

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE FINDIK KUPULASININ KATALİTİK PİROLİZİ  
VE SIVI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Sedat KELEŞ**

**AGUSTOS 2009  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE FINDIK KUPULASININ KATALİTİK PİROLİZİ  
VE SIVI ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

**Kimyager Sedat KELEŞ**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor (Kimya)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06. 07. 2009  
Tezin Savunma Tarihi : 24. 08. 2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU  
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Selçuk BİLGİN**

**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2009**

## ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışma, sürekli artan bir şekilde kullanımları sonucu tükenmeye yüz tutmaları ve çevreye verdikleri olumsuz etkilerinden dolayı fosil yakıtların yerini almaya başlayan yenilenebilir enerji kaynaklarına bir katkı sağlamak için hazırlanmıştır. Biyokütleden elde edilen sıvı yakıtın daha da geliştirilerek enerji değeri açısından petrole eşdeğer bir yakıt olarak kullanılabilmesi sağlamaktadır.

Danışmanlığımı üstlenen ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, sürekli yardım ve anlayışlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ'a

Laboratuvarlarında çalışma olanağı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Nurettin YAYLI'ya

Değerli yardımlarını gördüğüm ve laboratuvarlarında çalışma olanağı bulduğum hocam Prof. Dr. Mustafa USTA'ya

Çalışmalarım sırasında sürekli yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Dr. Osman ÜÇÜNCÜ ve Okutman Nuran YAYLI'ya

Bana her zaman desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve çok sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Sedat KELEŞ

Trabzon 2009

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Asit Yağmurları.....	2
1.1.2. Küresel Isınma ve Sera Gazı Etkisi.....	2
1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	5
1.2.1. Güneş Enerjisi.....	5
1.2.2. Hidropower.....	6
1.2.3. Gelgit Enerjisi.....	7
1.2.4. Rüzgâr Enerjisi.....	7
1.2.5. Dalga Enerjisi.....	8
1.2.6. Jeotermal Enerji.....	8
1.3. Biyokütle.....	9
1.3.1. Biyokütle Kaynakları.....	10
1.3.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Kaynakları.....	11
1.3.2.1. Selüloz.....	12
1.3.2.2. Hemiselüloz.....	15
1.3.2.3. Lignin.....	16
1.3.2.4. İnorganik Mineraller.....	18
1.3.2.5. Organik Ekstraktifler.....	18
1.3.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması.....	19
1.4. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri.....	20

1.4.1.	Isıl Dönüşüm Prosesleri.....	23
1.4.1.1.	Direkt Yakma.....	24
1.4.1.2.	Gazlaştırma.....	25
1.4.1.3.	Piroliz.....	27
1.4.1.3.1.	Piroliz Türleri.....	30
1.4.1.3.1.1.	Geleneksel Piroliz.....	30
1.4.1.3.1.2.	Hızlı Piroliz.....	30
1.4.2.	Biyolojik Dönüşüm Prosesleri.....	32
1.4.2.1.	Etanol Üretimi.....	32
1.4.2.2.	Biyodizel Üretimi.....	33
1.4.2.3.	Anaerobik Sindirim.....	33
1.5.	Piroliz Reaktör Şekilleri.....	34
1.5.1.	Bubling Akışkan Yataklı Reaktör.....	34
1.5.2.	Dolaşım Akışkan Yataklı ve Transport Yataklı Reaktör.....	34
1.5.3.	Ablative Piroliz.....	35
1.5.4.	Entrained Piroliz.....	36
1.6.	Piroliz Sıvısı (Biyoyakıt).....	36
1.7.	Biyoyakıtın Bileşimi ve Termokimyasal Özellikleri.....	39
1.7.1.	Su.....	40
1.7.2.	Oksijen.....	40
1.7.3.	Viskozite.....	41
1.7.4.	Asitlik.....	41
1.7.5.	Isıl Değer.....	42
1.7.6.	Kül.....	42
1.8.	Biyoyakıtın Kalitesinin Artırılması.....	42
1.8.1.	Hidrodeoksijenasyon.....	42
1.8.2.	Katalizör Muamelesi.....	43
1.8.3.	Emulsifikasyon.....	44
1.8.4.	Buhar Reforming.....	45
1.9.	Biyoyakıttan Elde Edilen Kimyasallar.....	45
1.10.	Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Şartlar.....	45
1.10.1.	Piroliz Sıcaklığının Etkisi.....	45

1.10.2.	Isıtma Hızının Etkisi.....	46
1.10.3.	Alıkonma Zamanının Etkisi.....	46
1.10.4.	Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi.....	47
1.10.5.	Parçacık Boyutunun Etkisi.....	47
1.11.	Literatür Özetleri.....	47
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	62
2.1.	Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması .....	63
2.2.	Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri.....	63
2.2.1.	Nem Miktarı Tayini.....	63
2.2.2.	Kül Miktarı Tayini.....	63
2.2.3.	Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	64
2.2.4.	Sabit Karbon Tayini.....	64
2.3.	Hammaddeye Uygulanan Bileşim Analizleri.....	64
2.3.1.	Organik Ekstraksif Tayini (Alkol-benzen Çözünürlüğü).....	64
2.3.2.	Holoselüloz Miktarı Tayini.....	65
2.3.3.	Selüloz Miktarı Tayini.....	65
2.3.4.	Hemiselüloz Miktarı Tayini.....	66
2.3.5.	Lignin Tayini.....	66
2.4.	Hammaddenin Elementel Analizi.....	66
2.5.	Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi.....	67
2.6.	Hammaddenin Pirolizi.....	67
2.7.	Piroliz Sıvı ürünlerinin Karakterizasyonu.....	71
2.7.1.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analizi.....	71
2.7.2.	Piroliz Sıvı ürünlerinin İnfrared (FT-IR) Spektrumları.....	72
2.7.3.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin H-NMR Spektrumları.....	72
2.7.4.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC-MS Analizleri.....	72
2.7.5.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Sütun Kromatografisi ile Fraksiyonlanması.....	72
3.	BULGULAR.....	74
3.1.	Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	74
3.2.	Katalizörsüz Piroliz Sonuçları.....	75
3.2.1.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi.....	80

3.2.2.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Gaz Akış Hızının Etkisi.....	83
3.2.3.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi.....	86
3.3.	Katalizörlü Piroliz Sonuçları.....	88
3.3.1.	Katalizör Yüzdesinin Ürün Verimi Üzerine Etkisi.....	89
3.3.2.	Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Verimlerinin Karşılaştırılması.....	93
3.4.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	96
3.4.1.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analiz Sonuçları.....	96
3.4.2.	Piroliz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisi ile Fraksiyonlanması.....	97
3.4.3.	Pentan Alt Fraksiyonu.....	98
3.4.4.	Toluen Alt Fraksiyonu.....	104
3.4.5.	Dietileter Alt Fraksiyonu.....	111
3.4.6.	Kloroform Alt Fraksiyonu.....	116
3.4.7.	Aseton Alt Fraksiyonu.....	120
3.4.8.	Metanol Alt Fraksiyonu.....	124
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	129
5.	ÖNERİLER.....	138
6.	KAYNAKLAR.....	140
ÖZGEÇMİŞ		

## ÖZET

Biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler hem enerji kaynağı hem de kimyasal madde eldesi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Bunun için piroliz işlemi süresince biyokütlenin bileşimi ve yapısı, ısıtma hızı ve alıkonma zamanlarının değişimiyle reaksiyon hızının ve piroliz ürünlerinin verimlerinin nasıl değiştiği geniş ölçüde incelenmektedir. Bu çalışmada, değişik deneysel şartlar altında sabit yataklı bir reaktör içerisinde fındık kupulasının hızlı pirolizi incelenmiştir. Piroliz deneyleri için tarımsal bir yan ürün olan fındık kupulası biyokütle olarak seçilmiştir. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde fındık kupulasına uygulanan hızlı piroliz deneyleri sonucunda ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun etkileri araştırılmıştır. Deneyler 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Deneyler sonucunda piroliz ürün veriminin büyük ölçüde piroliz sıcaklığına bağlı olduğu gözlemlendi ve piroliz sıvısının maksimum verimle elde edildiği, en uygun piroliz sıcaklığı 600 °C olarak belirlendi.

Hızlı pirolizden elde edilen sıvı ürün verimini artırmak için sabit yataklı reaktör içerisinde katalizörlü deneyler gerçekleştirildi. Katalizör olarak ZnO kullanıldı. Katalitik deneyler azot atmosferi altında 200 °C/dak ısıtma hızında, 0,250–0,150 mm parçacık boyutunda ve 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Hammaddeye değişik oranlarda katalizör ilave edilerek ürün verimi ve bileşimi üzerine katalizörün etkisi incelendi.

Spektroskopik ve kromatografik teknikler kullanılarak piroliz sıvısının yapısı incelendi. Elde edilen sonuçlar katalizörsüz deneylerde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Spektroskopik ve kromatografik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, fındık kupulasından elde edilen piroliz sıvısının hem bir yakıt olarak hem de kimyasal madde eldesi için hammadde olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Hızlı Piroliz, Biyokütle, Fındık Kupulası, Biyoyakıt, Sürdürülebilir Gelişme



## SUMMARY

### **Catalytic Fast Pyrolysis of Hazelnut Cupula via Fast Pyrolysis and Liquid Products Characterization**

Fast pyrolysis utilizes biomass to produce a product that is used both as an energy source and a feedstock for chemical production. The effect of the wood composition and structure, heating rate, and residence time during pyrolysis on the overall reaction rate and the yield of the volatiles are discussed. In this study, fast pyrolysis of hazelnut cupula was investigated experimentally in a fixed-bed reactor under various conditions. Hazelnut cupula, an agricultural by-product, was selected as raw material for pyrolysis experiments. The fixed-bed fast pyrolysis experiments have been conducted on a sample of hazelnut cupula in a fixed bed reactor to determine particularly the effect of pyrolysis temperature, particle size and sweep gas flow rate on the pyrolysis product yields. The reactor was heated at a heating rate of 200 °C per minute to a pyrolysis temperature of 400, 500, 600 and 700 °C. Experiments show that pyrolysis yields and conversion efficiencies depended mainly on pyrolysis temperature and 600 °C was the most suitable for decomposition of the hazelnut cupula to reach maximum oil yield.

In order to increase the oil yield, biomass pyrolysis experiments were performed in a fixed bed reactor with catalyst. ZnO was used as catalyst. Experiments were conducted in a nitrogen atmosphere with a heating rate of 200 °C min<sup>-1</sup>, pyrolysis temperatures of 400, 500, 600 and 700 °C and mean particle size of 0.250- 0.150 mm. In the experiments catalyst were used with various percentages, and the effects of the variable catalysts on the yields and chemical composition of the oils obtained were investigated.

The pyrolysis oils were examined by using spectroscopic and chromatographic analysis techniques, and the obtained results were compared with the results of similar experiments achieved without a catalyst. Chromatographic and spectroscopic studies on bio-oil have shown that the oils obtained from hazelnut cupula can be used as a renewable fuel and chemical feedstock

**Key Words:** Fast Pyrolysis, Biomass, Hazelnut Cupula, Bio-oil, Sustainable Development

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Biyokütlenin temel bileşenleri.....	12
Şekil 2. Selülozun kimyasal yapısı.....	13
Şekil 3. Zincir içindeki ve zincir dışındaki hidrojen bağları.....	14
Şekil 4. Selülozdan levoglikosan oluşumu.....	14
Şekil 5. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler.....	15
Şekil 6. Avrupa kayınından ( <i>Fagus Sylvatica</i> ) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı.....	16
Şekil 7. Ligninin türetildiği p-kumaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol'ün yapıları.....	17
Şekil 8. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları...	20
Şekil 9. Biyokütleye uygulanan ısı dönüşüm prosesleri.....	23
Şekil 10. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar.....	27
Şekil 11. Piroliz reaksiyon mekanizması.....	28
Şekil 12. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği.....	32
Şekil 13. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması.....	69
Şekil 14. Hızlı piroliz deney düzeneğini resmi.....	70
Şekil 15. Hızlı piroliz deney düzeneğini reaktör resmi.....	71
Şekil 16. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,125 mm parçacık boyutu ve 100 cm <sup>3</sup> /dak azot akış hızında katalizörsüz piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	80
Şekil 17. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu ve 150 cm <sup>3</sup> /dak azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	81
Şekil 18. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu ve 200 cm <sup>3</sup> /dak azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	81
Şekil 19. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,125 mm parçacık boyutu ve 250 cm <sup>3</sup> /dak azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	82

