

## ÇAY ATIĞININ KATALİTİK PİROLİZİ: SIVI ÜRÜN VERİMİ ÜZERİNE KATALİZÖRLERİN ETKİSİ

Atıla ÇAĞLAR

Gazi Üniversitesi, Kastamonu Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, Kastamonu.

### Özet

Havada kurutulmuş ve öğütülmüş çay atığı numuneleri farklı miktarlardaki  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  ve  $ZnCl_2$  katalizörleri ile  $700^\circ C$  sıcaklıkta katalitik pirolize tabi tutuldu. Sıcaklık  $350^\circ C$  den  $750^\circ C$  ye kadar artırıldığında, doğrudan piroliz (katalizörsüz) reaksiyonunun verimi %32,3'ten %26,3'e azalmaktadır.  $Na_2CO_3$  (0.10g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1'den %30,2'ye çıkmıştır.  $Na_2CO_3$  katkısının miktarı %10'dan %70'e çıkartıldığında sıvı ürünler %30,2den %27,3'e düşmüştür.  $K_2CO_3$  (0.50g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1 den %26,2'ye çıkmıştır.  $K_2CO_3$  katkısının miktarı %10'dan %70'e çıkartıldığında sıvı ürünler %25,9den %25,1'e düşmüştür.  $ZnCl_2$  (0,10g) katkısı ile sıvı ürüne dönüşüm verimi %26,1 den %26,4'e çıkmıştır. En yüksek sıvı ürün  $700^\circ C$  sıcaklıkta 0,10g ve 0,30g miktarlarında verilen  $ZnCl_2$  katkularından %26,4 ve %26,0 olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, katalizör, piroliz, çay atığı, sıvı ürün.

## CATALYTIC PYROLYSIS OF TEA WASTE: INFLUENCE OF THE CATALYSTS ON THE YIELDS OF LIQUID PRODUCT

### Abstract

Air dried and ground tea waste samples subjected to catalytic pyrolysis by different amounts  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  and  $ZnCl_2$  catalysts at temperature of  $700^\circ C$ . The yields of direct pyrolysis (non-catalyst) reactions have been decreased from 32.3% to 26.3% as the temperature increased from  $350^\circ C$  to  $750^\circ C$ . The yield of conversion with  $Na_2CO_3$  (0.10g) additive to liquid products increased from 26.1% to 30.2%. The liquid products decreased from 30.2% to 27.3%, while the  $Na_2CO_3$  additive amounts were increased from 0.10% to 0.70%. The yield of conversion with  $K_2CO_3$  (0.50g) additive to liquid products increased from 26.1% to 26.2%. The liquid products decreased from 25.9% to 25.1%, while the  $K_2CO_3$  additive amounts were increased from 0.10% to 0.70%. The yield of conversion with  $ZnCl_2$  (0.10g) additive to liquid products increased from 26.1% to 26.4%. The highest yields of liquid were 26.4% and 26.0% in the presence of amounts 0.10g and 0.30g of the  $ZnCl_2$  additive at temperature of  $700^\circ C$ .

**Keywords:** Biomass, catalyst, pyrolysis, tea waste, liquid product.

### Giriş

Dünya da kullanılan enerji kaynakları genel olarak iki ana grupta toplanmaktadır. Bunlar, fosil yakıtlar olarak bilinen yenilenemeyen veya geleneksel enerji kaynakları (petrol, kömür ve doğal gaz) ve yenilenebilir enerji kaynakları (güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, dalga enerjisi, hidrojen enerjisi, vs.). Dünya enerji ihtiyacının %85'i fosil yakıtlardan sağlanırken bunun da yaklaşık olarak %30-50'sini ham petrol karşılamaktadır (1). Fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık olarak % 78'ini kömür ve linyit gibi katı yakıtlar, % 12'sini petrol ve % 10'unu doğal gaz oluşturmaktadır.

