlarda ağır yük taşıyıcı nitelikteki levhalar (OSB-4) için öngörülen elastikiyet modülü değerleri paralel yön için 4800 N/mm<sup>2</sup>, dik yön için 1900 N/mm<sup>2</sup>'dir [228]. Buna göre, %40T-BFF, %50T-BFF, %10KOH-BFF ve %20KOH-BFF reçineleri kullanılarak üretilen levha grupları haricindeki tüm test grupları OSB-4 sınıfı için öngörülen elastikiyet modülü değerlerini karşılamaktadır.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha boyuna paralel yönde elastikiyet modülüne etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.47'de verilmistir.

Çizelge 5.47. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (paralel yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	5474647,517	3	1824882,506	64,344	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	2,543E7	4	6358578,471	224,198	0,000*
AxB	1,328E8	12	1,106E7	390,201	0,000*
Hata	3375011,375	119	28361,440		
Toplam	4,106E9	136			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin elastikiyet modülü (paralel yön) üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.48 ve Çizelge 5.49'da verilmiştir.



Çizelge 5.48. Reçine tipinin elastikiyet modülüne (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Eğilmede Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> )				
	Homojenlik Grupları				
	1	2	3	4	5
Lab. FF	4860,1				
Ticari FF		5015,1			
Katalizörsüz-BFF			5152,7		
Katalitik-BFF (NaOH)				5501,6	
Katalitik-BFF (KOH)					5659,4

Reçine tipinin elastikiyet modülüne (paralel yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (5659,4 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (KOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (4860,1 N/mm<sup>2</sup>) lab. FF reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir. Katalitik ve katalizörsüz biyoyağ sentezi reçineler ile üretilen levha örneklerinin, lab. FF ve ticari FF reçineleri ile üretilenlere kıyasla, daha yüksek elastikiyet modülü değerlerine (paralel yön) sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.49. Biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (paralel yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Eğilmede Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> )				
	Homojenlik Grupları				
	1	2	3	4	5
0	4937,6				
10		5064,5			
20		5076,4			
50			5191,4		
30				5577,0	
40					6280,2

Biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (paralel yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (6280,2 N/mm<sup>2</sup>) %40 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (4937,6 N/mm<sup>2</sup>) biyoyağ kullanılmaması durumunda belirlenmiştir. BFF reçinesi sentezinde %50 ikame seviyesine kadar biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin elastikiyet modülüne (paralel yön) olumsuz bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının levha boyuna dik yönde elastikiyet modülüne etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.50’de verilmistir.

Çizelge 5.50. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (dik yön) etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	3125907,300	3	1041969,100	36,489	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	1,108E7	4	2770888,700	97,035	0,000*
AxB	1,756E7	12	1463333,333	51,245	0,000*
Hata	3398101,875	119	28555,478		
Toplam	3,332E9	136			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin elastikiyet modülü (dik yön) üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.51 ve Çizelge 5.52’de verilmiştir.

Çizelge 5.51. Reçine tipinin elastikiyet modülüne (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Eğilmede Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> )	
	Homojenlik Grupları	
	1	2
Ticari FF	4791,6	
Katalizörsüz-BFF	4808,6	
Katalitik-BFF (KOH)	4834,4	
Lab. FF	4888,9	
Katalitik-BFF (NaOH)		5161,1

Reçine tipinin elastikiyet modülüne (dik yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (5161,1 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (NaOH) sentez reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (4791,6 N/mm<sup>2</sup>) ticari FF reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir. OSB üretiminde katalitik ve katalizörsüz biyoyağ sentezi BFF reçinelerinin kullanımının elastikiyet modülüne (dik yön) olumsuz bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.52. Biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (dik yön) etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Eğilmede Elastikiyet Modülü (N/mm <sup>2</sup> )			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
50	4575,8			
10	4659,3			
0		4840,2		
20			4984,8	
40			5021,7	
30				5431,8

Biyoyağ ikame oranının elastikiyet modülüne (dik yön) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (5431,8 N/mm<sup>2</sup>) %30 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda, en düşük değer ise (4575,8 N/mm<sup>2</sup>) %50 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda belirlenmiştir.

### 5.6.5. Yıpranma Testi Sonrası Levha Yüzeyine Dik Yönde Çekme Direnci

Kullanılan reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına göre levhaların yıpranma testi sonrası yüzeye dik çekme direnci değerleri Çizelge 5.53’de verilmiştir.

Çizelge 5.53. OSB örneklerinin yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik yönde çekme dirençleri.

Reçine Tipi	Biyoyağ İkame Oranı (%)	Reçine Adı	Örnek Sayısı	Yıpranma Testi+Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )	
				$\bar{x}$	$S_d$
Ticari FF	0	Ticari-FF	9	1,22	0,11
Lab. FF	0	Lab-FF	9	1,10	0,15
Katalizörsüz-BFF	10	%10T-BFF	10	1,37	0,13
	20	%20T-BFF	10	1,16	0,16
	30	%30T-BFF	10	0,86	0,15
	40	%40T-BFF	9	0,77	0,12
	50	%50T-BFF	9	0,72	0,10
Katalitik-BFF (NaOH)	10	%10NaOH-BFF	10	1,15	0,16
	20	%20NaOH-BFF	10	1,27	0,14
	30	%30NaOH-BFF	10	1,33	0,21
	40	%40NaOH-BFF	10	1,12	0,17
	50	%50NaOH-BFF	10	0,94	0,16
Katalitik-BFF (KOH)	10	%10KOH-BFF	10	0,88	0,08
	20	%20KOH-BFF	10	0,93	0,14
	30	%30KOH-BFF	10	0,97	0,12
	40	%40KOH-BFF	10	0,86	0,12
	50	%50KOH-BFF	10	0,79	0,09

$\bar{x}$ : Aritmetik ortalama  $S_d$ : Standart sapma

Yıpranma testi sonrası en yüksek levha yüzeyine dik çekme direnci 1,37 N/mm<sup>2</sup> ile %10T-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen OSB örneklerinde, en düşük değer ise 0,72 N/mm<sup>2</sup> ile %50T-BFF sentez reçinesi kullanılarak üretilen örnek grubunda tespit edilmiştir.

TS EN 300'e göre rutubetli şartlarda ağır yük taşıyıcı nitelikteki levhalar (OSB-4) için öngörülen yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direnci değeri 0,21 N/mm<sup>2</sup>'dir [228]. Buna göre, tüm test grupları OSB-4 sınıfı için öngörülen yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direnci değerlerini karşılamaktadır.

Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkisini istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen varyans analizi sonuçları Çizelge 5.54'de verilmiştir.

Çizelge 5.54. Reçine tipi ve biyoyağ ikame oranının yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkilerine ilişkin varyans analizi sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Önem Düzeyi (P<0,05)
Reçine Tipi (A)	2,002	3	0,667	30,562	0,000*
Biyoyağ Oranı (B)	2,177	4	0,544	24,917	0,000*
AxB	1,905	12	0,158	7,216	0,000*
Hata	3,254	149	0,022		
Toplam	185,570	166			

\*: Önemli

Varyans analizi sonuçları incelendiğinde, reçine tipi, biyoyağ ikame oranı ve gruplar arası etkileşimin yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direnci üzerinde, %95 güven aralığında etkili olduğu belirlenmiştir. Aralarında önemli ilişki tespit edilen deney gruplarının Duncan çoklu karşılaştırma testi sonuçları Çizelge 5.55 ve Çizelge 5.56'da verilmiştir.

Çizelge 5.55. Reçine tipinin yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Reçine Tipi	Yıpranma Testi Sonrası Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )		
	Homojenlik Grupları		
	1	2	3
Katalitik-BFF (KOH)	0,89		
Katalizörsüz-BFF	0,98		
Lab. FF		1,10	
Katalitik-BFF (NaOH)		1,16	1,16
Ticari FF			1,22

Reçine tipinin levha yüzeyine dik çekme direncine (yıpranma testi sonrası) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (1,22 N/mm<sup>2</sup>) ticari FF reçinesi kullanılması durumunda, en düşük değer ise (0,89 N/mm<sup>2</sup>) katalitik-BFF (KOH) reçinesi kullanılması durumunda tespit edilmiştir. Lab. FF reçinesi ile aynı homojenlik sınıfında yer almasından dolayı katalitik-BFF (NaOH) reçinesinin, levha örneklerinin yüzeye dik çekme direncine (yıpranma testi sonrası) olumsuz bir etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.56. Biyoyağ ikame oranının yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine etkisine ilişkin Duncan testi sonuçları.