Şekil 20.	0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizin de değişik sıcaklıklardaki piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi.....	83
Şekil 21.	0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizin de değişik sıcaklıklardaki sıvı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisi.....	84
Şekil 22.	0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizin de değişik sıcaklıklardaki katı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisi.....	84
Şekil 23.	0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklardaki gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisi.....	85
Şekil 24.	400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	86
Şekil 25.	500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	87
Şekil 26.	600 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	87
Şekil 27.	700 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	88
Şekil 28.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümü üzerine katalizör yüzdesinin etkisi.....	90
Şekil 29.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi.....	91
Şekil 30.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik piroliz sıcaklıklarında katı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi.....	91
Şekil 31.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu ve değişik piroliz sıcaklıklarında gaz ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi.....	92
Şekil 32.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz piroliz dönüşümü verimlerinin karşılaştırılması.....	93

Şekil 33.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması.....	94
Şekil 34.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz katı ürün verimlerinin karşılaştırılması.....	94
Şekil 35.	Fındık kupulasının pirolizinde 200 ml/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz gaz ürün verimlerinin karşılaştırılması.....	95
Şekil 36.	Katalizörsüz ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	99
Şekil 37.	Katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonun NMR spektrumu.....	100
Şekil 38.	Katalizörsüz ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonun IR spektrumu.....	100
Şekil 39.	Katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonun IR spektrumu.....	101
Şekil 40.	Katalizörsüz ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	102
Şekil 41.	Katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	102
Şekil 42.	Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	105
Şekil 43.	Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonun NMR spektrumu.....	106
Şekil 44.	Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonun IR spektrumu.....	106
Şekil 45.	Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonun IR spektrumu.....	107
Şekil 46.	Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	108
Şekil 47.	Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	108
Şekil 48.	Katalizörsüz ortamda elde edilen dietileter alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	112

Şekil 49.	Katalizörlü ortamda elde edilen dietileter alt fraksiyonun NMR spektrumu.....	112
Şekil 50.	Katalizörsüz ortamda elde edilen dietileter alt fraksiyonun IR spektrumu.....	113
Şekil 51.	Katalizörlü ortamda elde edilen dietileter alt fraksiyonun IR spektrumu.....	113
Şekil 52.	Katalizörsüz ortamda elde edilen dietileter alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	114
Şekil 53.	Katalizörlü ortamda elde edilen dietileter alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	114
Şekil 54.	Katalizörsüz ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	117
Şekil 55.	Katalizörlü ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonun NMR spektrumu.....	117
Şekil 56.	Katalizörsüz ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonun IR spektrumu.....	118
Şekil 57.	Katalizörlü ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonun IR spektrumu.....	118
Şekil 58.	Katalizörsüz ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	119
Şekil 59.	Katalizörlü ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	119
Şekil 60.	Katalizörsüz ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	121
Şekil 61.	Katalizörlü ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonun NMR spektrumu.....	121
Şekil 62.	Katalizörsüz ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonun IR spektrumu.....	122
Şekil 63.	Katalizörlü ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonun IR spektrumu.....	122
Şekil 64.	Katalizörsüz ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	123
Şekil 65.	Katalizörlü ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	123

Şekil 66.	Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	125
Şekil 67.	Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun NMR spektrumu.....	126
Şekil 68.	Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	126
Şekil 69.	Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	127
Şekil 70.	Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	127
Şekil 71.	Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun GC spektrumu.....	128

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu.....	4
Tablo 2. Türkiye'nin 2001–2004 yılları arasında enerji kaynağı üretim/tüketim oranları.....	5
Tablo 3. 2003 yılında Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli.....	10
Tablo 4. Bazı biyokütle türlerinin tipik lignoselüloz içerikleri.....	12
Tablo 5. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği.....	18
Tablo 6. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm proseslerinin ana karakteristikleri.....	22
Tablo 7. Piroliz metotları ve değişkenleri.....	28
Tablo 8. Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri.....	38
Tablo 9. Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri.....	38
Tablo 10. Biyoyakıt ve ağır fuel-oilin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması.....	40
Tablo 11. Fındık kupulasının kısa analiz sonuçları.....	74
Tablo 12. Fındık kupulasının bileşen analiz sonuçları.....	75
Tablo 13. Fındık kupulasının elementel analiz sonuçları.....	75
Tablo 14. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	76
Tablo 15. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	76
Tablo 16. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	76
Tablo 17. Fındık kupulasının $\geq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	76
Tablo 18. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	77
Tablo 19. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	77
Tablo 20. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	77

Tablo 21. Fındık kupulasının $\geq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	77
Tablo 22. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	78
Tablo 23. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	78
Tablo 24. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	78
Tablo 25. Fındık kupulasının $\geq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	78
Tablo 26. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	79
Tablo 27. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	79
Tablo 28. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	79
Tablo 29. Fındık kupulasının $\geq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	79
Tablo 30. Fındık kupulasının 400 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları.....	89
Tablo 31. Fındık kupulasının 500 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları.....	89
Tablo 32. Fındık kupulasının 600 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları.....	89
Tablo 33. Fındık kupulasının 700 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları.....	90
Tablo 34. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvılarının pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının elementel analiz sonuçları.....	97
Tablo 35. Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen pentanda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonların ve pentanda çözünen fraksiyondan elde edilen alt fraksiyonların ağırlıkça % oranları.....	97
Tablo 36. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen pentan alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları.....	98



Tablo 37. Katalizörsüz ve katalizörlü ortam pirolizinden elde edilen pentan fraksiyonlarının GC analizi.....	103
Tablo 38. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen toluen alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları.....	104
Tablo 39. Katalizörsüz ve katalizörlü ortam pirolizinden elde edilen toluen fraksiyonlarının GC analizi.....	109
Tablo 40. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen dietil eter alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları.....	111
Tablo 41. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz deneylerinden elde edilen eter alt fraksiyonunun GC analizleri.....	115
Tablo 42. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen kloroform alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları.....	116
Tablo 43. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz deneylerinden elde edilen kloroform alt fraksiyonunun GC analizleri.....	120
Tablo 44. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen aseton alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları.....	120
Tablo 45. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen aseton alt fraksiyonunun GC analizleri.....	124
Tablo 46. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen metanol alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları.....	124
Tablo 47. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen metanol alt fraksiyonlarının GC analizleri.....	128

## SEMBOLLER DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
CFB	: Sirkülasyonlu akışkan yataklı
CHP	: Birleştirilmiş ısı ve güç sistemleri
D	: Dekstro
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
ETTE	: Etil tert butil eter
FCC	: Katalitik kraking katalizörü
FID	: Alev iyonlaşma detektörü
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz-kütle kromatografisi
GW	: Giga watt
HHV	:Üst ısıl değeri
LHV	:Düşük ısıl değeri
MHz	: Mega Hertz
MJ	: Mega joule
MPa	: Mega paskal
MW	: Mega watt
MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
MHV	: Orta ısıl değer
PAH	:Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PHLEFR	:Plazma ısıtmalı doğrusal girişli akışkan reaktör
TAPPI	:Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TEP	:Ton eşdeğer petrol
TG	:Termogravimetri
TGA	:Termogravimetrik analiz
cP	: Santi poise
D <sub>p</sub>	: Parçacık boyutu
<sup>1</sup> H-NMR	:Nükleer manyetik rezonans
HZSM-5	: Mobil'in seçici zeolit katalizörü

H/C	: Hidrojen-oksijen oranı
kW	: Kilo watt
MCM-41	: Ticari katalizör
O/C	: Oksijen karbon oranı
ppm	: Milyonda bir
ZSM-5	: Ticari zeolit katalizörü
$\alpha$	: Alfa
$\beta$	: Beta

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Enerji medeniyetin temelidir, nüfus ve teknolojik imkânların hızla artması sonucu; günlük hayatta kullanılan araçlarda yaygınlaşmakta ve enerji tüketimi gittikçe artmaktadır. İnsanların gereksinimlerinin karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji, özellikle endüstride, konutların ısıtılmasında ve ulaşımda kullanılmaktadır. Özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren bilim ve insan kabiliyetinin birleşmesiyle ortaya çıkan teknolojik yeniliklerin en önemli gereksinimi enerjidir. Nüfusun ve kentleşmenin hızlı bir şekilde artması nedeniyle enerji kaynaklarına olan talep sürekli artmaktadır. Bu talepleri karşılamak için mevcut enerji kaynakları yetersizdir ve yeryüzünde var olan fosil kökenli yakıtlar gittikçe azalmaktadır. 1973'den beri gelişmiş ülkelerde enerji tüketimi ikiye katlanmıştır fakat enerji talebi hala oldukça yüksektir. Dünya enerji talebi iki binli yıllarda yaklaşık olarak % 50 civarında artması ve daha sonraki yıllarda bu artışın 2 ya da 3 katına çıkması beklenmektedir. Enerjideki yıllık büyüme hızı yaklaşık % 4 olarak alınacak olursa fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık 90 yıllık ömürlerinin kaldığı açıktır (Kaygusuz ve Keleş, 2009). Bu hızlı sanayileşme ve artan yatırımlar nedeniyle alışılmış enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Bu enerji kaynakları büyük oranda petrol, doğal gaz ve kömürden elde edilmektedir. Bunlar tükenbilir olmaları yanında kullanımları sırasında çevre kirliliğine yol açmaktadırlar.

Enerjinin herhangi bir değişim ya da dönüşüm uygulanmamış biçimine "birincil (primer)" enerji denir. Dünyada halen kullanılan başlıca enerji kaynakları; birincil kaynaklar olarak adlandırılan petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlardır. Bu yenilenemeyen yakıtlar dünya enerji talebinin % 77 sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında da % 74 olacağını öngörmektedir (Bilgen vd., 2008). Bu şekilde kullanımları nedeniyle bu kaynaklar her geçen gün daha da tükenmektedirler. 2050 yılına kadar petrolün tamamen tükeneceği tahmin edilmektedir (Yücel, 1994).

Gelişmekte olan ülkelere nazaran gelişmiş veya endüstrileşmiş milletlerin daha fazla enerji tükettikleri bilinen bir gerçektir. Enerji tüketim miktarı ne kadar artarsa hayat standartları da o kadar artmaktadır. Çoğu endüstrileşmiş ülkelerde olmak üzere fosil yakıtların tüketimi 20. yüzyılda gittikçe artmaktadır. Bu hızlı artış neticesinde petrol ve

doğal gaz rezervleri azalmaktadır. Bu da alternatif biyokütle enerji kaynaklarına olan ilginin artmasına neden olmuştur. Biyokütle enerjisine olan ilginin diğer bir nedeni ise fosil yakıtların kullanımı sonucunda çevreye verilen zararlardır. Fosil yakıt kullanımı ve çevre kalitesi arasında özel bir ilişki vardır. Fosil yakıt tüketimi ne kadar fazlaysa çevre kalitesi de o oranda kötüleşmektedir. Fosil yakıtların diğer bir dezavantajı ise kullanımlarının küresel iklim değişikliklerine neden olmasıdır. Birçok enerji ve çevre uzmanı kirletici konsantrasyonları ve fosil yakıt tüketimi yoluyla yerel ve bölgesel hava kalitesi arasında kesin bir ilişki olduğu kanısına varmışlardır. Özellikle motorlu araçlar ve güç makinelerinin kullanımının fazla olduğu bölgelerde hava kirliliği seviyeleri diğer bölgelere nazaran daha fazla olmaktadır.

Fosil kaynaklardan enerji elde etmek için kullanılan prosesler nedeniyle atmosfer kirliliği meydana gelmektedir ve bu atmosfer kirliliği ise küresel ısınma, yağışlarda düzensizlik, aşırı soğuk veya sıcaklar, yerleşim bölgelerini kaplayan sis ve asit yağmurları gibi yaşam için tehlikeli olan çevre sorunları oluşturmaktadır (Goyal vd., 2008).

### **1.1.1 Asit Yağmurları**

Yakıtların yakılması sonucu açığa çıkan sülfür oksitler ve azot oksitler atmosferde su ile birleşerek sülfürik asit ve nitrik asidi oluşturmaktadırlar. Bu asit yağmurları bitkilere, ormanlara, binalara ve metallere zarar vererek korozyona neden olmaktadır (Boyle, 1996).

### **1.1.2. Küresel Isınma ve Sera Gazı Etkisi**

Yaklaşık 5 milyar yıl önce dünyanın ilk oluştuğu zamanlarda, tıpkı Mars ve Venüs'ün şuan ki atmosferi gibi dünya atmosferinde serbest halde oksijen olmadığı ve % 90'ın üzerinde CO<sub>2</sub>'den oluştuğu düşünülmektedir. Dünya üzerinde hayatın varlığıyla birlikte milyar yıllar boyunca bu durum önemli ölçüde değişmiştir. Yıllar sonra atmosferdeki CO<sub>2</sub> yüzdesi % 90'lardan % 0,035'lere kadar gerileyerek eser miktara düşmüştür, fakat bu oran bile hala çok önemli bir değerdir.