Yapılan değerlendirmeler kömür rezervlerinin yaklaşık 240 yıl, petrolün 40 yıl, doğal gazın ise 58 yıl içinde tükeneceğini ortaya koymaktadır(2). Dünya nüfusunun sürekli artması enerjiye olan talebi de artırmaktadır. Bunun sonucu olarak fosil yakıtların sınırlı olan kaynaklarının hızla azalarak tükeneceği endişesi ve yüksek kalitede enerji ihtiyacından kaynaklanan zehirli ve kalitesiz atıkların büyük çevre problemlerine yol açması bilim adamlarını yeni enerji kaynakları konusunda araştırmalar yapmak zorunda bırakmıştır(3).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütlenin yeri ve önemi gittikçe artmaktadır. Genel olarak, biyokütlenin çeşitli türleri farklı şekillerde karakterize edilse de basit olarak dört temel grupta toplanmaktadır(4,5).

**Odunsu bitkiler:** Bu gruptaki biyokütle türlerine odunsu ve otsu (mevsimlik) bitkiler dahil edilmektedir. Hem odun endüstrisinin hem de ormanların doğrudan işletilmesi sonucu oluşan atıkları da içine alır.

**Tarımsal biyokütle:** Bunlar genel olarak tarımsal alanlarda üretilen yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler ve nişastalı bitkiler olup bunların hem kendileri ve hem de atıkları biyokütle kaynakları olarak kullanılmaktadır. Şeker kamışı gibi yüksek nem içerikli biyoküteller yaş/sulu dönüşüm proseslerinde fermantasyon gibi biyolojik reaksiyonların verimini artırır ve biyokütleyle uygulanan piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi proseslerin maliyetini azaltır. Bu gruba hayvansal dışkıları da girmektedir.

**Sulu biyokütle:** Deniz ve göllerde bulunan deniz otlarını yosunları, saz bitkilerini ve bazı mikroorganizmaları içerir. çok yüksek nem içeriğiyle karakterize edilirler.. Bunların biyokütle kaynağı olarak cazibesini artıran etkenlerin başında büyüme hızlarının çok yüksek olması gelir.

**Endüstriyel atık kaynaklı biyokütle:** Bunlar genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarıdır. Şehirseller atıklar da bu gruba dahil edilmektedir. Bunlar sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Bu atıklar genel olarak birçok farklı tür maddenin (yiyecek, metal, lastik, plastik, cam vb. ) karışımından oluştuğu için kullanımda nispeten birtakım zorlukları da beraberlerinde getirmektedirler. Ancak, özellikle sanayileşmiş ülkelerde atık bolluğu ve çevreye olan zararları nedeniyle bu tür atıkların değerlendirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Endüstriyel atıklar organik temele dayandığı için daha ziyade biyogaz üretimine elverişlidir

Yüksek karbonlu polimerik yapıya sahip olan biyokütle materyalleri genel anlamda depolimerizasyonla parçalanarak veya CO ve H<sub>2</sub> gibi indirgenlerle reaksiyona sokularak yeni kimyasal ürünlere dönüştürülmeye elverişli hammadde kaynaklarıdır(6).

Genel olarak biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri; termokimyasal dönüşüm teknikleri, biyokimyasal dönüşüm teknikleri ve agro-kimyasal dönüşüm teknikleri olmak üzere üç ana başlıkta incelenmektedir. Bunlardan biyokimyasal dönüşüm tekniklerine; alkolik fermentasyon, anaerobik bozundurma ve biyofotoliz olmak üzere üç farklı yöntem uygulanırken agro-kimyasal dönüşüm tekniklerinden; yakıt ekstraksiyonu yöntemi uygulanmaktadır(7).

Biyokütleden geleneksel olarak doğrudan yakılarak enerjiye dönüştürülmesi dışında, çeşitli termokimyasal prosesler uygulanarak daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip ürünler elde edilmektedir. Buradan elde edilen ürünlerin (katı, sıvı ve gaz) ham biyokütleyle göre taşınma kolaylığı, daha az kül içeriği, kullanım kolaylığı ve daha az yer kaplaması gibi büyük avantajları vardır. Biyokütleyle uygulanan termal prosesler;

doğrudan yakma, gazlaştırma, doğrudan sıvılaştırma, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve piroliz olarak beş ana kısma ayrılır(7).