Biyoyağ Oranı	Yıpranma Testi Sonrası Levha Yüzeyine Dik Çekme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )			
	Homojenlik Grupları			
	1	2	3	4
50	0,82			
40		0,92		
30			1,05	
20			1,12	1,12
10			1,13	1,13
0				1,16

Biyoyağ ikame oranının levha yüzeyine dik çekme direncine (yıpranma testi sonrası) etkisi incelendiğinde, en yüksek değer (1,16 N/mm<sup>2</sup>) biyoyağ kullanılmaması durumunda, en düşük değer ise (0,82 N/mm<sup>2</sup>) %50 ikame seviyesinde biyoyağ kullanılması durumunda belirlenmiştir. BFF reçinesi sentezinde %20 ikame

seviyesine kadar biyoyağ kullanımının, aynı homojenlik sınıfında yer almalarından dolayı, yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direncine olumsuz bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

Levha örneklerinin mekanik özelliklerine ait bulgular incelendiğinde, yüzeye dik çekme direnci, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve yıpranma testi sonrası yüzeye dik çekme direnci değerlerinin reçine tipi ve biyoyağ ikame oranına bağlı olarak, benzer eğilim gösterdiği belirlenmiştir. Gözlemlenen değişimlerin ise reçinelerin viskozite ve jel sürelerindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek jel süresi yapışma kalitesini olumsuz yönde etkileyebilmektedir [40,89]. Düşük viskozite değerleri ise, reçinelerin yongalar arası yayılma kabiliyetini arttırarak daha iyi yapışma kalitesi sağlayabilmektedir [88,287].

Buna göre, BFF reçinesi sentezinde katalitik biyoyağ kullanımının katalizörsüz biyoyağ kullanımına kıyasla, daha iyi mekanik performans gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, katalizör olarak NaOH katalizöründen KOH katalizörüne kıyasla, daha iyi sonuçlar (mekanik) elde edilmiştir. Kontrol grubu ile kıyaslandığında, BFF reçinesi sentezinde %30 fenol ikame seviyesine kadar NaOH-katalitik biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik pirolizlerinden elde edilen biyoyağların kimyasal hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır. Katalitik piroliz deneylerinde katalizör olarak NaOH ve KOH kullanılmıştır. Piroliz sürecinin çok sayıda deneysel test gerektirmesi, çok değişkenli ve karmaşık yapıda olması nedeniyle biyoyağ verimliliği YSA yöntemi ile modellenmiştir. Ağın güvenilirliği daha önce ağa tanıtılmamış yeni deneysel sonuçlar ile kıyaslanarak test edilmiştir. Her bir girdi parametresinin biyoyağ verimliliği üzerine etkilerini değerlendirmek amacıyla YSA ağırlık matrisi ve Garson eşitliğinden yararlanılmıştır. Elde edilen katalizörsüz ve katalitik biyoyağların kimyasal bileşimi FT-IR ve GC-MS analizleri ile aydınlatılmıştır. Biyoyağlar, fenole ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında ikame edilerek BFF reçineleri sentezlenmiştir. Sentez ve kontrol grubu reçineler ile üretilen OSB örnekleri yoğunluk, 24 saat kalınlığına şişme, 24 saat su alma, boyutsal değişim, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü, levha yüzeyine dik yönde çekme direnci, vida tutma gücü ve yıpranma testi sonrası levha yüzeyine dik çekme direnci testlerine tabi tutulmuştur.

Çalışma kapsamında; zaman alıcı ve maliyetli deneysel testler gerçekleştirmek yerine piroliz sıvı ürün verimliliğini YSA yöntemi ile tahmin etmek, yenilenebilir bir kaynak olan biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik pirolizi sonucu elde edilen biyoyağları fenol formaldehit reçinesi sentezinde petrol esaslı fenolün ikamesi olarak kullanmak ve piroliz sürecinde bazik katalizörler (NaOH ve KOH) kullanarak biyoyağın içeriğindeki fenolik bileşiklerin verimini arttırmak hedeflenmiştir.

Çalışmada ulaşılan sonuçlar aşağıda maddeler halinde sunulmuştur. Buna göre;

1. Biyoyağ verimliliğinin YSA ile modellenmesinde bir giriş katmanı, bir gizli katman ve bir çıkış katmanı bulunan ileri beslemeli geri yayılım ağı uygulanmış olup, en küçük OKH değerine (0,00058) 10 gizli katman nöron sayısında ve *logsig* gizli katman transfer fonksiyonunda ulaşılmıştır.
2. Korelasyon derecesini gösteren R değerlerinin eğitim, doğrulama ve test adımları için sırasıyla 0,992, 0,933 ve 0,951 olduğu tespit edilmiştir. OMYH ise %10'un altında değer alarak eğitim, doğrulama ve test prosedürleri için sırasıyla %2,39, %5,35 ve %3,70 olarak hesaplanmıştır. Buna göre, YSA girdi katmanında biyokütle parametrelerinden; rutubet içeriği, kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, karbon içeriği, oksijen içeriği, hidrojen içeriği ve biyokütle parçacık boyutu, deney koşullarından; piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, katalizör türü ve katalizör oranı kullanılarak oluşturulan ağın biyoyağ verimliliğini tahmin etmede başarılı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.
3. YSA girdi parametrelerinin çıktı üzerine etkilerini hesaplamak amacıyla yararlanılan Garson eşitliği ile seçilen parametrelerin tümünün biyoyağ verimliliği üzerine önemli derecede etkilerinin bulunduğu belirlenmiştir. Kullanılan parametrelerden biyoyağ verimliliğini etkileyen en önemli parametrenin katalizör türü olduğu tespit edilmiştir.
4. Oluşturulan YSA modeli tahmin sonuçlarına göre, %50'nin üzerinde biyoyağ verimlilik değerine sarıçam biyokütle türü, 500 °C piroliz sıcaklığı, 60 dakika piroliz süresi ve 1,22 mm biyokütle parçacık boyutunda ulaşılmıştır. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneysel piroliz çalışmalarında biyoyağ verimliliği %52,19 olarak belirlenmiştir. Aynı piroliz koşullarında, YSA küçük bir fark ile biyoyağ verimliliğini %50,47 olarak tahmin etmiştir.
5. Deneysel sonuçlar ile YSA tahmin sonuçları benzer eğilim göstererek, katalizör kullanımının biyoyağ verimliliğini düşürdüğünü ortaya koymuştur. Bu nedenle katalizörsüz biyoyağda ulaşılan %50 üzeri verimlilik değerine katalitik biyoyağ üretiminde ulaşamamıştır. Buna göre, deneysel sonuçlar



katalizör olarak biyokütleyle ağırlıkça %10 oranında NaOH ve KOH kullanıldığında biyoyağ verimliliğinin sırasıyla %46,42 ve %45,17 olduğunu göstermiştir. YSA aynı koşullarda biyoyağ verimliliğini NaOH katalizörü için %47,46, KOH katalizörü için %43,55 olarak tahmin etmiştir.

6. GC-MS analizine göre katalizörsüz ve katalitik biyoyağlardaki baskın bileşiklerin fenolik bileşikler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, lignoselülozik biyokütlenin pirolizinde NaOH ve KOH katalizörlerinin kullanımının biyoyağın içeriğindeki fenolik bileşiklerin verimini bağıl olarak arttırdığı tespit edilmiştir.
7. Lab. FF reçinesinin FT-IR spektrumlarında bulunan piklerin birçoğu benzer bir şekilde biyoyağ ile sentezlenen FF reçinelerinde de gözlenmiştir. Benzer moleküler yapılar reçinelerin biyoyağ, fenol ve formaldehit ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir.
8. TGA analizlerinden tüm reçinelerin 150-180 °C aralığına kadar termal kararlılıkta olduğu belirlenmiştir. Ancak, içeriğindeki organik asitler ve alkoller gibi hafif moleküler yapılar nedeniyle yüksek ikame seviyelerinde (%30, %40 ve %50) ve 200 °C sıcaklığın üzerinde, BFF reçinelerinin termal bozulmalarının lab. FF reçinesine göre daha hızlı olduğu tespit edilmiştir. Katalitik biyoyağlardan sentezlenen reçinelerin ise katalizörsüz biyoyağlardan sentezlenenlere göre daha iyi bir termal stabiliteye sahip olduğu gözlenmiştir.
9. Kalınlığına şişme testlerinden, OSB levhalarının üretimi sırasında parafin gibi şişme önleyici maddelerin kullanılmaması nedeniyle kontrol grubu FF, ticari FF ve BFF reçineleri ile üretilen levhaların rutubetli şartlarda kullanımının uygun olmadığı tespit edilmiştir.
10. FF reçinesi sentezinde %20 fenol ikame seviyesine kadar katalizörsüz veya katalitik biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin fiziksel özellikleri üzerinde kayda değer olumsuz bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir.

11. Tüm levha grupları OSB-4 sınıfı için öngörülen yüzeye dik çekme direnci ile yıpranma testi sonrası gerçekleştirilen yüzeye dik çekme direnci değerlerini karşılamışlardır.
12. Katalizörsüz-BFF reçineleri kontrol grubuna kıyasla, örneklerin yüzeye dik çekme direncinde azalmaya neden olmuştur. Katalitik biyoyağ ile sentezlenen BFF reçineleri ise kontrol grubu ile aynı homojenlik sınıfında yer alarak örneklerin yüzeye dik çekme direncinde kayda değer bir değişime neden olmamıştır.
13. %50T-BFF ile %10KOH-BFF reçineleri kullanılarak üretilen levha grupları haricindeki tüm test grupları OSB-4 sınıfı için öngörülen eğilme direnci değerlerini karşılamışlardır.
14. %40T-BFF, %50T-BFF, %10KOH-BFF ve %20KOH-BFF reçineleri kullanılarak üretilen levha grupları haricindeki tüm test grupları OSB-4 sınıfı için öngörülen elastikiyet modülü değerlerini karşılamışlardır.
15. BFF reçinesi sentezinde katalitik biyoyağ kullanımının katalizörsüz biyoyağ kullanımına kıyasla, yongalar arası daha iyi yapışma sağladığı ve daha iyi mekanik performans gösterdiği tespit edilmiştir.
16. BFF reçineleri sentezinde kullanılan katalitik biyoyağlar karşılaştırıldığında, NaOH katalizöründen KOH katalizörüne kıyasla, daha iyi mekanik performans elde edilmiştir.
17. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, BFF reçinesi sentezinde %30 fenol ikame seviyesine kadar NaOH-katalitik biyoyağ kullanımının, levha örneklerinin mekanik özellikleri üzerinde olumsuz bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir.