Yaklaşık 3,8 milyar yıl önce yaşamış, dünya üzerindeki en eski yaşam formu ilkel bakterilerdir ve bunları ilk fotosentetik bakteri olarak bilinen mavi yeşil alglerin ataları takip etmiştir. Mavi yeşil alglerin ataları güneş ışığını enerji kaynağı olarak kullanan ilk

organizmalar olarak bilinmektedirler. Bu canlılar sudan hidrojeni ve atmosferden karbondioksiti alarak karbohidratlara dönüştürmekte ve bu işlemin sonucu olarak ta atmosfere oksijen salmaktaydılar. Bu proses tüm bitki yaşamının esası olan fotosentez olayıdır. Bunların yanında atmosferdeki karbondioksit, ayrıca kayalar üzerinde karbonat halinde ve denizlerin diplerinde mikroorganizmalar tarafından tutularak bu günkü eser miktarlarına düşmüştür ve buna paralel olarak ta oksijen miktarı % 21 seviyelerine ulaşmıştır (Boyle, 1996).

Güneşten gelen radyasyonla dünyadan yansıyan radyasyon arasında bir dengenin sonucu olarak yerkürenin sıcaklığı sabit bir değerde kalmaktadır. Güneş dünyadan çok daha sıcaktır (ortalama yüzey sıcaklığı 6000 °C). Güneşten gelen uzun dalga boylu infrared ışınlarını oksijen ve azot gibi küçük moleküller absorblamazlar, fakat daha karmaşık moleküller ise uzun dalga boylu infrared ışınlarını absorblarlar ve dünya yüzeyine yakın kalmalarını sağlarlar (Boyle, 1996).

Küresel ısınma yerkürenin ortalama sıcaklığının kademeli olarak artmasından kaynaklanmaktadır. Küresel ısınma nedeniyle dünyanın yüzey sıcaklığı her 10 yılda ortalama 0,3 °C artmaktadır. Bu duruma atmosferdeki sera gazları olarak adlandırılan gazların konsantrasyonlarının artmasının neden olduğu bilinmektedir. Bu gazların en önemlisi CO<sub>2</sub>'dir ve buda çoğunlukla fosil yakıtların yakılmasından açığa çıkmaktadır. Diğer önemli bir konu ise özellikle motorlu araçların kullanımıyla oluşan hidrokarbon, CO ve NO<sub>x</sub> emisyonlarıdır. Bu bileşenler fotokimyasal etkileri nedeniyle ozon oluşumunu engellemektedir. Stratosferdeki organik floro-kloro karbon bileşiklerinin fotokimyasal reaksiyonları ile doğal ozon tabakasının yıkımına neden olmaktadır. Bunu sonucunda daha kısa dalga boylu ultraviyole ışınların dünya yüzeyine ulaşmalarını sağlar ve buda deri kanseri gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Ayrıca sülfür içerikli fosil yakıtların kullanılması sonucu açığa çıkan sülfür oksit binaların üzerine zararlı etkiler vermesinin yanında biyokütle kaynaklarının da büyümesini engellemektedir (Boyle, 1996).

CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, kloroflorokarbonlar ve diğer çok atomlu kimyasallar sera gazları olarak bilinmektedirler ve bunlar infrared radyasyonunu absorbe ederler. Bu gazların atmosferdeki konsantrasyonlarının çok az değişmesi bile dünya sıcaklığını etkilemektedir.

Fosil yakıtlar birim enerji başına belirli oranda CO<sub>2</sub> yaydıkları için küresel ısınmanın en önemli nedenlerinden biridir (Boyle, 1996). Dolayısıyla, fosil ve nükleer yakıtların aşırı kullanımlarından dolayı meydana gelen çevre sorunları nedeniyle son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır (Boyle, 1996).

Hem ülke ve hem de bölge bazında enerji kaynaklarına sahip olma veya olmama şartlarına bağlı olarak, farklı enerji stratejileri geliştirmek mümkündür. Ayrıca enerji kaynaklarına sahip olmak veya ulaşmak bile yeterli güvenilirliği sağlamamakta, enerji ve enerji kaynaklarının sürekli temin edilebilirliği önem kazanmaktadır (Tuğrul, 2009).

Türkiye; genç nüfusu, kişi başına düşen enerji gereksinimindeki artışı, çok hızlı şehirleşmesi ve ekonomik gelişimi ile son yirmi yılda dünyanın en hızlı büyüyen güç pazarlarından biri olma yolundadır. Türkiye bir enerji ithal eden bir ülkedir ve enerji gereksiniminin % 78'ini ithalat ile karşılamaktadır.

Tablo 1 Türkiye'deki enerji kaynaklarının durumunu göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi Türkiye özellikle taş kömürü, petrol ve doğalgazda enerji ithal eden bir ülke konumundadır (Tuğrul, 2009).

Tablo 1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu (Tuğrul, 2009).

<b>Enerji Kaynağı</b>	<b>Tüketim</b>	<b>Üretim</b>
Taş Kömürü (Bin ton)	11,039	2367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m <sup>3</sup> )	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	24,010	24,010
Jeotermal + Rüzgar (Elektirik) (GWh)	152	152
Jeotermal Isı (Bin TEP)	618	618
Odun (Bin ton)	16,263	16,263
Hayvan ve Bitki Atıkları (Bin ton)	5790	5790
Güneş (Bin TEP)	287	287
<b>Toplam (Bin TEP)</b>	<b>97,044</b>	<b>28,266</b>

Türkiye'nin 2001–2004 yılları arasında enerji kaynağı üretim/tüketim oranları Tablo 2'de verilmiştir. Bu oranın dört yıl gibi kısa bir sürede % 7 oranında düştüğü görülmektedir. Bu durum, ülkemizin enerji politikaları açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda Türkiye'nin yeni enerji açılımlarına ihtiyacı bulunmaktadır (Tuğrul, 2009).

Tablo 2. Türkiye'nin 2001–2004 yılları arasında enerji kaynağı üretim/tüketim oranları

Yıl	Enerji Tüketimi (×1000 TEP)	Enerji Üretimi (×1000 TEP)	Üretim/Tüketim (%)
2001	77,044	26,206	34,1
2002	78,711	24,727	28,4
2003	83,804	23,812	28,4
2004	87,580	24,259	27,7

## 1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Çevre dostu olması ve enerji sağlama potansiyeli açısından yenilenebilir enerji gittikçe daha fazla öneme sahip olmaktadır. Fosil enerji kaynaklarındaki hızlı tüketim nedeniyle yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Bu nedenle enerjinin bulunabilirliği ve sürekliliği çok önemlidir. Enerji; insanlık için temel bir ihtiyaç olduğu için gelecek nesillere ulaştırılması gerekir, yani sürekliliği şarttır.

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş, biyolojik atıklar, biomass, gelgit, dalga, okyanuslardaki sıcaklık farkları, rüzgâr, su ve jeotermal enerjilerdir. Bu yenilenebilir enerji kaynakları 3 guruba ayrılır;

1- Bir ısı yenilenmesinde türeyen enerjiler “jeotermal, güneş enerjisi, denizlerin yüzeyi ile dibinin sıcaklıkları farkından oluşan okyanusların ısı gücü.”

2- Bir hareket yenilenmesinden türeyen enerjiler “rüzgâr enerjisi, hidrolik enerji, gelgit enerjisi (med-cezir), dalgalar ve akımlar enerjisi. “

3- Bir madde yenilenmesinden türeyen enerji “biomass gurubu yani fotosentez yoluyla türeyen bitkisel maddelerden elde edilen enerjidir.”

### 1.2.1. Güneş Enerjisi

Güneş saniyede 4 milyon ton oranında helyumun hidrojene dönüştüğü çok büyük bir doğal füzyon reaktörüdür. Bu nedenle yüzey sıcaklığı yaklaşık olarak 6000 °C civarındadır ve bu yaydığı radyant enerji dünya yüzeyine kadar ulaşmaktadır. Bu radyasyonun yaklaşık olarak 1/3'ü geri yansımakta ve geri kalan kısım ise dünya yüzeyinde absorbe edilmektedir. Absorbe edilen miktar daha sonra yeniden uzun dalga boylu infrared radyasyonu olarak uzaya geri yansıtılmaktadır. Bizim beyaz ışık olarak gördüğümüz solar radyasyon gerçekte kısa dalga boylu infrarettten ultraviyoleye kadar daha geniş bir dalga



boyu spektrumu yaymaktadır. Ortalama sıcaklığı  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  olan atmosfere sahip olan dünya, ortalama sıcaklığı mutlak sıfır noktasından sadece birkaç derece sıcak olan uzaya bu enerjiyi uzun dalga boyulu infrared olarak yayar.

Güneş ışınları atmosfere çarptığı zaman az ya da çok saçılırlar ve bu ışınların bir kısmı yeryüzüne kadar ulaşarak gökyüzünün aydınlık görünmesini sağlar. Bu güneş ışığıdır ve gerçekte direkt radyasyon olarak adlandırılır. Dünya yüzeyine ulaşan yıllık güneş enerjisi miktarı yıllık tüketilen fosil yakıt ve nükleer enerjilerin toplamından 15.000 kat daha fazladır.

Güneşten gelen radyasyonu değişik teknolojiler kullanarak, direkt olarak kullanışlı enerji şekline dönüştürmek mümkündür. Bu enerji sıcak su temininde veya direkt mahal ısıtmasında güneş kolektörlerinde toplanarak kullanılabilir. Ayrıca güneş ışığından elektriğin üretildiği solar fotovoltaik hücrelerde daha sonra kullanılmak üzere biriktirilebilir (Boyle, 1996).

Güneş pilleri ve daha yaygın ismiyle fotovoltaik piller, üzerlerine düşen güneş ışınını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir. Temel olarak güneş pili; yakıtı güneş ışığı olan ve çevreye zararlı atıklar bırakmayan elektrik üretim düzeneğidir. Güçlerine göre, kol saati ve hesap makinesi gibi küçük uygulamalardan, elektrik üretim santralleri gibi büyük güçlü uygulama alanlarına kadar her yerde kullanılabilirler. Bu güneş pillerinden her biri yarı iletken malzemenin (çoğunlukla silisyum kullanılır) çok ince tabakalarından yapılırlar ve onların temas yüzeyleri arasında güneş ışığının geçmesi ile bir potansiyel fark oluşur (Ataseven ve Ataseven, 2009).

### **1.2.2. Hidropower**

Neredeyse dünya yüzeyine ulaşan güneş enerjisinin  $\frac{1}{4}$ 'ü suyun buharlaşması için tüketilmektedir. Atmosferdeki su buharı çok büyük bir enerji deposudur fakat bu enerjiyi kullanma imkânımız yoktur. Atmosferdeki su molekülleri yoğunlaşarak yağmur ve kar şeklinde yeryüzüne tekrar dönerken açığa çıkan enerji tekrar uzaya yansır. Burada bu dönüşüm sonucunda elde edilecek enerji su gücü olup akarsuların yüksekten düşürülmesiyle elde edilen potansiyel enerjidir.

Bir kilogram kütleyi 1 metre dikey olarak yukarı kaldırmak için  $10\text{ J}$ 'lük bir enerjiye ihtiyaç vardır.  $m$  kilogram kütleyi dikey olarak  $h$  metre yukarı kaldırılması için gerekli potansiyel enerji;

$$PE = mgh \quad (1)$$

Burada; g: yerçekimi ivmesi ( $9,8 \text{ m.s}^2$ ), m: kütle(kg), h: yükseklik (metre)'dir.

Dünya çapında yıllık olarak barajlar yardımıyla depolanan su miktarının  $10^{17}$  kg olduğu tahmin edilmektedir ve ortalama deniz seviyesinden 800 metre yükseklikte biriktirildiği düşünüldüğü zaman yıllık depolanan enerjinin yaklaşık olarak  $8.10^{20}$  J olduğu hesaplanabilir. Bu değer yaklaşık olarak yıllık tüketilen birincil enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin iki katına eşittir. Fakat bu kadar enerjinin hidropowerdan elde edilmesi güçtür, çok fazla enerji kaybı meydana gelmektedir. (Keleş vd., 2009; Boyle, 1996).