Proliz, organik materyallerin inert atmosfer ya da vakum ortamında ısı ile bozulması olayıdır. Isıtma veya kısmi yanma olan piroliz, biyokütleden ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır. Pirolizin hammaddesi (girdisi) odun, kömür, biyokütle atıkları ve yerel atıklar, ürünleri ise; gazlar, sıvılar (yoğunlaştırılmış buharlar), tarlar, yağlar, katılar (char) ve kül dür. Biyokütlenin prolizinden elde edilen gaz ürünlerin miktarı ve enerji değerlerinin sıcaklık ve katalizörün cinsi ve miktarına göre değişmektedir(8,9). Gazlaşma, ikincil yakıt gazların maksimum miktarda üretildiği bir proliz türüdür. Prolizden elde edilen yakıt ürünler orijinal biyokütleden elde edilen yakıt ürünlerden temizlik, kullanım ve nakliye açılarından çok daha uygundur. Elde edilen kimyasal ürünler, diğer prosesler için kimyasal besleme stoğu olarak veya doğrudan kullanım kolaylığı bakımından önemlidir. Randıman olarak, biyokütlenin doğrudan yanmasından elde edilen ısı ile ikincil yakıt ürünlerin yanmasından elde edilen ısı değerlerinin karşılaştırılmasında %80 -90'a çıkan bir fark bulunmuştur (10). Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden en verimli ve en ekonomik olanı pirolizdir ve özellikle sıvı hidrokarbon üretiminde en çok kullanılan bir proses olarak dikkat çekmektedir (11). Prolizden sıvı ürünlerin elde edilmesinde sıcaklık, katalizör ve diğer proliz şartlarının etkisi oldukça büyüktür(12,13). Biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan çalışmalar, en uygun verimde ve kaliteli ürünlerin elde edilmesi için işleme şartlarının geliştirilmesi üzerinde odaklanmıştır (14). Piroliz esnasında işleme şartlarının değiştirilmesi meydana gelecek reaksiyonların yolunu da değiştirmektedir. Bu değişiklik ürün dağılımını etkilemektedir. Özellikle uygulanan prosesin kinetiği ana proses parametreleri olan; sıcaklık, residans zamanı, besleme stoğunun bileşimi, partikül boyutu ve ısınma hızına bağlı olarak değişmektedir (15).

Biyokütlenin katalitik prolizinden elde edilen sıvı ürünlerin miktarı ve dağılımına katalizörün etkisinin araştırıldığı çalışmalarda, katalizörün ürün verimine doğrudan etki ettiği görülmektedir (12,16,17). Piroliz işlemlerinde nikel dolamit ve alkali, toprak alkali ve geçiş metali tuzları katalizör olarak kullanılmaktadır(18). Katalitik proliz işlemlerinde genel olarak alkali metal karbonatları ve boraks'ta en yaygın kullanılan katalizörlerdendir(19). Ancak katalizör olarak kullanılan Na, Li ve K karbonatları proliz dönüşüm oranını artırırken sıvı üründen çok gaz ürün verimini arttırmaktadır(20). Sıvı ürün veriminin nispeten arttığı proliz işlemlerinde ise  $TiO_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZnO$  ve  $Fe_2O_3$  katalizörleri kullanılmıştır(17).

Kuru ve ham çay elektrostatik ayırıcılardan geçirilip elendikten sonra geriye kalan çöp, lif ve çay tozu karışımı çay atığı olarak adlandırılmaktadır. Çay fabrikası atığı özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde üretimi yapılan siyah çay yapraklarının standartlara uymayan hasatı sonucunda çay işleme fabrikalarının temel atık maddesi olarak oldukça büyük miktarlara ulaşmaktadır. Bu oran normal standartlarda %3-5 arasında iken yanlış hasattan dolayı %17-18'e kadar çıkmaktadır(21). Ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip olan fabrikasyon çay atığından gerektiği gibi yararlanılmadığı gibi yakılarak ve çürümeye terk edilerek yok edilmesi nedeniyle de büyük çevre problemlerine neden olmaktadır.

## Deneyisel Çalışmalar

Çalışmalarda kullanılan fabrikasyon çay atığı Trabzon-Sürmene Çaykur Fabrikasından temin edilmiştir. Çay atığı numuneleri 0.18-0.45 mm boyutlarında öğütülüp elenerek deneysel çalışmalara hazır hale getirilmiştir. Proliz öncesinde numuneler alkol-benzen (1/1) karışımı ile ekstrakte edilmiştir. Numunenin yapısal ve elementel bileşimi ile üst ısı değerleri bulunmuştur.