Çalışmada ulaşılan sonuçlar kapsamında ortaya çıkan öneriler aşağıda maddeler halinde verilmiştir. Buna göre;

1. Zaman alıcı ve ciddi harcamalar gerektiren deneysel testler gerçekleştirmek yerine piroliz sıvı ürün verimliliği YSA yöntemi ile tahmin edilerek zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanabilmektedir.
2. BFF reçineleri formaldehit, fenol ve lignoselülozik biyokütlenin katalizörsüz ve katalitik pirolizi sonucu elde edilen biyoyağlar ile başarılı bir şekilde sentezlenebilmektedir.
3. Petrol esaslı hammadde olan fenolün kullanımını azaltması, levhaların fiziksel özellikleri üzerinde %20 fenol ikame seviyesine kadar kayda değer olumsuz bir etki oluşturmaması, OSB-4 sınıfı için öngörülen mekanik direnç değerlerini karşılaması, katalizörsüz biyoyağlar ile sentezlenen BFF reçinelerine göre daha iyi mekanik performans sergilemesi ve kontrol grubu ile kıyaslandığında levha örneklerinin mekanik performansları üzerinde olumsuz bir etki oluşturmaması gibi nedenler dikkate alındığında OSB levhaların üretiminde NaOH varlığında elde edilen biyoyağ ile sentezlenen BFF reçinelerinin kullanılması önerilebilir.

## KAYNAKLAR

1. McCulloch, W. S. and Pitts, W. H., "A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity", *The Bulletin Of Mathematical Biophysics*, 5 (4): 115–133 (1943).
2. Zurada, J. M., "Introduction to Artificial Neural Systems", *West Publishing*, St. Paul, (1992).
3. Çepelioğullar, Ö., Mutlu, İ., Yaman, S., and Haykiri-Acma, H., "A study to predict pyrolytic behaviors of refuse-derived fuel (RDF): Artificial neural network application", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 122: 84–94 (2016).
4. Mikulandrić, R., Lončar, D., Böhning, D., Böhme, R., and Beckmann, M., "Artificial neural network modelling approach for a biomass gasification process in fixed bed gasifiers", *Energy Conversion And Management*, 87: 1210–1223 (2014).
5. Cheng, S., "Bio-Based Phenolic Resins and Adhesives Derived From Forestry Residues/Wastes and Lignin", *Lakehead University Faculty Of Natural Resources Management*, Ontario, (2011).
6. Effendi, A., Gerhauser, H., and Bridgwater, A. V., "Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 12 (8): 2092–2116 (2008).
7. Goyal, H. B., Seal, D., and Saxena, R. C., "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 12 (2): 504–517 (2008).
8. Saxena, R. C., Adhikari, D. K., and Goyal, H. B., "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 13 (1): 167–178 (2009).
9. McKendry, P., "Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies", *Bioresour Technology*, 83 (1): 47–54 (2002).
10. Furness, D. T., Hoggett, L. A., and Judd, S. J., "Thermochemical Treatment of Sewage Sludge", *Water And Environment Journal*, 14: 57–65 (2000).
11. Chen, M. Q., Wang, J., Zhang, M. X., Chen, M. G., Zhu, X. F., Min, F. F., and Tan, Z. C., "Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating", *Journal Of Analytical And Applied*

- Pyrolysis*, 82 (1): 145–150 (2008).
12. Kan, T., Strezov, V., and Evans, T. J., "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 57: 1126–1140 (2016).
  13. Lenz, V. and Ortwein, A., "SmartBiomassHeat – Heat from Solid Biofuels as an Integral Part of a Future Energy System Based on Renewables", *Chemical Engineering And Technology*, 40 (2): 313–322 (2017).
  14. Pütün, A. E., Özcan, A., Gerçel, H. F., and Pütün, E., "Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: Product yields and compositions", *Fuel*, 80 (10): 1371–1378 (2001).
  15. Gerçel, H. F., "Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse", *Bioresource Technology*, 85 (2): 113–117 (2002).
  16. Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., Husin, W. N. W., and Sahu, J. N., "Utilization possibilities of palm shell as a source of biomass energy in Malaysia by producing bio-oil in pyrolysis process", *Biomass And Bioenergy*, 35 (5): 1863–1872 (2011).
  17. Nakos, P., Tsiantzi, S., and Athanassiadou, E., "Wood adhesives made with pyrolysis oils.", *3rd European Wood-Based Panel Symposium*, 12–14 (2001).
  18. Kokten, E. S., Özbay, G., and Ayrilmis, N., "Synthesis of biobased phenolic resins using catalytic pyrolysis oil and its effect on oriented strand board performance", *Journal Of Adhesion*, 0: 1–15 (2018).
  19. Özçifçi, A. and Özbay, G., "Mobilya endüstrisi atıklarından katalitik piroliz yöntemi ile biyoyakıt üretimi", *Journal Of The Faculty Of Engineering And Architecture Of Gazi University*, 28 (3): 473–479 (2013).
  20. Özbay, G., "Odun ve Odun Esaslı Kompozit Malzeme Talaşlarının Termal ve Katalitik Piroliz Yöntemi ile Sıvılaştırılması", *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, (2012).
  21. Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., and Xu, Y., "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research", *Energy Conversion And Management*, 48: 87–92 (2007).
  22. Rutkowski, P., "Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> addition for bio-oil production", *Fuel Processing Technology*, 92 (3): 517–522 (2011).
  23. Oasmaa, A., Kuoppala, E., Gust, S., and Solantausta, Y., "Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids", *Energy & Fuels*, 17 (1): 1–12 (2003).

24. Zhao, N. and Li, B. X., "The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk", *Applied Energy*, 178: 346–352 (2016).
25. Özbay, G., "Catalytic Pyrolysis of Pine Wood Sawdust to Produce Bio-oil: Effect of Temperature and Catalyst Additives", *Journal Of Wood Chemistry And Technology*, 35 (4): 302–313 (2015).
26. Zhu, X. and Lu, Q., "Production of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass", Biomass, *Intech*, Sciyo, 147–164 (2010).
27. Fabbri, D., Torri, C., and Baravelli, V., "Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 80 (1): 24–29 (2007).
28. Nowakowski, D. J., Jones, J. M., Brydson, R. M. D., and Ross, A. B., "Potassium catalysis in the pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice", *Fuel*, 86 (15): 2389–2402 (2007).
29. Junming, X., Jianchun, J., and Wei, L., "Preparation of novolacs using phenolic rich components as partial substitute of phenol from biomass pyrolysis oils", *Bulletin Of The Chemical Society Of Ethiopia*, 24 (2): 251–257 (2010).
30. Christjanson, P., Pehk, T., and Paju, J., "Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins", *Proceedings Of The Estonian Academy Of Sciences*, 59 (3): 225–232 (2010).
31. Moubarik, A., Pizzi, A., Allal, A., Charrier, F., and Charrier, B., "Cornstarch and tannin in phenol-formaldehyde resins for plywood production", *Industrial Crops And Products*, 30 (2): 188–193 (2009).
32. Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M., and Chu, F., "Preparation and properties of lignin-phenol-formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass", *Industrial Crops And Products*, 43 (1): 326–333 (2013).
33. Çetin, N. S. and Özmen, N., "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties", *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 22 (6): 481–486 (2002).
34. Chan, F., Riedl, B., Wang, X. M., Lu, X., Amen-Chen, C., and Roy, C., "Performance of pyrolysis oil-based wood adhesives in OSB", *Forest Products Journal*, 52 (4): 31–38 (2002).
35. Knopp, A. and Pilato, L. A., "Phenolic Resins: Chemistry, Applications, and Performance: Future Directions.", *Springer-Verlag*, Berlin, (1985).