### 1.2.3. Gelgit Enerjisi

Gelgit enerjisi ortaçağdan beri kullanılmakta olan bir enerji çeşididir. Orta çağda İngiltere ve Fransa'da mısır öğütmek için nehirlerin üzerine küçük gelgit değirmenleri kurulmaktaydı. Gelgit olayı ayın ve daha az ölçüde güneşin denizler üzerine uyguladıkları yerçekimi etkilerinden kaynaklanmaktadır. Gelgit enerjisi bu çekim kuvvetlerinden dolayı suların alçalması ve yükselmesine bağlı olarak kullanılabilinen bir enerji çeşididir (Boyle, 1996).

### 1.2.4. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr önemli miktarda elektriğin üretilebildiği ve çevre sorunlarına neden olmayan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Rüzgâr enerjisi binlerce yıl öncesinden beri kullanılmaktadır ve bugün dünya üzerinde bir milyondan fazla rüzgâr türbini mevcuttur. Deneysel olarak birkaç MW gücünde türbinler yapılmasına rağmen günümüzde kullanımda olan türbinler 300–500 kW güce sahiptirler (Boyle, 1996). Dünya üzerinde rüzgâr enerjisinin bol miktarda olduğu çok sayıda bölge mevcuttur. Türkiye'de yapılan yatırımlar ise son birkaç yılda önemli ölçüde artmıştır (Akmandor vd., 2009).

### 1.2.5. Dalga Enerjisi

Dalgaların sahip olduğu enerji de yenilenebilir enerji çeşididir. Dalga suyun yüzeyinden rüzgârın geçmesiyle oluşmaktadır. Dalgalar uzunlukları, yükseklikleri ve periyotları ile karakterize edilmektedir. Daha geniş dalgalar küçük dalgalardan daha fazla enerji taşımaktadır. Fakat bu teknoloji henüz tam anlamıyla ticari bir kullanım seviyesine ulaşmamıştır. Sadece birkaç ülke özellikle İngiltere büyük bir potansiyele sahiptir (Boyle, 1996).

### 1.2.6. Jeotermal Enerji

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan Jeotermal enerji, yerkürenin iç ısısıdır. Dünyanın merkezi ile yüzeyi arasında büyük bir sıcaklık farkı olduğu için dünyada bir ısı akışı vardır. Dünyanın merkezinin sıcaklığı yaklaşık olarak 7000 °C civarındadır. Bilindiği gibi yerkürenin merkezine doğru inildikçe her 100 m de sıcaklık 2,5–3 °C artar. Artışı 3°C olarak farz edersek 5000 m derinlerde 150 °C sıcaklığa erişilmektedir. Jeotermal bölgelerin çok azında elektrik üretebilecek kadar yoğunluğa ulaşılmaktadır. Jeotermal buharlar dünya yüzeyine çıkarken yerküre içerisine bulunan radyoaktif maddeleri bünyelerine katabilmektedirler. Jeotermal enerjiden elektrik ve sıcak su elde etmek için yerleşim bölgelerine yakın olması gerekmektedir. Jeotermal buharlar kayaların arasından genellikle yüzeye kendiliğinden çıkmaktadırlar, bazı durumlarda ise derin kuyuların açılmasıyla elde edilebilmektedir. Jeotermal kaynaklar elektrik üretimi, ısıtma, seracılık, termal, kuru buz üretimi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (Boyle, 1996; Eren, 2009).

Türkiye jeotermal kaynak açısından oldukça şanslıdır. Avrupa da 5000 m derinlikte sıcaklığın 240 °C'nin üstünde olduğu en geniş alanlar Türkiye'dedir. 160 °C'nin üzerindeki alanlar Ege ve Marmara bölgelerinin tamamını kaplamaktadır (Eren, 2009).

### 1.3. Biyokütle

Çevreye olan saygısı ve enerji sağlama potansiyeli açısından yenilenebilir enerji gittikçe daha fazla öneme sahip olmaktadır. Günümüzde organik kimyasalların eldesin de ve birincil enerji kaynakları olarak petrol, kömür ve doğal gaz kullanılmaktadır. Bu fosil yakıtlar yüksek oranda kükürt, azot ve metal ihtiva etmektedirler bu da atmosfere yüksek oranda SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> salınmasına neden olur ve bu gazlarda atmosferde asit yağmurları oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca kömürün ve ham petrolün yanmasıyla atmosfere CO<sub>2</sub> gazı da salınmaktadır ve bu gaz sera etkisi nedeniyle küresel ısınmaya neden olmaktadır. Sera gazları atmosfer sıcaklıklarında istenilmeyen artışlara neden olmaktadır. Tahminlere göre her yıl atmosfere 20 milyon ton CO<sub>2</sub> gazı salınmaktadır. Ayrıca kömür yanması sonucunda atmosfere her yıl önemli miktarda radyoaktif gazda salınmaktadır (Bridgwater, 2006).

Biyokütle dünya üzerinde bulunan ve yaşayabilen organik esaslı kaynaklardır. Bunlar güneş enerjisini depolayabilen maddelerdir. Bitkiler fotosentez prosesiyle sürekli bir şekilde biyokütle üretmektedirler (Goyal vd., 2008). Biyokütle, yenilenebilir sabit karbon kaynağı olarak büyük bir öneme sahiptir. Odun, yıllık ürünler, tarımsal ve orman atıkları ana biyokütle kaynaklarıdır. Kyoto protokolünün amaçları arasında olan iklim değişikliklerinden kaynaklanan problemleri azaltmak ve baca gazı salınımını engellemek için biyokütle büyük bir öneme sahiptir (Bridgwater, 2006). Yüksek nem içeriği ve düşük enerji içeriği nedeniyle, biyokütle direkt enerji kaynağı olarak kullanımı uygun değildir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıtı dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yöntemdir (Yanik vd., 2007).

Biyokütle, esas olarak karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşan her hangi bir hidrokarbon materyal olarak tarif edilebilir. Ayrıca az miktarda da yapısında kükürt barındırmaktadır. Bazı biyokütle türleri ise önemli miktarda inorganik maddeler de içerebilmektedir. Bu inorganik maddeler yardımıyla biyokütlenin kül içeriği yumuşak odun içerisinde %1'den düşük ve bitkisel biyokütle ve tarımsal atıklar içerisinde ise %15'lere kadar ulaşmaktadır (Meng vd., 2005).

1800'lü yılların sonuna kadar biyokütle dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılamaktaydı. Bu yıllardan sonra fosil yakıt çağına başlamasıyla biyokütleye verilen önem gittikçe azalmıştır. Bu durum 1970'lerin sonuna kadar böyle devam etmiştir. 1970'lerin sonunda ilk petrol krizinin başlamasıyla biyokütle enerji kaynağı ve kimyasal

madde üretimi için tekrar önemini kazanmaya başlamıştır. Üçüncü dünya ülkeleri için biyokütle uzun yıllar boyunca enerji ve yakıt kaynağı olmuştur. Endüstrileşmiş ülkeler için ise yeniden enerji ve yakıt kaynağı olarak önemini kazanmaya başlamıştır (Klass, 1998). Son yıllarda biyokütle ve onun ürünleri alternatif enerji ve kimyasal ürün eldesi için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Kullanılan biyokütlenin en önemli avantajı sülfür, azot ve metal içeriğinin çok düşük olmasıdır. Biyokütlenin kullanılması ayrıca hareketli karbon çevriminin sabit kalmasını sağlamaktadır. Bu katkılarından dolayı biyokütle çevresel problemleri minimize etmemize yardımcı olmaktadır (Pütün vd., 2001). Tablo 3’de 2003 yılına göre Türkiye’nin yıllık biyokütle potansiyeli ve enerji değerleri gösterilmiştir.

Tablo 3. 2003 yılında Türkiye’nin yıllık biyokütle potansiyeli (Bilgen, vd., 2007).

	Yıllık potansiyel (milyon ton)	Enerji değeri (MTEP)
Yıllık bitkiler	50	14,4
Çok yıllık bitkiler	18	4,4
Orman atıkları	20	6,0
Tarım endüstrisi atıkları	14	4,2
Orman endüstrisi atıkları	8	2,0
Hayvan atıkları	10	3,0
Diğer	6	1,4
<b>Toplam</b>	<b>126</b>	<b>35,4</b>

### 1.3.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle doğal ve türetilmiş kaynaklar olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Biyokütle kaynakları odun, odun atıkları, endüstriyel ürünler, tarımsal ürünler ve onlardan elde edilen yan ürünler, kentsel katı atıklar, hayvan atıkları, gıda endüstrisi atıkları, su bitkileri ve algleri içermektedir (Meng vd., 2005).

Biyokütle kaynakları üç alt gruba ayrılmaktadır;

Atıklar: tarımsal ürün atıkları, tarımsal proseslerin atıkları, mahsul atıkları, odun atıkları, kentsel odun atıkları, kentsel katı atıklar.

Orman ürünleri: odun, tomruk kalıntıları, ağaçlar, çalılar ve odun atıkları, talaş, ağaç kabuğu benzeri orman temizliği sonucu açığa çıkan ürünler

Enerji ürünleri: Kısa dönüşümlü odun ürünleri, odunsu bitkiler, otlar, mısır, buğday gibi mahsullerin atıkları, şeker atıkları, yağlı tohum atıkları (Goyal vd., 2008).

Biyokütle çok geniş alanlara yayıldığı ve yoğunluğu oldukça düşük olduğu için toplanması ve taşınması yüksek masraf gerektirmektedir. Örnek olarak bir biyokütle kaynağının verimli olabilmesi için en azından yıllık hektar başına kuru biyokütle yaklaşık 10 ton kuru vermelidir. Enerji bitkilerinin kullanıldığı Güney Avrupa da bu oran hektar başına 15 hatta 20 ton kuru biyokütleyle tekabül etmektedir. Sonuç olarak 100 hektarlık bir alandan üretilen yıllık 1000 kuru ton biyokütle düşük dönüşüm verimli 150 kW güç çıkışı veya yüksek çevrim verimli 300 kW enerji sağlamaktadır.

Biyokütle kaynaklarının sezona bağlı olması, yılda sadece birkaç ay boyunca hasat edilebilmeleri, enerji bitkileri ve tarımsal atıklar sadece hasat zamanları toplanabilmeleri, ormanlar ve çalılıklar ise sadece kış aylarında enerji kaynağı olarak kullanılabilinmeleri nedeniyle biyokütlenin elde edilmesinde zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu sorunu çözmek için uygulanabilecek olan bir çözüm ise çoklu yakıt sistemidir, bu sistemle farklı yakıtları ya karışık ya da ayrı ayrı elde edilmektedir ve sonuçta bu sistemler oldukça küçük olmalarına rağmen 5–15 MW'lık bir güç sağlayabilmektedir ve buda kısa periyotta enerji talebini karşılayabilmektedir. Geniş ölçekli biyoenerji ısı ve güç dönüşüm tesisinin endüstrinin yaygın olduğu bölgelere yakın yerlere kurulması durumunda atıkların değerlendirilmesi ile yerel endüstri için güç ve ısı sağlayabilmektedir (Bridgwater, 2006; Klass, 1998).

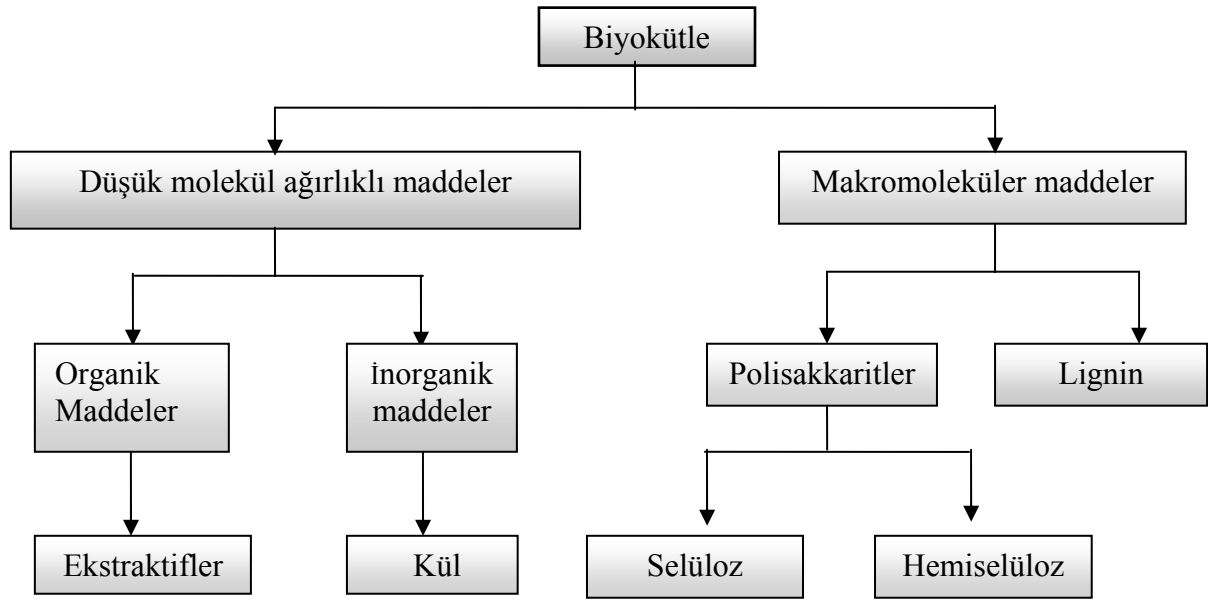
### **1.3.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri**

Biyokütlenin kimyasal bileşimi kömür ve petrolün kimyasal bileşimlerinden oldukça farklıdır. Bitki içerisinde yüksek oranda oksijen ihtiva eden karbonhidrat polimerleri nedeniyle diğer fosil yakıtlardan oldukça farklı bir yapıya sahiptir. Odun ve diğer biyokütle türleri oksijen ihtiva eden organik polimerlerden oluşan komposit bir materyaldir. Biyokütle içerisinde yüksek mol kütlesine sahip esas yapısal kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (% 65 – % 75) ile lignindir (% 18 – % 35). Ayrıca odun içerisinde düşük mol kütlesine sahip çoğunlukla organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (% 4 – % 10) maddeleri de ihtiva etmektedir. Özetle biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, (bir glukosan polimeri) hemiselüloz, (ayrıca polyos diye de adlandırılır) lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre farklılıklar

göstermektedir. Bazı biyokütle türlerinin lignoselüloz içerikleri Tablo 4’de verilmiştir (Mohan vd., 2006). Şekil 1’de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir.