Biyokütle numunelerin 0,180mm parçacık büyüklüğüne sahip kısmından alınan 1,50g lık hava kurusu numune; 12,7cm yüksekliğinde 2,5cm dış çapında ve 1,7cm iç çapında paslanmaz çelik bir tüp reaktör içine konulmuştur. Bu reaktör, sıcaklığı ayarlanabilen bir fırın içerisine yerleştirilerek hızlı (fast) piroliz uygulaması gerçekleştirilecek biçimde tekdüze olarak ısıtılmıştır. Fırın ağzının çok az da olsa açık olmasından kaynaklanabilecek sıcaklık hatalarını önlemek için bir konstantan (bakır-nikel alaşımı) termoçift kullanılarak sıcaklık kontrol edilmiştir.

Piroliz deneyleri; 550, 650, 700 ve 750°C sıcaklıklarda, 5-10 °C/s ısınma hızlarında, materyallerin reaktörde kalma süresi yaklaşık olarak 5-7 dakika ve katı temas süresi 3 saniye olarak yapılmıştır.

Piroliz esnasında oluşan sıvı ürünler piroliz düzeneğinde toplanmıştır. Oluşan uçucu sıvı ürünlerin, tuzlu su – buz karışımı ile dıştan çevresi doldurulmuş bir kap içinde yoğunlaşması sağlanmış, reaktörle sıvı ürün toplama kabı arasındaki boruda biriken sıvı ürünler ise asetonla alınarak miktarı bulunmuştur. Katalitik piroliz deneyleri piroliz deneyleri ile aynı işleme şartlarında ve katalizör olarak  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  ve  $ZnCl_2$  kullanılması ile yapılmıştır. 1,50g biyokütleye karşılık  $K_2CO_3$  ve  $Na_2CO_3$  katalizörlerinden 0,10, 0,30, 0,50 ve 0,70g  $ZnCl_2$  katalizöründen ise 0,10, 0,15 ve 0,20g kullanılmıştır. Katalizörlerden  $K_2CO_3$  ve  $Na_2CO_3$  biyokütleyle doğrudan karıştırılmak suretiyle,  $ZnCl_2$  ise hazırlanan çözeltisinin biyokütleyle emdirilmesiyle yüklenmiştir.

## Sonuç ve Tartışma

Çay atığı numunelerinin yapısal ve kimyasal bileşimi ile üst ısı değerleri Tablo I de verilmiştir.

**Tablo 1. Numunelerden elde edilen kimyasal ve yapısal analiz bulguları (%w) ve üst ısı değeri**

Çay atığı numunelerinin yapısal bileşimi(%w)						
nem	kül	ekstraktifler <sup>a</sup>	lignin	selüloz	hemi-selüloz	uçucu madde
6,6	3,4	4,6	37,7	28,8	18,9	73,4
Çay atığı numunelerinin kimyasal bileşim(%w) ve ÜİD(MJkg <sup>-1</sup> )						
C	H	O	N	ÜİD		
49,6	5,1	42,6	2,7	18,3		

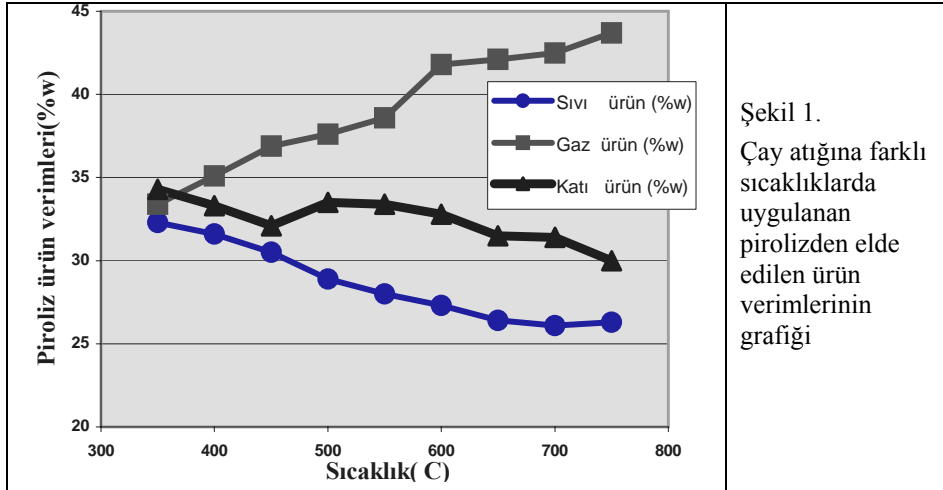
%w: ağırlıkça yüzde a : aseton ekstraktifleri

Tablo 2’de çay fabrikası atığının doğrudan pirolizinden elde edilen sıvı, gaz ve katı ürünlerin verimleri verilmiştir.