36. Ishii, Y. and Sakaguchi, S., "Recent progress in aerobic oxidation of hydrocarbons by N-hydroxyimides", *Catalysis Today*, 117 (1–3): 105–113 (2006).
37. Alma, M. H., Baştürk, M. A., and Shiraishi, N., "Cocondensation of NaOH-catalyzed liquefied wood wastes, phenol, and formaldehyde for the production of resol-type adhesives", *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 40 (22): 5036–5039 (2001).
38. Wang, M., Wei, L., and Zhao, T., "Cure study of addition-cure-type and condensation-addition-type phenolic resins", *European Polymer Journal*, 41 (5): 903–912 (2005).
39. Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., and Mondragon, I., "Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis", *Bioresource Technology*, 98 (8): 1655–1663 (2007).
40. Fan, D., Chang, J., Gou, J., Xia, B., and Ren, X., "On the cure acceleration of oil-phenol-formaldehyde resins with different catalysts", *Journal Of Adhesion*, 86 (8): 834–843 (2010).
41. Jiang, H., Wang, J., Wu, S., Wang, B., and Wang, Z., "Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry", *Carbon*, 48 (2): 352–358 (2010).
42. Hoong, Y. B., Paridah, M. T., Loh, Y. F., Jalaluddin, H., and Chuah, L. A., "A new source of natural adhesive: Acacia mangium bark extracts copolymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding Mempisang (*Annonaceae* spp.) veneers", *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 31 (3): 164–167 (2011).
43. Lee, J.-H., Jeon, J., and Kim, S., "Green Adhesives Using Tannin and Cashew Nut Shell Liquid for Environment-friendly Furniture Materials", *Journal Of The Korea Furniture Society*, 22 (3): 219–229 (2011).
44. Aslan, M., Özbay, G., and Ayrilmis, N., "Adhesive characteristics and bonding performance of phenol formaldehyde modified with phenol-rich fraction of crude bio-oil", *Journal Of Adhesion Science And Technology*, 29 (24): 2679–2691 (2015).
45. Ayrilmis, N., Candan, Z., and White, R., "Physical, mechanical, and fire properties of oriented strandboard with fire retardant treated veneers", *Holz Als Roh - Und Werkstoff*, 65 (6): 449–458 (2007).
46. Sukhbaatar, B., "Separation of organic acids and lignin fraction from bio-oil and use of lignin fraction in phenol-formaldehyde wood adhesive resin", *Mississippi State University*, Mississippi, (2008).

47. Ghatak, M. Das and Ghatak, A., "Artificial neural network model to predict behavior of biogas production curve from mixed lignocellulosic co-substrates", *Fuel*, 232: 178–189 (2018).
48. Madhu, P., Matheswaran, M. M., and Periyannayagi, G., "Optimization and characterization of bio-oil produced from cotton shell by flash pyrolysis using artificial neural network", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization And Environmental Effects*, 39 (23): 2173–2180 (2017).
49. Sunphorka, S., Chalermssinsuwan, B., and Piumsomboon, P., "Artificial neural network model for the prediction of kinetic parameters of biomass pyrolysis from its constituents", *Fuel*, 193: 142–158 (2017).
50. Cao, H., Xin, Y., and Yuan, Q., "Prediction of biochar yield from cattle manure pyrolysis via least squares support vector machine intelligent approach", *Bioresource Technology*, 202: 158–164 (2016).
51. Chen, X., Zhang, H., Song, Y., and Xiao, R., "Prediction of product distribution and bio-oil heating value of biomass fast pyrolysis", *Chemical Engineering And Processing - Process Intensification*, 130: 36–42 (2018).
52. Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., and Sahu, J. N., "Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology", *Biomass And Bioenergy*, 35 (8): 3604–3616 (2011).
53. Angin, D. and Tiryaki, A. E., "Application of response surface methodology and artificial neural network on pyrolysis of safflower seed press cake", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization And Environmental Effects*, 38 (8): 1055–1061 (2016).
54. Pinto, F., Paradela, F., Gulyurtlu, I., and Ramos, A. M., "Prediction of liquid yields from the pyrolysis of waste mixtures using response surface methodology", *Fuel Processing Technology*, 116: 271–283 (2013).
55. Phichai, K., Pragobpondee, P., Khumpart, T., and Hirunpraditkoon, S., "Prediction Heating Values of Lignocellulosics from Biomass Characteristics", *International Journal Of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials And Metallurgical Engineering*, 7 (7): 532–535 (2013).
56. Puig-Arnavat, M., Hernández, J. A., Bruno, J. C., and Coronas, A., "Artificial neural network models for biomass gasification in fluidized bed gasifiers", *Biomass And Bioenergy*, 49: 279–289 (2013).
57. Lim, C. H., Mohammed, I. Y., Abakr, Y. A., Kazi, F. K., Yusup, S., and Lam, H. L., "Novel input-output prediction approach for biomass pyrolysis", *Journal Of Cleaner Production*, 136: 51–61 (2016).
58. Merdun, H. and Sezgin, I. V., "Modelling of pyrolysis product yields by



- artificial neural networks", *International Journal Of Renewable Energy Research*, 8 (2): 1178–1188 (2018).
59. Sun, Y., Liu, L., Wang, Q., Yang, X., and Tu, X., "Pyrolysis products from industrial waste biomass based on a neural network model", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 120: 94–102 (2016).
  60. Wang, H., Wang, X., Cui, Y., Xue, Z., and Ba, Y., "Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism", *Bioresource Technology*, 263: 444–449 (2018).
  61. Aydinli, B., Caglar, A., Pekol, S., and Karaci, A., "The prediction of potential energy and matter production from biomass pyrolysis with artificial neural network", *Energy Exploration And Exploitation*, 35 (6): 698–712 (2017).
  62. Karaci, A., Caglar, A., Aydinli, B., and Pekol, S., "The pyrolysis process verification of hydrogen rich gas (H-rG) production by artificial neural network (ANN)", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 41 (8): 4570–4578 (2016).
  63. Brossard Perez, L. E. and Cortez, L. A. B., "Potential for the use of pyrolytic tar from bagasse in industry", *Biomass And Bioenergy*, 12 (5): 363–366 (1997).
  64. George, J., Arun, P., and Muraleedharan, C., "Assessment of producer gas composition in air gasification of biomass using artificial neural network model", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 43 (20): 9558–9568 (2018).
  65. Akhtar, J. and Amin, N. S., "A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 16 (7): 5101–5109 (2012).
  66. Guedes, R. E., Luna, A. S., and Torres, A. R., "Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 129: 134–149 (2018).
  67. Qiang, L., Wen Zhi, L., and Xi Feng, Z., "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils", *Energy Conversion And Management*, 50 (5): 1376–1383 (2009).
  68. Qiang, L., Wen-zhi, L., Dong, Z., and Xi-feng, Z., "Analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 84 (2): 131–138 (2009).
  69. Chaouch, M., Diouf, P. N., Laghdir, A., and Yin, S., "Bio-oil from whole-tree feedstock in resol-type phenolic resins", *Journal Of Applied Polymer*

- Science*, 131 (6): 1–6 (2014).
70. Ayırlım, N. and Özbay, G., "Technological Properties Of Plywood Bonded With Phenol-Formaldehyde Resol Resin Synthesized With Bio-Oil", *Cerne*, 23 (4): 493–500 (2017).
  71. Feng, S., Yuan, Z., Leitch, M., and Xu, C. C., "Adhesives formulated from bark bio-crude and phenol formaldehyde resole", *Industrial Crops And Products*, 76: 258–268 (2015).
  72. Zhao, Y., Yan, N., and Feng, M., "Characterization of phenol formaldehyde resins derived from liquefied lodgepole pine barks", *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 30 (8): 689–695 (2010).
  73. Cheng, Y., Sui, G., Liu, H., Wang, X., Yang, X., and Wang, Z., "Preparation of highly phenol substituted bio-oil–phenol–formaldehyde adhesives with enhanced bonding performance using furfural as crosslinking agent", *Journal Of Applied Polymer Science*, 136 (4): 2–7 (2018).
  74. Lee, W.-J., Chang, K.-C., and Tseng, I.-M., "Properties of Phenol-Formaldehyde Resins Prepared from Phenol-Liquefied Lignin", *Journal Of Applied Polymer Science*, 124: 4782–4788 (2012).
  75. Wang, M., Leitch, M., and (Charles) Xu, C., "Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins", *European Polymer Journal*, 45 (12): 3380–3388 (2009).
  76. Jin, Y., Cheng, X., and Zheng, Z., "Preparation and characterization of phenol-formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin", *Bioresource Technology*, 101 (6): 2046–2048 (2010).
  77. Wang, M., Xu, C. (Charles), and Leitch, M., "Liquefaction of cornstalk in hot-compressed phenol-water medium to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resin", *Bioresource Technology*, 100 (7): 2305–2307 (2009).
  78. Tabarsa, T., Jahanshahi, S., and Ashori, A., "Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with a tannin modified phenol-formaldehyde adhesive", *Composites Part B: Engineering*, 42 (2): 176–180 (2011).
  79. Zhang, T. C., "Analysis of liquefaction behaviour of cellulose in phenol and bound phenol in liquefied products", *University Of Tokyo*, Tokyo, (2003).
  80. Yip, J., Chen, M., Szeto, Y. S., and Yan, S., "Comparative study of liquefaction process and liquefied products from bamboo using different organic solvents", *Bioresource Technology*, 100 (24): 6674–6678 (2009).
  81. Li, B., Zhang, J.-Z., Ren, X.-Y., Chang, J., and Gou, J., "Preparation and