Tablo 4. Bazı biyokütle türlerinin tipik lignoselüloz içerikleri (Mohan vd., 2006).

Biyokütle türü	Lignoselüloz içeriği ( % )		
	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Bahçe çimleri	40,0	32,0	4,7
Pirinç samanı	27,2	34,0	14,2
Huş odunu	25,7	40,0	15,7



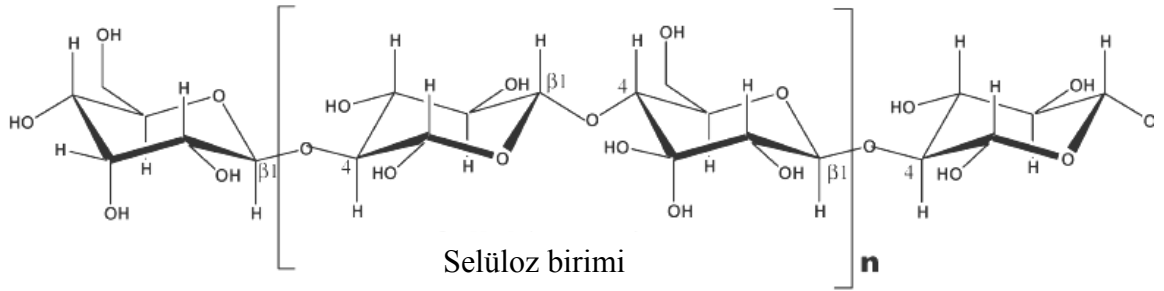
Şekil 1. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).

### 1.3.2.1. Selüloz

Selüloz bir polisakkarittir, molekül formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ve ortalama molekül ağırlığı 300,000 -500,000 aralığındadır. Pamuk hemen hemen saf alfa selülozdan oluşurken kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi için ham madde olarak kullanılan odun selülozu ise yapısında

selülozun yanında hemiselüloz ve lignini de içermektedir. Su içinde çözünemeyen selüloz çoğu karasal biyokütlenin iskelet yapısını ve hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık olarak %50'sini oluşturmaktadır. Nişasta ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> genel formülüne sahip bir polisakkarittir.

Selüloz fiberleri oduna dayanıklılık sağlarlar. Kuru odunun ağırlıkça %40– %50'sini oluştururlar. Selüloz,  $\beta$ -(1–4)-D- glukopranoz birimlerinin yüksek molekül ağırlıklı ( $10^6$  veya daha çok) lineer bir polimeridir. Şekil 2'de selülozun moleküler yapısı verilmiştir. Her bir glikoz biriminden suyun uzaklaştırılması ile elde edilen anhidro glikoz polimerleşerek selüloz birimlerini oluşturur ve her bir selüloz birimi yaklaşık olarak 5000 ile 10000 arasında anhidro glikoz birimlerinden oluşmaktadır. Selüloz birimlerinin temel tekrarlanan birimleri iki tane anhidro glukoz molekülünden oluşur.

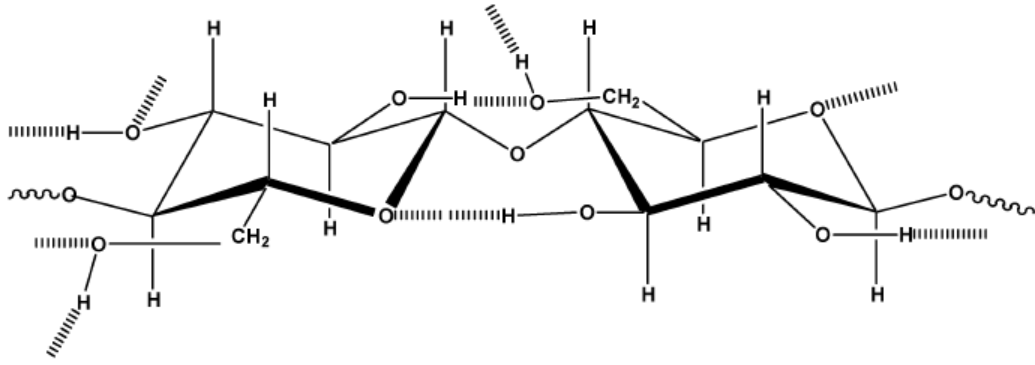


Şekil 2. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan vd., 2006).

Molekül içi ( $_2HO$  -,  $_3HO$  -,  $_5HO$  -,  $_6HO$  -) ve molekül dışı ( $_3HO$  - ve  $_6HO$  -) hidrojen bağları yapının düz bir yapı olarak kalmasını sağlar. Her bir anhidro glikoz birimi zincir içerisinde  $180^\circ$  döner. Her bir selüloz birimi amiloz gibi diğer bazı çözünebilir polisakkaritlerden ne daha az hidrofobik nede daha az hidrofobiktirler. Buna rağmen selülozun molekül dışı ve molekül içi hidrojen bağlarını kullanarak kristal oluşturma eğilimleri normal sulu çözeltilerde çözünememe özelliğini sağlar. Selüloz hidrojen bağları yardımıyla birimlerin birbirlerine bağlanmalarıyla oluşur, bu durum Şekil 3'de gösterilmiştir. Mikrofibril tabakalarını oluşturmak için selüloz zincirleri eşleşirler oluşan bu yapı pek çok karmaşık fiber için temel yapıyı oluşturur. Bu mikrofibriller 3 boyutlu borusal bir yapıyı oluşturur. Bu kristalin yapı termal bozunmalara karşı hemiselülozdan daha dayanıklıdır. Suyun hidratasyonunu ve serbest su moleküllerini içeren selüloz birimi içerisindeki amorf bölgeler mevcuttur. Hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bu su, selüloz

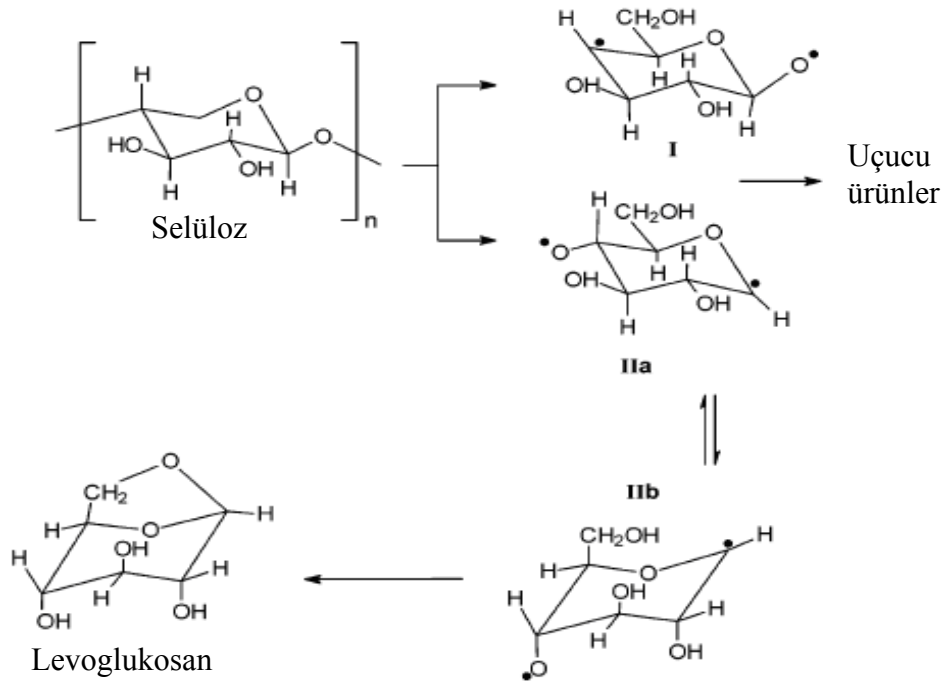


moleküllerinin kimyasal dehidrasyonundan önce ortamdan uzaklaşarak yapının bozulmasına yol açar (Mohan vd., 2006).



Şekil 3. Zincir içindeki ve zincir dışındaki hidrojen bağları (Mohan vd., 2006).

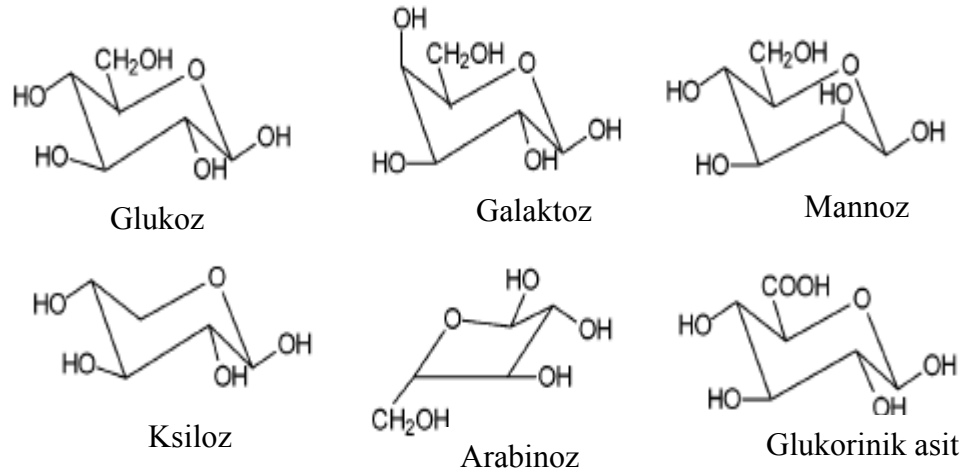
Selülozun bozunması 240–350 °C arasında olur ve bu bozunma sonucunda anhidroselüloz ve levoglukosan oluşur. Levoglukosan birbirlerini izleyen monomer birimlerinden oksijen köprülerinin kırılmalarıyla oluşmaktadır ve bu durum Şekil 4 de gösterilmiştir.



Şekil 4. Selülozdan levoglukosan oluşumu (Mohan vd., 2006).

### 1.3.2.2. Hemiselüloz

İkinci esas odun kimyasal bileşeni polyos olarakta bilinen hemiselülozdur. Genellikle hemiselüloz kuru odunun kütlece % 25 - % 35'ini oluşturmaktadır. Bu oran yumuşak odunda % 28 iken sert odunda % 35'lere çıkmaktadır. Hemiselüloz glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4 -o- metil glukuronik asit ve galakturonik asit gibi birkaç tane polimerleşmiş monosakkaritin bir karışımıdır ve Şekil 5'te gösterilmiştir. Hemiselüloz selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Tekrarlanan sakkarit monomerlerinin sayısı selülozda 5000 ila 10000 arasında değişirken hemiselülozda bu sayı yaklaşık 150 civarındadır. Selüloz, yapısında sadece glikoz moleküllerine sahipken hemiselüloz bir heteropolisakkarittir ve ana polimer zincirine sahip bazı kısa yan zincirleri de ihtiva etmektedir yani dallanmış bir yapıya sahiptir.