**Tablo 2. Çay fabrikası atığına farklı sıcaklıklarda uygulanan pirolizden elde edilen ürün verimleri**

Sıcaklık (°C)	Sıvı ürün (%w)	Gaz ürün (%w)	Katı ürün (%w)
350	32,3	33,4	34,3
400	31,6	35,1	33,3
450	30,5	36,9	32,1
500	28,9	37,6	33,5
550	28,0	38,6	33,4
600	27,3	41,8	32,8
650	26,4	42,1	31,5
700	26,1	42,5	31,4
750	26,3	43,7	30,0

Tablo 2. den elde edilen verilerle çizilen Şekil 1'e göre piroliz sıcaklığının 350°C den 750°C ye çıkartılması ile sıvı ve gaz ürün dönüşümü %65,7 den %70'e yükselmiştir. Sıvı ürün verimi 350 °C de 32,3 iken son piroliz sıcaklığı olan 750°C de %26,3'e düşmüştür. Katı ürün verimi ise ilk piroliz sıcaklığından son piroliz sıcaklığına kadar %34,3 den %30,0'a düşmüştür. Termal (ısısal) parçalanma, polimerleşme ve yeniden yoğunlaşma ile sıcak bölgede minimize olmuş ikincil reaksiyonlardan sıvı ürünler gaz ürünlere dönüşmektedir.



Çay atığının 700°C deki çeşitli alkali katalizörler kullanılarak yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri Tablo 3. de verilmiştir.

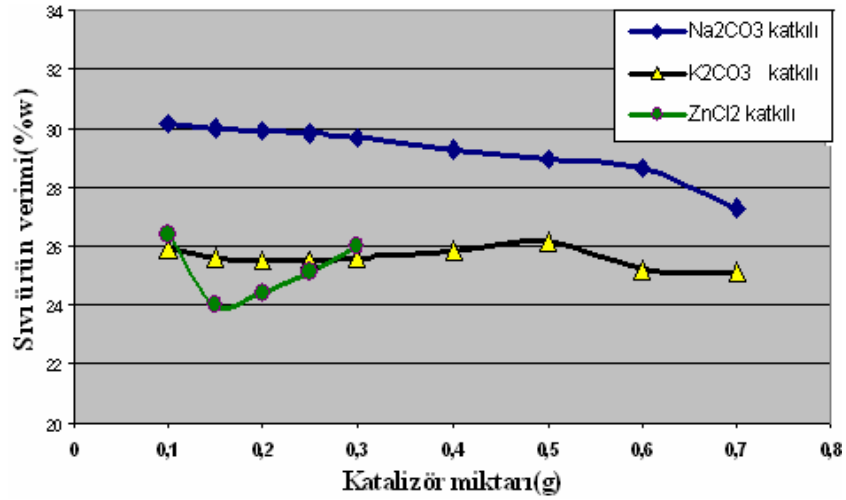
**Tablo 3. Çay fabrikası atığının 700°C deki katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri(%w)**

Katalizörlerin miktarları (g)	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> katkılı sıvı ürün	30,2	30,0	29,9	29,8	29,7	29,3	29,0	28,6	27,3
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> katkılı sıvı ürün	25,9	25,6	25,5	25,5	25,6	25,8	26,2	25,2	25,1
ZnCl <sub>2</sub> katkılı sıvı ürün	26,4	24,0	24,4	25,1	26,0				

Tablo 3. den elde edilen verilerle çizilen şekil 2.'ye göre 700°C deki doğrudan piroliz işlemi sonunda elde edilen sıvı ürün veriminin %26,1 den katalizör olarak 0,10g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında 30,2 ye çıktığı görülmektedir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarının artırılması ile sıvı ürün veriminde düzenli bir azalma görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi 0,10g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak alınırken en düşük sıvı ürün verimi ise 0,70g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak alınmıştır. En düşük sıvı ürün veriminin elde edildiği(%27,3) 0,70g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak yapılan piroliz, katalizörsüz olarak yapılan pirolizden elde edilen değerden (%27,3) daha yüksektir. Genel olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sıvı ürün verimini artırmaktadır ancak katalizör miktarı artırıldıkça bu oran düşmektedir.