- Characterization of Bio-Oil Modified Urea-Formaldehyde Wood Adhesives", *BioResources*, 9 (3): 5125–5133 (2014).
82. Özbay, G. and Ayrilmis, N., "Bonding performance of wood bonded with adhesive mixtures composed of phenol-formaldehyde and bio-oil", *Industrial Crops And Products*, 66: 68–72 (2015).
  83. Wei, N., Via, B. K., Wang, Y., McDonald, T., and Auad, M. L., "Liquefaction and substitution of switchgrass (*Panicum virgatum*) based bio-oil into epoxy resins", *Industrial Crops And Products*, 57: 116–123 (2014).
  84. Shahid, S. A., Ali, M., and Zafar, Z. I., "Cure kinetics, bonding performance, thermal degradation, and biocidal studies of phenol-formaldehyde resins modified with crude bio-oil prepared from *Ziziphus mauritiana* endocarps", *BioResources*, 10 (1): 105–122 (2015).
  85. Cheng, S., D'Cruz, I., Yuan, Z., Wang, M., Anderson, M., Leitch, M., and Xu, C., "Use of Biocrude Derived from Woody Biomass to Substitute Phenol at a High-Substitution Level for the Production of Biobased Phenolic Resol Resins", *Journal Of Applied Polymer Science*, 121 (5): 2743–2751 (2011).
  86. Yu, Y., Xu, P., Chen, C., Chang, J., and Li, L., "Formaldehyde emission behavior of plywood with phenol-formaldehyde resin modified by bio-oil under radiant floor heating condition", *Building And Environment*, 144: 565–572 (2018).
  87. Choi, G. G., Oh, S. J., Lee, S. J., and Kim, J. S., "Production of bio-based phenolic resin and activated carbon from bio-oil and biochar derived from fast pyrolysis of palm kernel shells", *Bioresource Technology*, 178: 99–107 (2015).
  88. Omar, N. N., Mustafa, I. S., Abdullah, N., and Hashim, R., "The use of environmentally friendly bio-oil in the production of phenol formaldehyde (PF) resin", *Pertanika Journal Of Science And Technology*, 26 (1): 177–192 (2018).
  89. Shahid, S. A., Ali, M., and Zafar, Z. I., "Characterization of phenol-formaldehyde resins modified with crude bio-oil prepared from *Ziziphus mauritiana* Endocarps", *BioResources*, 9 (3): 5362–5384 (2014).
  90. Sukhbaatar, B., Steele, P. H., and Kim, M. G., "Use of lignin separated from bio-oil in oriented strand board binder phenol-formaldehyde resins", *BioResources*, 4 (2): 789–804 (2009).
  91. Cui, Y., Hou, X., Wang, W., and Chang, J., "Synthesis and characterization of bio-oil phenol formaldehyde resin used to fabricate phenolic based materials", *Materials*, 10 (6): 1–10 (2017).
  92. Yu, Y., Wang, Y., Pingping, X., and Chang, J., "Preparation and

- Characterization of Phenolic Foam Modified with Bio-Oil", *Materials*, 11 (11): 1–10 (2018).
93. Yi, J., Zhang, J., Yao, S., Chang, J., and Li, B., "Preparation of bio-oil-phenol-formaldehyde resins from biomass pyrolysis oil", *Applied Mechanics And Materials*, 174–177: 1429–1432 (2012).
  94. Czernik, S. and Bridgwater, A. V., "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil", *Energy And Fuels*, 18 (2): 590–598 (2004).
  95. Dickerson, T. and Soria, J., "Catalytic fast pyrolysis: A review", *Energies*, 6 (1): 514–538 (2013).
  96. Yathavan, B. K. and Agblevor, F. A., "Catalytic pyrolysis of pinyon-juniper using red mud and HZSM-5", *Energy And Fuels*, 27 (11): 6858–6865 (2013).
  97. Auta, M., Ern, L. M., and Hameed, B. H., "Fixed-bed catalytic and non-catalytic empty fruit bunch biomass pyrolysis", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 107: 67–72 (2014).
  98. Peng, C., Zhang, G., Yue, J., and Xu, G., "Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive", *Fuel Processing Technology*, 124: 212–221 (2014).
  99. Ateş, F. and Işıkdağ, M. A., "Influence of temperature and alumina catalyst on pyrolysis of corncob", *Fuel*, 88 (10): 1991–1997 (2009).
  100. Lu, Q., Zhang, Z. B., Yang, X. C., Dong, C. Q., and Zhu, X. F., "Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to produce phenolic compounds: Analytical Py-GC/MS study", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 104: 139–145 (2013).
  101. Ding, S., Li, H., Su, C., Yu, J., and Jin, F., "Evolutionary artificial neural networks: a review", *Artificial Intelligence Review*, 39: 251–260 (2013).
  102. Kalogirou, S. A., "Artificial neural networks in renewable energy systems applications: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 5 (4): 373–401 (2001).
  103. Mohandes, M. A., Halawani, T. O., Rehman, S., and Hussain, A. A., "Support vector machines for wind speed prediction", *Renewable Energy*, 29 (6): 939–947 (2004).
  104. Elmas, Ç., "Yapay Zeka Uygulamaları:(Yapay Sinir Ağı, Bulanık Mantık, Genetik Algoritma)", *Seçkin Yayıncılık*, Ankara, (2007).
  105. Sözen, A., Arcaklioğlu, E., Özalp, M., and Çağlar, N., "Forecasting based on neural network approach of solar potential in Turkey", *Renewable Energy*, 30 (7): 1075–1090 (2005).

106. Bhanot, N., "Artificial Neural Networks based Modeling & Analysis of Semi-Active Damper System", *Faculty Of The Virginia Polytechnic Institute*, Virginia, (2017).
107. Levenberg, K., "A method for the solution of certain non-linear problems in least squares", *Quarterly Journal Of Applied Mathematics*, 2 (2): 164–168 (1944).
108. Marquardt, D. W., "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters", *Journal Of The Society Of Industrial And Applied Mathematics*, 11 (2): 431–441 (1963).
109. Kermani, B. G., Schiffman, S. S., and Nagle, H. T., "Performance of the Levenberg-Marquardt neural network training method in electronic nose applications", *Sensors And Actuators, B: Chemical*, 110 (1): 13–22 (2005).
110. Sözen, E., Gündüz, G., Aydemir, D., and Güngör, E., "Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi", *Journal Of Bartın Faculty Of Forestry*, 19 (1): 148–160 (2017).
111. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., and Stroeve, P., "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production", *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 48 (8): 3713–3729 (2009).
112. Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., and Vassileva, C. G., "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel*, 89 (5): 913–933 (2010).
113. Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., and Gómez-Barea, A., "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products", *Progress In Energy And Combustion Science*, 37 (5): 611–630 (2011).
114. Rowell, R., "The Chemistry of Solid Wood", *American Chemical Society*, Washington D.C., (1984).
115. Sjöström, E., "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", *Academic Press*, London, (1993).
116. Driscoll, M., Stipanovic, A., Winter, W., Cheng, K., Manning, M., Spiese, J., Galloway, R. A., and Cleland, M. R., "Electron beam irradiation of cellulose", *Radiation Physics And Chemistry*, 78 (7–8): 539–542 (2009).
117. Chowdhury, Z. Z., Hamid, S. B. A., Das, R., Hasan, M. R., Zain, S. M., Khalid, K., and Uddin, M. N., "Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution", *BioResources*, 8 (4): 6523–6555 (2013).
118. Aizpurua Gonzalez, C. E., "Process Simulation and Techno-Economic

Evaluation of Alternative Biorefinery Scenarios", *Faculty Of North Carolina State University*, North Carolina, (2015).

119. Fengel, D. and Wegener, G., "Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions", *Walter De Gruyter*, (1983).
120. Saha, B. C., "Hemicellulose bioconversion", *Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology*, 30 (5): 279–291 (2003).
121. Chakar, F. S. and Ragauskas, A. J., "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry", *Industrial Crops And Products*, 20 (2): 131–141 (2004).
122. Rustamov, V. R., Abdullayev, K. M., and Samedov, E. A., "Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle", *Energy Conversion And Management*, 39 (9): 869–875 (1998).
123. Zhang, Y. H. P., "Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries", *Journal Of Industrial Microbiology And Biotechnology*, 35 (5): 367–375 (2008).
124. Reddy, N. and Yang, Y., "Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications", *Trends In Biotechnology*, 23 (1): 22–27 (2005).
125. Kamm, B. and Kamm, M., "Principles of biorefineries", *Applied Microbiology And Biotechnology*, 64 (2): 137–145 (2004).
126. Pan, H., "Wood Liquefaction in the Presence of Phenol With a Weak Acid Catalyst and Its Potential for Novolac Type Wood Adhesives", *Louisiana State University*, (2007).
127. Basu, P., "Biomass Gasification and Pyrolysis", *Academic Press*, (2010).
128. Ertas, M., Han, Q., Jameel, H., and Chang, H. min, "Enzymatic hydrolysis of autohydrolyzed wheat straw followed by refining to produce fermentable sugars", *Bioresource Technology*, 152: 259–266 (2014).
129. Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., and Levin, D. B., "Biomass pretreatment: Fundamentals toward application", *Biotechnology Advances*, 29 (6): 675–685 (2011).
130. Goldemberg, J., "Ethanol for a sustainable energy future", *Science*, 315 (5813): 808–810 (2007).
131. Várnai, A., Siika-aho, M., and Viikari, L., "Restriction of the enzymatic hydrolysis of steam-pretreated spruce by lignin and hemicellulose", *Enzyme And Microbial Technology*, 46 (3–4): 185–193 (2010).
132. Palmowski, L. M. and Müller, J. A., "Influence of the size reduction of