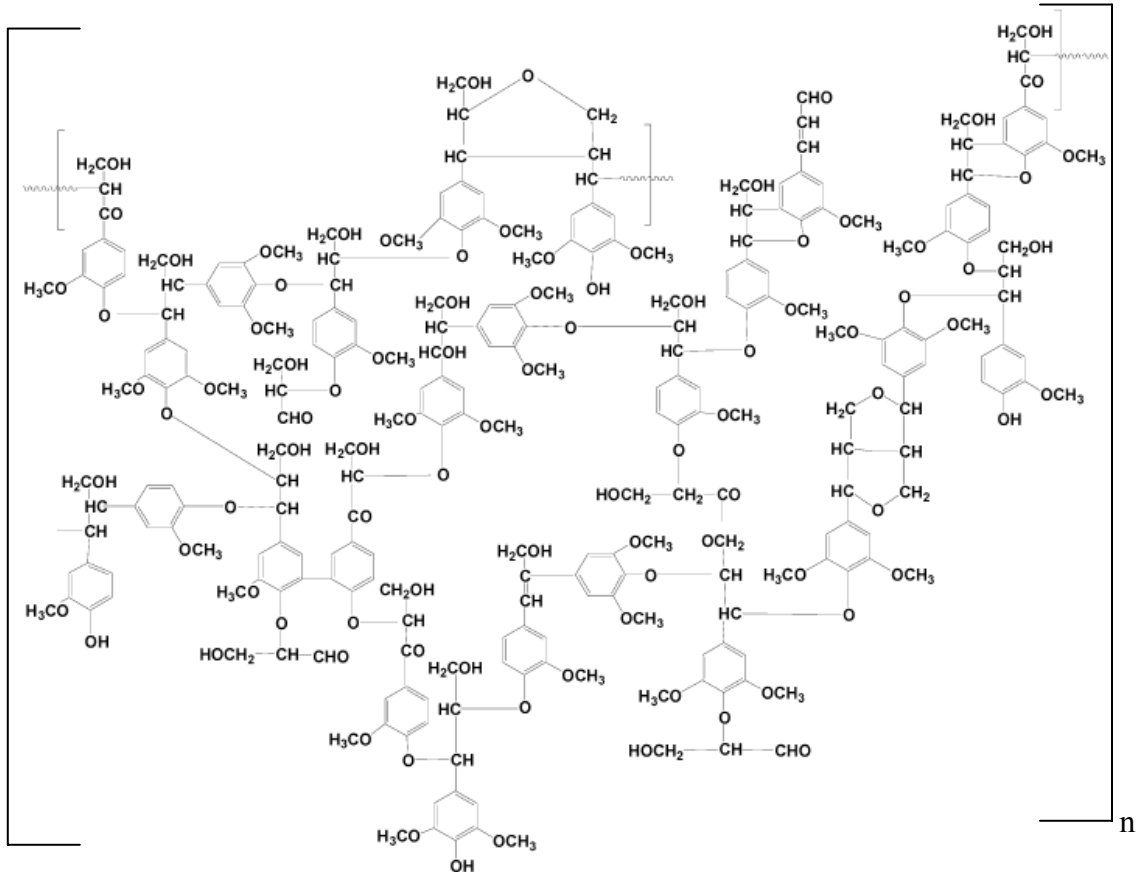
Şekil 5. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan vd., 2006).

Hemiselüloz 200–260 °C sıcaklık aralığında bozunur ve selülozdan daha az sıvı ürün ve odun kömürü verirken, daha fazla uçucu madde vermektedir. Piroliz sırasında odundan salınan asetik asidin çoğu hemiselülozun deasetilasyonuna katkıda bulunmaktadır. Sert odunun hemiselülozları ksilence zengin ve az miktarda glikomannan içerirken yumuşak odunun hemiselülozu ise az miktarda ksilen ihtiva eder ve galaktoglikomannanca zengindir. Hemiselülozun ısıl bozunması kristalin yapıya sahip olan selüloza göre daha düşük sıcaklıklarda olmaktadır. Odunun yavaş pirolizinde hemiselüloz kaybı 130–194 °C aralığındadır ve bu hemiselüloz kaybının büyük bir çoğunluğu 180 °C'nin üzerinde

gerçekleşmektedir. Selüloza nazaran hemiselülozun daha hızlı bozunması birkaç saniyede tamamlanan hızlı pirolizde görülmemektedir (Mohan vd., 2006; Klass, 1998).

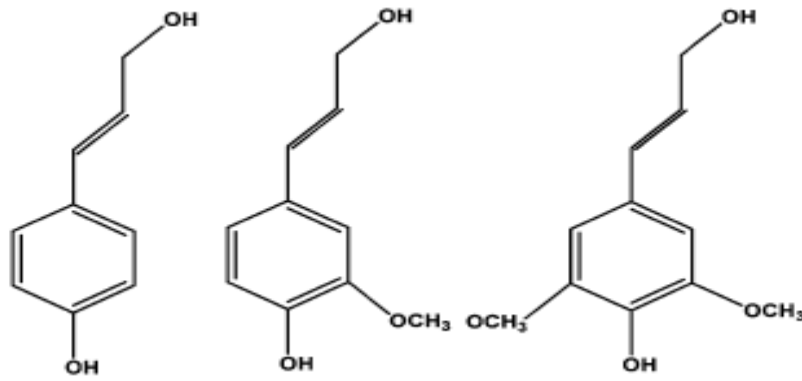
### 1.3.2.3. Lignin

Odunun üçüncü büyük bileşeni yumuşak odunun % 23 - % 33'ünü oluşturan ve sert odunun % 16 - % 25 ini oluşturan lignindir. Tam yapısı bilinmeyen çapraz bağlı amorf bir reçinedir. Lignin üç boyutlu yüksek oranda dallanmış hidroksi ve metoksi substitue olmuş fenil propan birimlerinin düzensiz bağlanmasından oluşan bir yapıdır. Şekil 6'da Avrupa kayınından elde edilen ligninin parça yapısı gözükmemektedir.



Şekil 6. Avrupa kayınından (*Fagus Sylvatica*) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur (Mohan vd., 2006).

Sert odun lignini ve yumuşak odun lignini farklı yapılara sahiptir. Ligninin türetildiği p-kumaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol'ün yapıları Şekil 7'de görülmektedir. Yumuşak odun içerisinde baskın olarak bulunan "Guaiacyl" lignin yüksek oranda koniferol fenilpropan birimlerinin polimerizasyonundan oluşur. Tipik olarak pek çok sert odunun yapısında bulunan "Guaiacyl-syringyl" lignin hem koniferol birimlerini hem de yumuşak odunun sahip olduğundan daha yüksek sinapil birimi fraksiyonuna sahip olan fenilpropan birimlerinden oluşan bir kopolimerdir. Lignin amorf bir yapıya sahip olduğundan bireysel birimler arasında sayısız bağlanmalar mevcuttur. Selüloz ve hemiselüloz içerisinde asetal fonksiyonların bulunmasından farklı olarak lignin birimleri arasında eter bağları baskındır, fakat karbon – karbon bağları da mevcuttur. Ayrıca lignin ve polisakkaritler arasında kovalent bağlanma vardır.



Şekil 7. Ligninin türetildiği p-kumaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol'ün yapıları

Lignini izole etmekte kullanılan ekstraksiyon ve izolasyon tekniklerine bağlı olarak ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. İzolasyon süresince lignin modifiye edildiği ve kısmi olarak bozunduğu için ısıl bozunma çalışmaları bu bileşenin piroliz davranışları ile yeterince örtüşmemektedir. Lignin 280–500 °C arasında ısıtıldığı zaman parçalanır. Ligninin piroliz ürünleri eter ve karbon-karbon bağının kırılması yoluyla oluşan fenollerdir. Ligninin dehidrate olması selüloz ve hemiselülozdan çok daha zordur. Ligninin pirolizi, selülozun pirolizinden daha fazla odun kömürü üretmektedir. Yavaş ısıtma hızında yapılan DTA çalışmalarında 290 °C'den 389 °C'ye yayılan bir ekzoterm, 420 °C'de ikinci bir ekzotermik pik ve bu pik 500 °C'nin yukarısına uzanmaktadır. Odun içerisindeki lignin bozunmaya 280 °C'de başlar ve 450–500 °C'ye kadar uzanır. En fazla bozunmanın

gözleendiği sıcaklık aralığı ise 350–450 °C'dir (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004; Klass, 1998).

Pyrolitik asit olarak bilinen sıvı ürün kuru lignin hesabı üzerinden % 20 civarında sulu bileşenler ve % 15 katran içermektedir. Sulu kısım metanol, asetik asit, aseton ve sudan oluşmaktadır. Halbuki katran esas olarak fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürünler orijinal ligninin ağırlıkça % 10'unu oluşturmaktadır ve bunlarda metan, etan ve karbon monoksittir (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004).

#### 1.3.2.4. İnorganik Mineraller

Biyokütle az miktarda mineral içermektedir ve bu mineraller piroliz işlemi sonucunda külde kalmaktadır. Tablo 5, odun yongaları içerisindeki minerallerin oranlarını vermektedir.

Tablo 5. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği (Mohan vd., 2006).

Element	Kuru maddedeki oranı
Potasyum	0,1
Sodyum	0,015
Fosfor	0,02
Kalsiyum	0,2
Magnezyum	0,04

#### 1.3.2.5. Organik Ekstraktifler

Beş farklı odun bileşeninin organik ekstraktifler açısından karşılaştırılması literatürde verildi (Yaman, 2004). Bunlar polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hegzan gibi) yardımıyla odundan ekstrakte edildiler. Bu organik ekstraktiflere şu örnekleri verebiliriz; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamklar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar, glikosidler ve saponinlerdir. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004).

### 1.3.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması

Biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Biokütle dünya enerji ihtiyacının % 14'ünü sağlarken, gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir, ucuz ve bol olması nedeniyle bu oran % 40'lara çıkmaktadır. Çevreye karşı duyarlı bir enerji kaynağı olduğu için büyük öneme ve dünya çapında gittikçe artan bir ilgiye sahiptir (Tsai, vd, 2007). Yüksek nem içeriği ve düşük enerji içeriği nedeniyle, biyokütlenin enerji kaynağı olarak direkt kullanımı uygun değildir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıtta dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yöntemdir (Zhong ve Wei, 2004).

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğal gaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması, ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturması nedeni ile biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır (Klass, 1998).

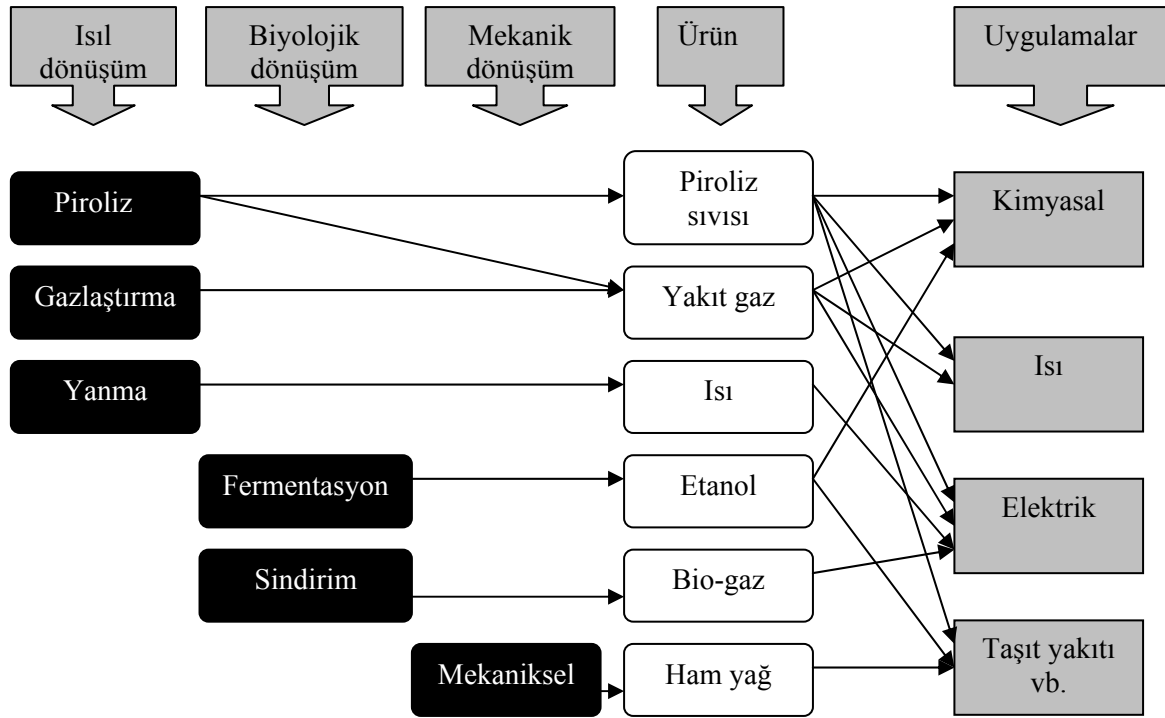
Çağlar boyunca biyokütlenin direkt yanması ısı değeri nedeniyle kullanılmıştır fakat nem içeriğinin yüksek olması kararlı yanmayı engellemektedir. Sonuç olarak; biyokütle, yüksek oranda değişen yanma oranlarına sahiptir. Diğer bir yandan ise birçok biyokütle türü için yoğunluğu kömürün ki ile karşılaştırıldığı zaman daha düşük olduğu için biyokütlenin nakliyesi sorun olmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelebilmek için biyokütlenin yakılmadan önce briket haline getirilerek kullanılması tercih edilmektedir. Dahası, değişik oranlarda biyokütle ile kömürü karıştırarak kömür-biyokütle briketleri hazırlamakta mümkündür. Biyokütleden elde edilen briketlerin toplam uçucu madde içerikleri (biyobriket) biyokütle içerikleriyle doğru orantılıdır. Biyobriket içerisindeki biyokütle kömürün düşük alev alma özelliğine sahip olması nedeniyle bu durumu ortadan kaldırır ve daha kolay briketin alev alarak yanmasını sağlar. Genellikle yanma işlemi iki evrede gerçekleşir. Birincisi biyokütle içerisindeki uçucuların yayılması ve daha sonra sabit karbon içeriğinin yanmasıdır. Bu noktaya kadar biyokütlenin yanma işlemi için bir destekleyici olarak davrandığı gözlenmiştir.