Şekil 2. de katalizör olarak  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında doğrudan pirolizden elde edilen sıvı ürüne göre veriminin azaldığı görülmektedir(%26,1 den %25,9'a).  $\text{K}_2\text{CO}_3$  miktarının artırılması ile sıvı ürün veriminde düzenli bir azalma görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi 0,10g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü kullanılarak alınırken en düşük sıvı ürün verimi ise 0,70g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü kullanılarak alınmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği(%25,9) 0,70g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanılarak yapılan piroliz, katalizörsüz olarak yapılan pirolizden elde edilen değerden (%27,3) daha azdır. Genel olarak  $\text{K}_2\text{CO}_3$  katalizörü sıvı ürün verimini azaltmaktadır ve katalizör miktarı artırıldıkça bu oran düzenli olarak düşmektedir.

Numuneye emdirilme güçlüğünden dolayı alkali katalizörlere göre daha az miktarlarda alınan  $\text{ZnCl}_2$  katalizörünün kullanılması sonucu elde edilen piroliz deney sonuçlarına bakıldığında (şekil 2.), sıvı ürün veriminde çok az bir artış görülmektedir(%26,1 den %26,4'e). Bununla birlikte  $\text{ZnCl}_2$  katalizörünün miktarındaki artışla ürün verimindeki artışın düzenli olmadığı görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimleri 0,10g ve 0,30g  $\text{ZnCl}_2$  katalizörü kullanılarak alınırken en düşük sıvı ürün verimi 0,15g  $\text{ZnCl}_2$  katalizörü kullanılarak alınmıştır. Burada  $\text{ZnCl}_2$  katalizörünün sıvı ürün verimine ne derecede etki ettiği tam olarak görülememektedir.



Şekil 2. Çay atığının katalitik olarak yapılan pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimlerinin grafiği

Alkali katalizörler bir oksijen transfer mekanizması ile kompleks piroliz reaksiyonlarındaki aktivasyon enerjilerini azaltmak suretiyle C-C bağlarını zayıflatarak kararlı kimyasal yapıların oluşumunu önlemektedirler(22). Alkali katalizörlerin polimerik zincirlerin moleküller arası etkileşimlerinin zayıflamasına neden olacağı varsayılmaktadır(23). Çeşitli türdeki lignoselülozik materyallerin pirolizini çalışın birçok araştırmacı her piroliz reaksiyonunu ayrı ayrı çalışmanın oldukça zor olduğunu desteklemektedirler(15,24). Termal analiz tekniklerinin kullanılması özel reaksiyonların tanınması ve açıklanmasını tam olarak sağlamaz. Çay atığı termal olarak bozduğunda, basit kimyasal reaksiyonların tamamını teşhis etmenin hemen hemen imkansız olduğu, aynı anda ve ardışık olarak meydana gelen bir çok reaksiyonun piroliz basamaklarının meydana geldiği görülmektedir.

## Öneriler

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde önemli bir yere sahip olan biyokütlenin daha değerli yakıt ve kimyasal maddelere dönüştürüldüğü termal proseslerden biri olan proliz yöntemi oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirolizın temel amaçlarından biri biyokütleden sentetik sıvı ve gaz yakıtlar elde etmektir. Elde edilen sıvı ürünlerin yapısında oldukça değerli kimyasal maddeler bulunmaktadır. Genellikle biyokütle türüne göre sıvı ürün bileşimi değişmektedir. Alkali katalizörlerin sıvı ürün verimini artırıcı yönde etki ettikleri görülmektedir. Ancak sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde belirgin bir artış gözlenmektedir. Katalizörlerin sıvı ürün bileşimlerine etkilerinin nasıl olduğu hakkında daha detaylı araştırmaların yapılması, piroliz mekanizmaları hakkında daha iyi yorumların yapılmasına neden olacaktır. Prolizden elde edilen sıvı ürünlerin doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi için yapısında yer alan oksijenin uzaklaştırılması gerekmektedir. Böylece sıvı ürün daha yüksek enerji değerine sahip olacağından içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilir(23).