- organic waste on their anaerobic digestion", *Water Science And Technology*, 41 (3): 155–162 (2000).
133. Hendriks, A. T. W. M. and Zeeman, G., "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technology*, 100 (1): 10–18 (2009).
  134. Horn, S. J., Nguyen, Q. D., Westereng, B., Nilsen, P. J., and Eijssink, V. G. H., "Screening of steam explosion conditions for glucose production from non-impregnated wheat straw", *Biomass And Bioenergy*, 35 (12): 4879–4886 (2011).
  135. Overend, R. P., "Thermochemical conversion of biomass", *Eolss Publishers*, Oxford, (2004).
  136. Neves, D. D. S. F. D., "Evaluation of thermochemical biomass conversion in fluidized bed", *Universidade De Aveiro*, Portugal, (2013).
  137. Van Loo, S. and Koppejan, J., "The Handbook of Biomass Combustion of Co-Firing", *Earthscan*, (2008).
  138. Yamada, T. and Ono, H., "Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate", *Bioresource Technology*, 70 (1): 61–67 (1999).
  139. Yao, Y., Yoshioka, M., and Shiraishi, N., "Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvent", *Mokuzai Gakkaishi*, 39 (8): 930–938 (1993).
  140. Lin, L., Yao, Y., Yoshioka, M., and Shiraishi, N., "Molecular weights and molecular weight distributions of liquefied wood obtained by acid-catalyzed phenolysis", *Journal Of Applied Polymer Science*, 64 (2): 351–357 (1997).
  141. Xie, T. and Chen, F., "Fast liquefaction of bagasse in ethylene carbonate and preparation of epoxy resin from the liquefied product", *Journal Of Applied Polymer Science*, 98 (5): 1961–1968 (2005).
  142. Mun, S. P. and Hassan, E. barbary M., "Liquefaction of lignocellulosic biomass with mixtures of ethanol and small amounts of phenol in the presence of methanesulfonic acid catalyst", *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 10 (5): 722–727 (2004).
  143. Antal, M. J., Allen, S. G., Schulman, D., Xu, X., and Divilio, R. J., "Biomass gasification in supercritical water", *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 39 (11): 4040–4053 (2000).
  144. Yu, F., "Renewable energy from corn residues by thermochemical conversion", *University Of Minnesota*, Minnesota, (2007).
  145. Mathieu, P. and Dubuisson, R., "Performance analysis of a biomass gasifier",

- Energy Conversion And Management*, 43 (9–12): 1291–1299 (2002).
146. Zhang, Y., "Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil", *Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts*, **Blackwell Publishing**, 201–232 (2010).
  147. Hughes, S. R., Gibbons, W. R., Moser, B. R., and Rich, J. O., "Sustainable Multipurpose Biorefineries for Third- Generation Biofuels and Value-Added Co-Products", *Biofuels - Economy, Environment and Sustainability*, **Intech**, 245–267 (2013).
  148. Özbay, G., Özçifçi, A., and Kokten, E. S., "The pyrolysis characteristics of wood waste containing different types of varnishes", *Turkish Journal Of Agriculture And Forestry*, 40 (5): 705–714 (2016).
  149. Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., and Balat, H., "Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems", *Energy Conversion And Management*, 50 (12): 3147–3157 (2009).
  150. Shuangning, X., Weiming, Y., and Li, B., "Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor", *Biomass And Bioenergy*, 29 (2): 135–141 (2005).
  151. Domínguez, A., Menéndez, J. A., Inguanzo, M., Bernad, P. L., and Pis, J. J., "Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges", *Journal Of Chromatography A*, 1012 (2): 193–206 (2003).
  152. Menéndez, J. A., Inguanzo, M., and Pis, J. J., "Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge", *Water Research*, 36 (13): 3261–3264 (2002).
  153. Mohan, D., Pittman, C. U., and Steele, P. H., "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review", *Energy And Fuels*, 20 (3): 848–889 (2006).
  154. Williams, P. T. and Besler, S., "Influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass", *Renewable Energy*, 7 (3): 233–250 (1996).
  155. Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., and Ashwath, N., "Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review", *Energies*, 5 (12): 4952–5001 (2012).
  156. Onay, O. and Koçkar, O. M., "Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.)", *Biomass And Bioenergy*, 26 (3): 289–299 (2004).
  157. Beis, S. H., Onay, Ö., and Koçkar, Ö. M., "Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: Influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions", *Renewable Energy*, 26 (1): 21–32 (2002).
  158. Şensöz, S. and 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).
159. Asadullah, M., Ab Rasid, N. S., Kadir, S. A. S. A., and Azdarpour, A., "Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm kernel shell", *Biomass And Bioenergy*, 59: 316–324 (2013).
  160. Tsai, W. T., Lee, M. K., and Chang, Y. M., "Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions", *Bioresource Technology*, 98 (1): 22–28 (2007).
  161. Cornelissen, T., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., and Carleer, R., "Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value", *Fuel*, 87 (7): 1031–1041 (2008).
  162. French, R. and Czernik, S., "Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production", *Fuel Processing Technology*, 91 (1): 25–32 (2010).
  163. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., and Jensen, A. D., "A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels", *Applied Catalysis A: General*, 407 (1–2): 1–19 (2011).
  164. Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., and Beltramini, J., "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels", *Chemical Society Reviews*, 40 (11): 5588–5617 (2011).
  165. Churin, E. and Delmon, B., "What can we do with pyrolysis oils.", *Pyrolysis and Gasification, Elsevier Applied Science*, London, 326–333 (1989).
  166. Pütün, A. E., "Biomass to bio-oil via fast pyrolysis of cotton straw and stalk", *Energy Sources*, 24 (3): 275–285 (2002).
  167. Peacocke, G. V. C., Russell, P. A., Jenkins, J. D., and Bridgwater, A. V., "Physical properties of flash pyrolysis liquids", *Biomass And Bioenergy*, 7 (1–6): 169–177 (1994).
  168. Piskorz, J., Scott, D. S., and Radlien, D., "Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods", *Pyrolysis Oils from Biomass, American Chemical Society*, Washington DC, 167–178 (1988).
  169. Czernik, S., "Storage of Biomass Pyrolysis Oils", *Biomass Pyrolysis Oil Properties And Combustion Meeting*, 67–76 (1994).
  170. Czernik, S. and Bridgwater, A. V., "Applications of Biomass Pyrolysis Oils", *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, CPL Press*, Newbury, 105–120 (2005).
  171. Bridgwater, A. V., "Review Paper; Biomass Fast Pyrolysis", *Thermal Science*, 8 (2): 21–49 (2004).

172. Oasmaa, A. and Czernik, S., "Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils - state of the art for the end users", *Energy And Fuels*, 13 (4): 914–921 (1999).
173. González, J. F., Román, S., Encinar, J. M., and Martínez, G., "Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 85 (1–2): 134–141 (2009).
174. Downie, A., Crosky, A., and Munroe, P., "Physical Properties of Biochar", *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, *Earthscan*, London, 13–32 (2009).
175. Brown, R., "Biochar Production Technology", *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, *Earthscan*, London, 127–146 (2009).
176. Lua, A. C., Yang, T., and Guo, J., "Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 72 (2): 279–287 (2004).
177. Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A. C., van der Velde, M., and Dias, I., "Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions", *JRC Scientific And Technical Reports*, Luxembourg, (2009).
178. Kantarelis, E. and Zabaniotou, A., "Valorization of cotton stalks by fast pyrolysis and fixed bed air gasification for syngas production as precursor of second generation biofuels and sustainable agriculture", *Bioresource Technology*, 100 (2): 942–947 (2009).
179. Blanco López, M. C., Blanco, C. G., Martínez-Alonso, A., and Tascón, J. M. D., "Composition of gases released during olive stones pyrolysis", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 65 (2): 313–322 (2002).
180. Fernández, Y. and Menéndez, J. A., "Influence of feed characteristics on the microwave-assisted pyrolysis used to produce syngas from biomass wastes", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 91 (2): 316–322 (2011).
181. Couhert, C., Commandré, J. M., and Salvador, S., "Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950 °C", *Biomass And Bioenergy*, 33 (2): 316–326 (2009).
182. Jahirul, M. I., Masjuki, H. H., Saidur, R., Kalam, M. A., Jayed, M. H., and Wazed, M. A., "Comparative engine performance and emission analysis of CNG and gasoline in a retrofitted car engine", *Applied Thermal Engineering*, 30 (14–15): 2219–2226 (2010).
183. Kahraman, E., Ozcanli, S. C., and Ozerdem, B., "An experimental study on performance and emission characteristics of a hydrogen fuelled spark ignition engine", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 32 (12): 2066–2072

(2007).