Biyobriketlerin hem mekanik dayanıklılığı hem de yanma karakteristikleri büyük oranda briketlenme şartlarına bağlıdır. Mekanik olarak kuvvetli biyobriketleri elde etmek için briketleme basıncı ve zamanı operasyon süresince özel olarak ayarlanmalıdır. Optimum değer altındaki basınçlarda briketleme işlemi gerçekleşmemektedir. Fakat aşırı yüksek basınçlar mekanik dayanıklılığına negatif etki göstermektedir (Yaman, 2004).

#### 1.4. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle kaynaklarından katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Biyokütle termal, biyolojik, mekanik ve fiziksel yöntemlerle enerjiye dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm prosesleri Şekil 8’de özetlenmiştir (Bridgwater, 2006).

Isıl ve biyolojik dönüşümler arasındaki farka bakıldığında biyolojik dönüşüm etanol ve biyogaz (yaklaşık % 60’ı metanolden oluşur) gibi bir veya birkaç spesifik ürünün oluştuğu ve reaksiyonun tamamlanması saatler, günler, haftalar (anaerobik fermantasyon gibi) hatta yıllar süren yavaş bir prosestir. Hâlbuki ısıl dönüşüm saniye ve dakikalarla tamamlanabilen çok sayıda ve karmaşık ürünler oluşmaktadır. Katalizörler yardımıyla istenilen ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir (Bridgwater, 2006).



Şekil 8. Biyokütle uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları (Bridgwater, 2006).

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılması için;

- Biyokütle türleri hasat edilir ve dönüşüm prosesi için nakliyesi yapılması.
- Ardı ardına dönüşüm prosesleri için biyokütlenin depolanması ve ön işlemlere maruz bırakılması.
- Örneğin gazlaştırma ve piroliz gibi yöntemlerle biyokütlenin daha kullanışlı olan enerji formlarına dönüştürülmesi.
- Ana ürünlerin rafine edilmesi ve temizlenmesi.
- Elektrik, ısı, biyoyakıtlar ve kimyasallar şeklinde elde edilen birincil ürünlerin kullanışlı hale dönüştürülmesi.

Biyokütleyle uygulanan dönüşüm proseslerinin ana karakteristikleri Tablo 6'da verilmiştir.

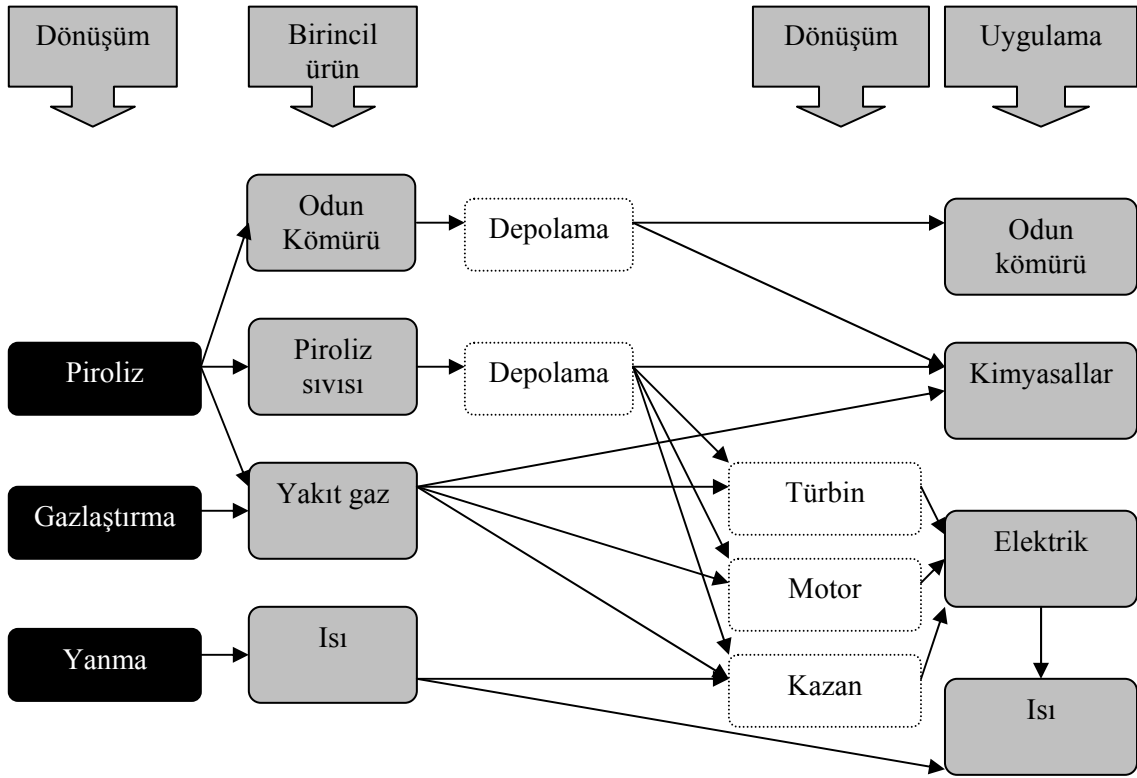


Tablo 6. Biyokütleye uygulanan dönüşüm proseslerinin ana karakteristikleri

Dönüşüm teknolojisi	Biyokütle türü	Kullanılan yakıt	Ana ürün	Kullanım alanı	Teknolojik durumu	Özellikleri
Yanma	Kuru biyokütle	Odun kütüğü, yongası ve pelleti, diğer katı biyoküteller	Isı	Isı ve elektrik (buhar türbini)	Ticari	Elektrik için %15-%40 arasında değişen verim ve ısı için %80'lerde verim.
Yakma	Kuru biyokütle (odunsu ve bitkisel)	Zirai ve ormansal atıklar	Isı ve elektrik	Isı ve elektrik (buhar türbini)	Yanma (direkt yanma), gazlaştırma ve piroliz için ön evre olarak	Çok sayıda biyokütleye uygulanabilir, geniş bir kullanım alanına sahiptir, kirliliği azaltır, düşük yatırım maliyeti vardır. Bazı teknik, uygulama ve kalite problemleri vardır.
Gazlaştırma	Kuru biyokütle	Odun yongaları, pelletler ve katı atıklar	Sentez gaz	Isı, (kaynatıcı) elektrik (makine, yakıt pili, gaz türbini ve birleştirilmiş çevrimler) ve transport yakıtı ( metanol ve hidrojen)	Ticari olarak	Farklı nihai ürünler elde edilen çok sayıda gelişmiş ve birçok biyokütle türüne uygulanılabilecek prosesler geliştirilmiştir.
Piroliz	Kuru biyokütle	Odun yongaları, pelletler ve katı atıklar	Piroliz sıvısı ve yan ürünler	Isı (kaynatıcı) ve elektrik (motor)	Ticari olarak	Piroliz sıvısının kalitesini artırılır ve istenilen nihai ürünler elde edilebilmektedir.
Birleştirilmiş ısı ve güç sistemleri	Kuru biyokütle ve biyogaz	Saman, orman atıkları, atıklar ve biyogaz	Isı ve elektrik	Isı ve elektrik gücünün birleştirilerek kullanılması (yanma ve gazlaştırma proseslerinde)	Orta ve büyük ölçekli ticari olarak kullanılmaktadır ve küçük ölçekli prosesler için araştırılmakta	Yakıt pili uygulamaları için yüksek verime sahiptir.
Esterleşme/Presleme	Yağlı tohumlar	Ham yağlı tohumlar	Biyodizel	Isı, elektrik ve transport yakıtı	Ticari	Yüksek maliyetli
Fermentasyon/Hidroliz	Şeker ve nişasta, selülozik maddeler	Şeker kamışı, mısır ve odunsu biyokütle	Etanol	Sıvı yakıtlar ve kimyasal hammaddeler	Ticari, odunsu biyoküteller için araştırma halinde	Selülozik maddeler için 5-10 yıl içerisinde ticarileşecektir
Anaerobik sindirim	Yaş biyokütle	Gübre, katı atıklar ve bitkisel atıklar	Biyogaz ve yan ürünler	Isı (kazanlar), elektrik (makine, gaz türbin ve yakıt pilleri)	Yakıt pilleri için hariç ticari	Yerel kullanımlar

### 1.4.1. Isıl Dönüşüm Prosesleri

Daha kullanışlı enerji şekillerine dönüştürmek için biyokütleyle uygulanan üç tane ısıl dönüşüm prosesi vardır. Bunlar piroliz, gazlaştırma ve direkt yakmadır. Şekil 9, bu yöntemler sonucunda elde edilen ürünleri ve bu ürünlerin uygulamalarını özetlemektedir. Direkt yakma çok eskiden beri tüm dünyada yaygın olarak ısıtma amacıyla ve son zamanlarda ise elektrik üretiminde de kullanılmaktadır (Bridgwater, 2006; Klass, 1998; Qi vd., 2007).



Şekil 9. Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm prosesleri (Bridgwater, 2006)

Isıl dönüşüm proses ürünleri gaz, buhar ve katrandan oluşan uçucu bileşenlere ve karbonca zengin katı atığa ayrılmaktadır. Piroliz prosesi radikal oluşumlarını içeren bir dizi karmaşık reaksiyondan oluşmaktadır. Biyokütlenin gazlaştırılması ise büyük oranda gaz ürünlerin ve az miktarda odun kömürü ve külün oluşumuyla sonuçlanan ısıl bir olaydır. Eğer amacımız sıvı ürün verimini maksimize etmek ise, işletme şartları düşük operasyon sıcaklığı, yüksek ısıtma hızı ve kısa gaz alıkonma zamanı olarak ayarlanmalıdır. Yüksek

odun kömürü verimi elde edebilmek için ise düşük çalışma sıcaklığı ve ısıtma hızı olarak işletim şartlarının ayarlanması gerekmektedir. Yüksek oranda gaz ürün elde edebilmek için ise yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve düşük gaz alıkonma zamanı olarak şartların ayarlanması gerekmektedir (Bridgwater, 2003; Yaman, 2004).

Biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasından başka ısıl dönüşüm proseslerinden elde edilen ürünler özel alanlarda kullanılabilirler. Örneğin; genellikle pirolizden elde edilen odun kömürü gözenekli bir yapıya sahip olduğu için bu yapı aktif karbon olarak kullanılmaya elverişlidir. Ayrıca pirolizden elde edilen sıvılar çok sayıda kimyasal bileşiği içermektedir ki bu bileşikler saf çözücüler, yapıştırıcıları ve gübreler gibi saf kimyasalları elde etmek için hammadde kaynağı olarak kullanılabilir (Yanik vd., 2007; Bridgwater, 2006; Zhong ve Wei, 2004).