## Kaynaklar

1. Dandik, L., Karaosmanoğlu, F., Işığür, A., Aksoy, H.A., Bitkisel Yağların Pirolizi ile Alternatif Dizel Yakıt Üretimi, Isı Bilimi ve Tekniği 8. Ulusal Kongresi, 1991, Eskişehir, Bildiriler kitabı, 407-417.
2. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, 1989 Enerji Raporu, Ankara, 1991, s.4.
3. Lodhi, M.A.K. Hydrogen Production from Renewable Sources of Energy, Int. J. Hydrogen Energy, 12, 7 (1987) 461-468.
4. Ediger, V. Ş., Kentel, E., Renewable Energy Potential as an Alternative to Fossil Fuels in Turkey, Energy Convers. Mgmt., 40 (1999) 743 – 755.
5. McKendry, P. Energy Production from Biomass: Overviev of Biomass, Bioresource Technology, 83, 1 (2002) 37-46.
6. Demirbaş, A., Lignoselülozik Ürünlerin Katalitik Yöntemle Parçalanması, Doğa dergisi, 10,1 (1996) 25-33.
7. McKendry, P., Energy Production from Biomass (part II) Conversion Technologies, Bioresource Technology, 83,1( 2002) 47-54.
8. Çağlar,A., Demirbaş,A., Conversion of Cotton Cocoon Shell to Hydrogen Rich Gaseous Products by Pyrolysis, Energy Conversion and Management,43,(2002)489 –497.
9. Çağlar,A., Demirbaş,A.,Hydrogen Rich Gas Mixture from Olive Husk via Pyrolysis Energy Conversion and Management, 43(2002)109 - 117.

10. Twidell, J. W., Weir, A. D., Renewable Energy Resources, First Published, Cambridge University, Great Britain, 1986.
11. Soltey, E.J., Pyrolysis Oils from Biomass producing Analyzing and Upgrading, 376. American Chemical Society symposium, 1988, Washington D. C., 356–365.
12. Çağlar, A., Demirbaş, A., Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis, Energy Conversion and management, 41(2000) 1749 – 1756.
13. Çağlar, A., Demirbaş, A., Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Supercritical Fluid Extraction and Low Pressure Pyrolysis in the Presence of Alkalis, Energy Conversion and Management, 42(2001) 1095 – 1104.
14. Bridgwater, A.V., Bridge, S.A., A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, Elsevier Applied Science, London, 1991.
15. Maschio, G., Koutoupanos, C., Lucchesi, A., Pyrolysis a Promising Route for Biomass Utilization, Bioresource Technology, 42 (1992) 219 – 231.
16. Demirbaş, A., Kinetics for Non-Isothermal Flash Pyrolysis of Hazelnut Shell, Bioresource Technology, 66 (1998) 247-252.
17. Mansilla, H. D., Baeza, J., Urzua, S., Maturana, G., Villasenor, J., Duran, N., Acid-Catalysed Hydrolysis of Rice Hull: Evaluation of Furfural Production, Bioresource Technology, 66 (1998) 189-193.
18. Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J., Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification, Fuel Processing Technology, 3, 73(2001) 155-173.
19. Mudge, L. K., Baker, E. G., Mitchell, D. H., Brown, M. D., Catalytic Steam Gasification of Biomass for Methanol and Methane Production, Journal of Solar Energy Engineering, 107 (1985) 88-92.
20. Maschio, G., Lucchesi, A., Stoppato, G., Production of Syngas from Biomass, Bioresource Technology, 48 (1994) 119-126.
21. Kacar B., Çayın Biyokimyası ve Çay İşleme Teknolojisi, Çay-Kur Yayınları, 6, 1987.
22. Demirbaş, A., Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. Energy Conversion and Management, 41 (2000) 633 – 646.
23. Rustamov, V.R., Abdullayev, K.M., Samedov, E.A., Biomass Conversion to Liquid Fuel by Two-Stage Thermochemical Cycle. Energy Conversion and Management, 39(1998) 869 – 876.
24. Tran, D.Q., Rai, C., A Kinetic Model for Pyrolysis of Douglas fir Bark. Fuel, 57 (1978) 293-298.