184. Sharma, R. and Sheth, P. N., "Thermo-Chemical Conversion of Jatropha Deoiled Cake: Pyrolysis vs. Gasification", *International Journal Of Chemical Engineering And Applications*, 6 (5): 376–380 (2015).
185. Angin, D., "Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake", *Bioresource Technology*, 128: 593–597 (2013).
186. Pütün, A. E., Apaydm, E., and Pütün, E., "Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis", *Energy*, 29: 2171–2180 (2004).
187. Garg, R., Anand, N., and Kumar, D., "Pyrolysis of babool seeds (*Acacia nilotica*) in a fixed bed reactor and bio-oil characterization", *Renewable Energy*, 96: 167–171 (2016).
188. Paenpong, C. and Pattiya, A., "Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 119: 40–51 (2016).
189. Asadullah, M., Rahman, M. A., Ali, M. M., Rahman, M. S., Motin, M. A., Sultan, M. B., and Alam, M. R., "Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse", *Fuel*, 86 (16): 2514–2520 (2007).
190. Das, P. and Ganesh, A., "Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell - A near fuel", *Biomass And Bioenergy*, 25 (1): 113–117 (2003).
191. Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A., and Yun Hin, T. Y., "A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 16 (8): 5910–5923 (2012).
192. Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., and Olazar, M., "Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor", *Fuel*, 128: 162–169 (2014).
193. Gibbins-Matham, J. and Kandiyoti, R., "Coal Pyrolysis Yields from Fast and Slow Heating in a Wire-Mesh Apparatus with a Gas Sweep", *Energy And Fuels*, 2 (4): 505–511 (1988).
194. Uzun, B. B., Pütün, A. E., and Pütün, E., "Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions", *Bioresource Technology*, 97 (4): 569–576 (2006).
195. Bridgwater, A. V., Toft, A. J., and Brammer, J. G., "A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 6 (3): 181–246 (2002).

196. Şensöz, S., Demiral, I., and Gerçel, H. F., "Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis", *Bioresource Technology*, 97 (3): 429–436 (2006).
197. Heo, H. S., Park, H. J., Dong, J. I., Park, S. H., Kim, S., Suh, D. J., Suh, Y. W., Kim, S. S., and Park, Y. K., "Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions", *Journal Of Industrial And Engineering Chemistry*, 16 (1): 27–31 (2010).
198. Tripathi, M., Sahu, J. N., and Ganesan, P., "Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 55: 467–481 (2016).
199. Onay, O., "Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor", *Fuel Processing Technology*, 88 (5): 523–531 (2007).
200. Islam, M. R., Parveen, M., and Haniu, H., "Properties of sugarcane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis", *Bioresource Technology*, 101 (11): 4162–4168 (2010).
201. Bartoli, M., Rosi, L., Giovannelli, A., Frediani, P., and Frediani, M., "Production of bio-oils and bio-char from *Arundo donax* through microwave assisted pyrolysis in a multimode batch reactor", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 122: 479–489 (2016).
202. Açıkalın, K., Karaca, F., and Bolat, E., "Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products", *Fuel*, 95: 169–177 (2012).
203. Omar, R., Idris, A., Yunus, R., Khalid, K., and Aida Isma, M. I., "Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis", *Fuel*, 90 (4): 1536–1544 (2011).
204. Venderbosch, R. H. and Prins, W., "Fast pyrolysis technology development", *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, 4: 178–208 (2010).
205. Părpăriță, E., Brebu, M., Azhar Uddin, M., Yanik, J., and Vasile, C., "Pyrolysis behaviors of various biomasses", *Polymer Degradation And Stability*, 100 (1): 1–9 (2014).
206. Lazzari, E., Schena, T., Primaz, C. T., da Silva Maciel, G. P., Machado, M. E., Cardoso, C. A. L., Jacques, R. A., and Caramão, E. B., "Production and chromatographic characterization of bio-oil from the pyrolysis of mango seed waste", *Industrial Crops And Products*, 83: 529–536 (2016).
207. Bridgwater, A. V., "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass And Bioenergy*, 38: 68–94 (2012).
208. Shafizadeh, F. and Chin, P. P. S., "Thermal Deterioration of Wood", *Wood*

- Technology: Chemical Aspects, *ACS Press*, Washington D.C., 57–81 (1977).
209. Hoerning, J. M., "Wood pyrolysis in a high temperature environment", *University Of Wisconsin*, Madison, (1999).
  210. Paris, O., Zollfrank, C., and Zickler, G. A., "Decomposition and carbonisation of wood biopolymers - A microstructural study of softwood pyrolysis", *Carbon*, 43 (1): 53–66 (2005).
  211. Branca, C., Giudicianni, P., and Di Blasi, C., "GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood", *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 42 (14): 3190–3202 (2003).
  212. Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y., and Cen, K., "Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel", *Biomass And Bioenergy*, 26 (5): 455–462 (2004).
  213. Huang, J., "Development and characterization of new formaldehyde-free soy flourbased adhesives for making interior plywood", *Oregon State University*, Oregon, (2007).
  214. Zhang, Z. G., Li, Y. Bin, Wu, Y., and Li, F. M., "Exothermic effect in the process of electron-beam curing of epoxy resins", *Journal Of Applied Polymer Science*, 94 (5): 2217–2222 (2004).
  215. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., and Menges, G., "Encyclopedia of Polymers Science and Engineering", *John Wiley*, New York, (1988).
  216. Shiraishi, N., Kajita, H., and Norimoto, M., "Recent Research on Wood and Wood-Based Materials", *Elsevier Applied Science*, London And New York, (1993).
  217. Pilato, L., "Phenolic Resins: A Century of Progress", *Springer*, New York, (2010).
  218. Holopainen, T., Alvila, L., Rainio, J., and Pakkanen, T. T., "Phenol-formaldehyde resol resins studied by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry", *Journal Of Applied Polymer Science*, 66 (6): 1183–1193 (1997).
  219. Sellers, T., "Plywood and Adhesive Technology", *Marcel Dekker, Inc.*, New York, (1985).
  220. Akude, A. M., "Production of Phenol-formaldehyde Adhesives from Catalytic Pyrolysis Oil", *Utah State University*, Utah, (2017).
  221. Riedlinger, D. A., "Characterization of PF resol / isocyanate hybrid adhesives", *Virginia Polytechnic Institute And State University*, Virginia,

- (2008).
222. Knop, A. and Scheib, W., "Chemistry and Application of Phenolic Resins", *Springer*, (1979).
  223. Bridgwater, A. V., "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", *Chemical Engineering Journal*, 91 (2–3): 87–102 (2003).
  224. Abbasi, T. and Abbasi, S. A., "Decarbonization of fossil fuels as a strategy to control global warming", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 15 (4): 1828–1834 (2011).
  225. Chiari, L. and Zecca, A., "Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections", *Energy Policy*, 39 (9): 5026–5034 (2011).
  226. Gu, K., "Evaluation of new formaldehyde, soy flour-based wood adhesives for particleboard", *Oregon State University*, Oregon, (2010).
  227. Jang, Y., "Development and evaluation of a new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials for making interior plywood", *Oregon State University*, Oregon, (2011).
  228. TS EN 300, "Yönlendirilmiş Lif Levhalar (OSB) - Tarifler , Sınıflandırma ve Özellikler", *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara, (2008).
  229. Öztemel, E., "Yapay Sinir Ağları", *Papatya Yayıncılık*, İstanbul, (2003).
  230. Xu, Y., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., and Wang, L., "Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Biomass And Bioenergy*, 33 (8): 1030–1036 (2009).
  231. Sulaiman, W. R. W. and Lee, E. S., "Pyrolysis of Eucalyptus wood in a fluidized-bed reactor", *Research On Chemical Intermediates*, 38 (8): 2025–2039 (2012).
  232. Abnisa, F., Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., Sahu, J. N., and Noor, I. M., "Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis", *Energy Conversion And Management*, 76: 1073–1082 (2013).
  233. Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., Jung, J., and Hyun, S., "Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C", *Bioresource Technology*, 148: 196–201 (2013).
  234. Özbay, G., Özçifçi, A., and Karagöz, S., "Catalytic Pyrolysis of Waste Melamine Coated Chipboard", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32 (1): 156–161 (2013).
  235. Wu, W. and Qiu, K., "Vacuum co-pyrolysis of Chinese fir sawdust and waste printed circuit boards. Part I: Influence of mass ratio of reactants", *Journal Of*

- Analytical And Applied Pyrolysis*, 105: 252–261 (2014).
236. Chen, D., Liu, D., Zhang, H., Chen, Y., and Li, Q., "Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields", *Fuel*, 148: 79–86 (2015).
  237. Doumer, M. E., Arízaga, G. G. C., Da Silva, D. A., Yamamoto, C. I., Novotny, E. H., Santos, J. M., Dos Santos, L. O., Wisniewski, A., De Andrade, J. B., and Mangrich, A. S., "Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 113: 434–443 (2015).
  238. Klaigaew, K., Wattanapaphawong, P., Khuhaudomlap, N., Hinchiranan, N., Kuchontara, P., Kangwansaichol, K., and Reubroycharoen, P., "Liquid Phase Pyrolysis of Giant Leucaena Wood to Bio-Oil over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *Energy Procedia*, 79: 492–499 (2015).
  239. Özbay, G., Pekgözlü, A. K., and Ozcifci, A., "The effect of heat treatment on bio-oil properties obtained from pyrolysis of wood sawdust", *European Journal Of Wood And Wood Products*, 73 (4): 507–514 (2015).
  240. Özbay, G., "Pyrolysis of Firwood (*Abies bornmülleriana* Mattf.) Sawdust: Characterization of Bio-Oil and Bio-Char", *Drvna Industrija*, 66 (2): 105–114 (2015).
  241. Gómez, N., Rosas, J. G., Cara, J., Martínez, O., Alburquerque, J. A., and Sánchez, M. E., "Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale", *Journal Of Cleaner Production*, 120: 181–190 (2016).
  242. Halim, S. A. and Swithenbank, J., "Characterisation of Malaysian wood pellets and rubberwood using slow pyrolysis and microwave technology", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 122: 64–75 (2016).
  243. Moralı, U., Yavuzel, N., and Şensöz, S., "Pyrolysis of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) sawdust: Characterization of bio-oil and bio-char", *Bioresource Technology*, 221: 682–685 (2016).
  244. Adrados, A., Lopez-Urionabarrenechea, A., Acha, E., Solar, J., Caballero, B. M., and de Marco, I., "Hydrogen rich reducing gases generation in the production of charcoal from woody biomass carbonization", *Energy Conversion And Management*, 148: 352–359 (2017).
  245. Yorgun, S. and Yildiz, 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).
  246. Wang, Y. J., Kang, K., Yao, Z. L., Sun, G. T., Qiu, L., Zhao, L. X., and Wang,

- G., "Effects of different heating patterns on the decomposition behavior of white pine wood during slow pyrolysis", *International Journal Of Agricultural And Biological Engineering*, 11 (5): 218–223 (2018).
247. Garson, G. D., "Interpreting neural-network connection weights", *AI Expert*, 6 (4): 46–51 (1991).
248. Internet: Mathworks, "Documentation", <https://www.mathworks.com/help/matlab> (2019).
249. ASTM D 4442-92, "Standart Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials", *American Society For Testing And Materials*, Easton, (1997).
250. ASTM E 897-88, "Standart Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample Refuse Derived Fuel", *American Society For Testing And Materials*, Easton, (2004).
251. ASTM D 1102-84, "Standart Test Method for Ash in Wood", *American Society For Testing And Materials*, Easton, (1983).
252. Wise, L. E. and John, E. C., "Wood Chemistry", *Reinhold Publication Co*, New York, 1330 (1952).
253. TAPPI T 222 om-02, "Acid-Insoluble Lignin in Wood and Pulp", *Technical Association Of The Pulp And Paper Industry*, Atlanta, (2002).
254. Rowell, R. M., Pettersen, R., Han, J. S., Rowell, J. S., and Tshabalala, M. A., "Cell wall chemistry", *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, *CRC Press*, London And New York, 35–72 (2005).
255. TAPPI T 204 cm-97, "Solvent Extractives of Wood and Pulp", *Technical Association Of The Pulp And Paper Industry*, Atlanta, (1997).
256. Internet: Sigma Aldrich, "Kimyasallar", <https://www.sigmaaldrich.com> (2018).
257. TS EN 323, "Ahşap Esaslı Levhalar Birim Hacim Ağırlığının Tayini", *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara, (1999).
258. TS EN 317, "Yonga Levhalar ve Lif Levhalar Su İçerisine Daldırma İşleminde Sonra Kalınlığına Şişme Tayini", *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara, (1999).
259. ASTM D1037, "Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials", *American Society For Testing And Materials*, Philadelphia, (2006).
260. DIN EN 318, "Wood Based Panels-Determination of Dimensional Changes



- Associated with Changes in Relative Humidity", *European Committee For Standardization*, Brussels, (2005).
261. TS EN 310, "Ahşap Esaslı Levhalar Eğilme Dayanımı ve Elastikiyet Modülünün Tayini", *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara, (1999).
  262. TS EN 319, "Yonga Levhalar ve Lif Levhalar Levha Yüzeyine Dik Çekme Dayanımının Tayini", *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara, (1999).
  263. TS EN 320, "Yonga Levhalar ve Lif Levhalar-Vida Tutma Mukavemetinin Tayini", *Türk Standardları Enstitüsü*, Ankara, (2011).
  264. EN 321, "Wood-Based Panels: Determination of Moisture Resistance under Cyclic Test Conditions", *European Committee For Standardization*, Brussels, (2002).
  265. Bewick, V., Cheek, L., and Ball, J., "Statistics review 7: Correlation and regression", *Critical Care*, 7 (6): 451–459 (2003).
  266. Lewis, C. D., "Industrial and Business Forecasting Methods", *Butterworths*, London, (1982).
  267. Rutkowski, P., "Chemical composition of bio-oil produced by co-pyrolysis of biopolymer/polypropylene mixtures with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> addition", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 95: 38–47 (2012).
  268. Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., and Xiao, G., "Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor", *Bioresource Technology*, 100 (3): 1428–1434 (2009).
  269. Haykiri-Acma, H., "The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 75 (2): 211–216 (2006).
  270. Mei, Y. and Liu, R., "Effect of temperature of ceramic hot vapor filter in a fluidized bed reactor on chemical composition and structure of bio-oil and reaction mechanism of pine sawdust fast pyrolysis", *Fuel Processing Technology*, 161: 204–219 (2017).
  271. Park, H. J., Dong, J. I., Jeon, J. K., Park, Y. K., Yoo, K. S., Kim, S. S., Kim, J., and Kim, S., "Effects of the operating parameters on the production of bio-oil in the fast pyrolysis of Japanese larch", *Chemical Engineering Journal*, 143 (1–3): 124–132 (2008).
  272. Pütün, A. E., Apaydin, E., and Pütün, E., "Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: Product yields and composition", *Energy*, 27 (7): 703–713 (2002).
  273. Mamaeva, A., Tahmasebi, A., and Yu, J., "The effects of mineral salt catalysts

- on selectivity of phenolic compounds in bio-oil during microwave pyrolysis of peanut shell", *Korean Journal Of Chemical Engineering*, 34 (3): 672–680 (2017).
274. Kabir, G. and Hameed, B. H., "Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 70 (December 2016): 945–967 (2017).
  275. Gomez-Serrano, V., Pastor-Villegas, J., Perez-Florindo, A., Duran-Valle, C., and Valenzuela-Calahorro, C., "FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon", *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 36 (1): 71–80 (1996).
  276. Shuping, Z., Yulong, W., Mingde, Y., Kaleem, I., Chun, L., and Tong, J., "Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake", *Energy*, 35 (12): 5406–5411 (2010).
  277. Yu, Y., Xu, P., Xing, J., Li, L., and Chang, J., "Investigation of aging performance of bio-oil phenol-formaldehyde resin with the treatment of artificial accelerated aging method", *Polymer Engineering And Science*, 58 (10): 1810–1816 (2018).
  278. Li, B., Wang, Y., Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., and Xu, C. (Charles), "Preparation of bio-based phenol formaldehyde foams using depolymerized hydrolysis lignin", *Industrial Crops And Products*, 97: 409–416 (2017).
  279. Yan, L., Cui, Y., Gou, G., Wang, Q., Jiang, M., Zhang, S., Hui, D., Gou, J., and Zhou, Z., "Liquefaction of lignin in hot-compressed water to phenolic feedstock for the synthesis of phenol-formaldehyde resins", *Composites Part B: Engineering*, 112: 8–14 (2017).
  280. Gao, J., Liu, Y., and Yang, L., "Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin", *Polymer Degradation And Stability*, 63 (1): 19–22 (1999).
  281. Poljanšek, I. and Krajnc, M., "Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy", *Acta Chimica Slovenica*, 52 (3): 238–244 (2005).
  282. Liu, L. and Ye, Z., "Effects of modified multi-walled carbon nanotubes on the curing behavior and thermal stability of boron phenolic resin", *Polymer Degradation And Stability*, 94 (11): 1972–1978 (2009).
  283. Zhao, Y., Yan, N., and Feng, M. W., "Thermal degradation characteristics of phenol-formaldehyde resins derived from beetle infested pine barks", *Thermochimica Acta*, 555: 46–52 (2013).
  284. Cheng, S., Yuan, Z., Anderson, M., Leitch, M., and Xu, C. (Charles), "Synthesis of Biobased Phenolic Resins/Adhesives with Methylolated Wood-

- Derived Bio-Oil", *Journal Of Applied Polymer Science*, 126: E430–E440 (2012).
285. Wang, W., Zhao, Z., Gao, Z., and Guo, M., "Whey protein-based water-resistant and environmentally safe adhesives for plywood", *BioResources*, 6 (3): 3339–3351 (2011).
286. Zhang, W., Ma, Y., Xu, Y., Wang, C., and Chu, F., "Lignocellulosic ethanol residue-based lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive", *International Journal Of Adhesion And Adhesives*, 40: 11–18 (2013).
287. Pizzi, A. and Stephanou, A., "Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives Under very Alkaline Conditions Part I: Behaviour and Proposed Mechanism", *Holzforschung*, 48 (1): 35–40 (1994).

## **ÖZGEÇMİŞ**

Erkan Sami KÖKTEN 1987 yılında Muğla'nın Fethiye ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Fethiye'de tamamladı. 2005 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde öğrenime başlayıp İngilizce hazırlık öğrenimi ile birlikte 2010 yılında mezun oldu. 2010-2011 yılları arasında askerlik görevini tamamladı. 2013 yılına kadar ahşap endüstrisinde çeşitli kademelerde görev yaptı. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2015 yılında aynı üniversitede Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamladı. 2016 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Endüstri Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı ve halen aynı kurumda görev yapmaktadır.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Balıklarkayası Mevkii / KARABÜK  
Tel : (370) 418 7300  
E-posta : erkansamikokten@karabuk.edu.tr