#### **1.4.1.1. Direkt Yakma**

Yakıtlar ile oksijen arasındaki kimyasal reaksiyonlara özel olarak yanma denir. Yanma reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Hava içerisinde biyokütlenin yanması depolanmış olan kimyasal enerjinin proseslerde kullanılan çeşitli ekipmanlarla (soba, fırın, kazan, buhar türbünü ve turbo jeneratör gibi...) ısıya, mekanik güce ve elektriğe dönüştürülmesi olarak adlandırılır. Biyokütlenin yanmasıyla yaklaşık olarak 800–1000 °C sıcaklıkta sıcak gaz üretilir (McKendry, 2002). Biyokütle direkt olarak havayla yakılır ve içerisinde bulunan kimyasal enerji ısı, güç ve elektriğe dönüştürülebilir. Genellikle direkt olarak yakma her çeşit biyokütleye uygulanabilmektedir, fakat uygulanacak biyokütlenin nem içeriğinin % 50'den düşük olması gerekmektedir. Yanma işlemi birçok dezavantaja sahiptir. Biyokütle nadiren ön işleme tabi tutulmadan direkt yakma prosesinde kullanılmaktadır, genellikle kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra kullanılmaktadır (Goyal, vd., 2008).

Yanma için kullanılan sistemler, yerel ısıtmalar için çok küçük ölçekli sistemlerden 100–3000 MW arasında enerji üretimi için kullanılan geniş ölçekli sistemlere kadar uzanır. Biyokütlenin güç sistemleri için net dönüşüm verimi % 20 ile % 40 arasındadır. Daha üst donanımlı sistemlerle bu oran artırılabilir (McKendry, 2002).

### 1.4.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma 800–900 °C gibi yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin kısmi gazlaştırma yöntemiyle yanabilen gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Direkt olarak yakılabilen veya gaz türbinlerinde yakıt olarak kullanılabilen düşük kalorili gaz üretilmektedir (yaklaşık olarak 4–6 MJ/m<sup>3</sup>). Üretilen gaz metanol gibi kimyasalların üretiminde sentez gazı olarak kullanılmaktadır (McKendry, 2002).

Biyokütleden sentez gazı üretilebilir, eğer bunun için yükseltgeyici madde olarak hava kullanılmışsa kısmi oksidasyon yoluyla karbondioksit, karbonmonoksit, hidrojen, metan ve azot gazları üretilmektedir. Ya da bu gazlar buhar veya pirolitik gazlaştırma yöntemleriyle elde edilebilmektedir.

Hava ile yapılan kısmi oksidasyon metoduyla elde edilen ana gazlaştırma ürünleri CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ve katrandır ve bu yöntemle ısı değeri yaklaşık 5 MJ.m<sup>-3</sup> olan değerli gaz üretilmektedir. Ancak özellikle gaz türbinlerinde bu gazın yakılmasında kullanım problemleri doğmaktadır.

Oksijenle yapılan kısmi oksidasyon yöntemi ile elde edilen gazlaştırma ürünleri ise CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve katrandır (N<sub>2</sub> üretilmemektedir). Elde edilen gaz orta derecede ısı değere sahiptir ve bu değer yaklaşık olarak 10-12 MJ.m<sup>-3</sup>'dür. Oksijen kullanılmasından dolayı işletme maliyeti biraz artmaktadır fakat elde edilen gaz daha kaliteli olduğu için bu dezavantaj fazla dikkate alınmamaktadır.

Buhar (Pirolitik) gazlaştırmada ise elde edilen ürünler CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve katrandır. Elde edilen gazın ısı değeri orta düzeydedir ve bu değer yaklaşık 15-20 MJ.m<sup>-3</sup>'tür. Bu proses iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk reaktörde gaz ve odun kömürü üretilmektedir, üretilen bu odun kömürü kumla birlikte ikinci reaktöre aktarılır burada odun kömürü yakılarak kumun yeniden ısınmasını sağlar, ısınan bu kum ise birinci reaktördeki reaksiyon ısısını sağlamaktadır. Bu gazlaştırmadan elde edilen gazın ısı değeri maksimuma ulaşmıştır. Bunun nedeni ise gaz karışımında elde edilen yüksek oranda metan ve hidrokarbon içeriğine sahip olmasıdır. Fakat ikinci reaksiyonda karbonun harcanması nedeniyle tüm reaksiyonun verimi düşüktür.

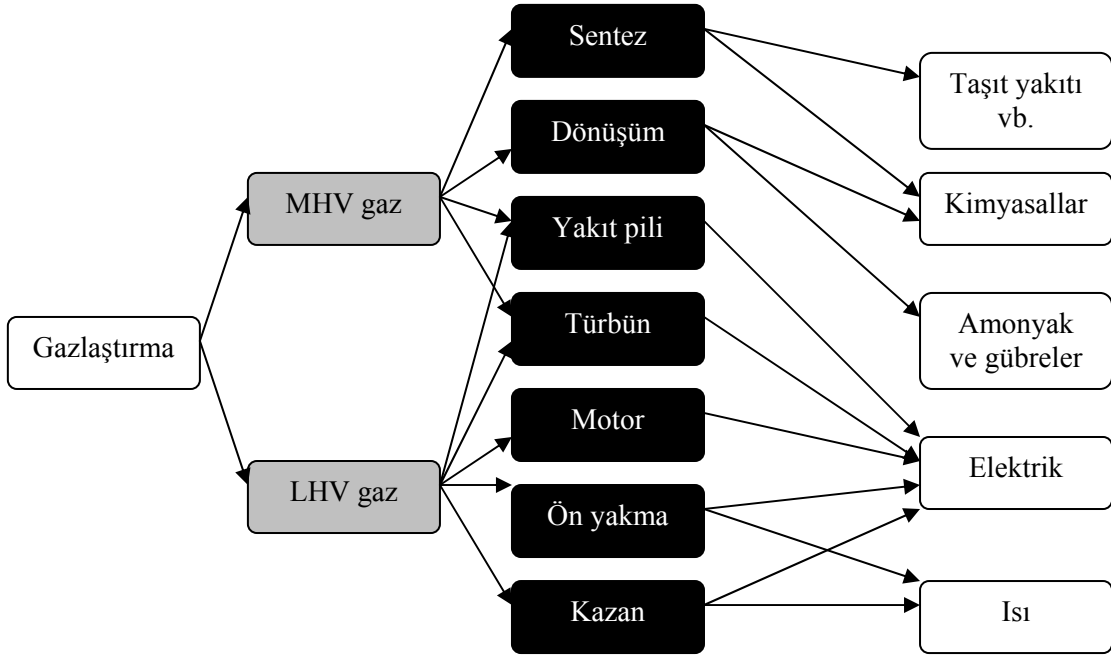
Basıncılı metotlarda ise gazlaştırıcı genellikle 15–50 bar arasında çalıştırılmaktadır. Bu tür gazlaştırıcılarda hem ilk yatırım hem de işletme maliyetleri oldukça yüksektir. Besleme katı biyokütle yerine sıvı halinde verilmektedir ve bu durum hem ekonomik

olarak hem de işletme kolaylığı açısından avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemde oksitleyici olarak genellikle oksijen kullanılmaktadır.

Oksijenli metotlar ise genellikle basınçlı yöntemlerle birlikte kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde daha yüksek reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığı için katran içeriği düşüktür. Yüksek gaz kalitesine sahip olması nedeniyle hem güç sistemlerinde hem de sıvı yakıt olarak kullanılmasında üstünlük sağlamaktadır. Fakat yinede önemli miktarda enerji oksijenin sağlanmasında ve kullanılmasında harcanmaktadır.

Gazlaştırma reaksiyonu birbirleriyle alakalı bir dizi reaksiyondan oluşmaktadır. İlk adım kurutmadır, göreceli olarak oldukça hızlı bir adımdır. İkinci adım pirolizdir, bu adım oldukça hızlı ve karmaşıktır, ayrıca oluşan katran gazlaştırma prosesi için problem oluşturmaktadır. Katı biyokütle örneği 350–500 °C'ye ısıtılarak ve oksijensiz ortamda yakılarak odun kömürü, yoğunlaşmış hidrokarbonlar (veya katran) ve gaz oluşmaktadır. Bu işlem sonucunda oluşan odun kömürü, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları esas olarak ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına bağlıdır. Kısmi oksidasyonla yapılan gazlaştırmada hem gaz ve sıvılar hem de katı ürün kısmi oksitleyici ile (genellikle bu havadır), CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve az miktarda gaz hidrokarbonlar elde edilmektedir. Buhar veya pirolitik gazlaştırmada odun kömürü ikincil bir reaktörde yakılarak gazlaştırma için gerekli olan ısıyı sağlamaktadır.

Odun kömürünün gazlaştırılmasından ve diğer piroliz ürünlerinin kısmi oksidasyonu sonucunda elde edilen gaz ürünlerin bileşimleri birçok etkene bağlıdır. Bunlar; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin okside olma yaygınlıkları. Yinede tüm reaksiyonlar sonucunda oluşan denge bileşimi C-H-O sisteminden oluşmaktadır. Biyokütle içerisindeki alkali metaller gazlaştırma reaksiyonlarının oluşması için katalizör olarak davranmaktadırlar. Biyokütle gazlaştırma sistemlerinin uygulamaları Şekil 10'da verilmiştir (McKendry, 2002; Bridgwater, 2006; Klass, 1988; Karta ve Larson, 2000).



Şekil 10. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar ( MHV; orta ısıl değer 15 MJ/Nm<sup>3</sup>, LHV; düşük ısıl değer 5 MJ/Nm<sup>3</sup>) (Bridgwater, 2006).

#### 1.4.1.3. Piroliz

Piroliz oksijensiz ortamda ısıl bozunma olayıdır. Gazlaştırma işlemindeki ilk olaydır. Pirolizi takiben oluşan birincil ürünler tamamen ya da kısmi oksidasyon yoluyla ikincil ürünlere dönüşmektedir. İdeal şartlar altında örnek içerisinde hemen hemen hiç sıcaklık gradienti oluşmamaktadır. Moleküllerin termal uyarılmaları çok kısa bir sürede gerçekleşir. Birincil uçucu bozunma ürünleri bozunma gerçekleşmeden katı kalıntı içerisinde uzaklaştırılması gerekmektedir. İdeal şartlar altında gazların yarısı yoğuşur ve bu yoğuşan gazın üçte biri düşük molekül ağırlıklıdır. İdeal durumdan sapmalar zamanla düşük molekül ağırlıklı bileşenler ile yüksek molekül ağırlıklı katran ve odun kömürü dönüşümüne neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini kaçınılmaz kılar (McKendry, 2002; Klass, 1998; Meier ve Faix, 1999; Zhong ve Wei, 2004).

Lignoselülozik maddelerin enerji üretiminde kullanılmaları sahip oldukları bu karmaşık yapı ve bileşenlerini ekonomik olarak ayrılabilmesinde ki zorluk nedeniyle bazı problemler göstermektedir. Lignoselülozik maddeleri başka türde kimyasallara dönüştürmek için bilinen en eski ve en basit yöntemlerden biri pirolizdir. Buna rağmen yüksek sıvı verimi elde etmek için kullanılan hızlı piroliz ise pirolizin yeniden keşfi olarak düşünülmektedir (Skodras, 2006).

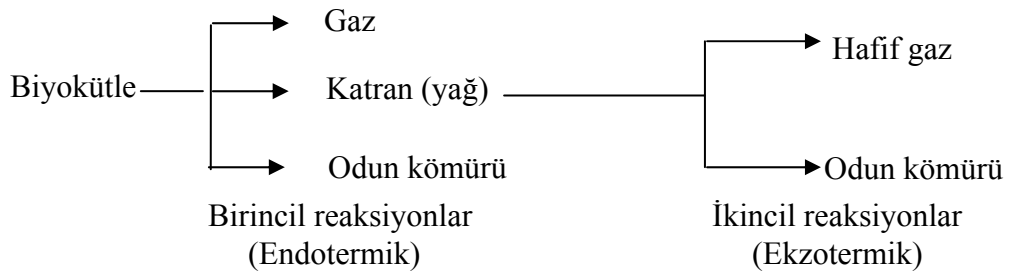
Tablo.7. Piroliz metotları ve değişkenleri (Mohan vd., 2006).

Piroliz teknolojisi	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Sıcaklık °C	Ürün
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Geleneksel	5–30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, gaz, odun kömürü
Hızlı	0,5–5 s	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Hızlı-sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Biyoyakıt
Hızlı-gaz	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra	<0,5	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2–30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt
Metanpiroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

1970’li yıllardan sonra biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan detaylı çalışmalar piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının kontrolüyle katı, sıvı ve gaz ürünlerinin bileşimi istenilen seviyeye çekilebilmektedir. Piroliz şartları ile oynayarak yüksek verimli gaz ve sıvı ürünler ile % 5 seviyesinde odun kömürü üretilebilmektedir. Piroliz metotları ve değişkenleri Tablo 7’de verilmiştir (Mohan vd., 2006).

Piroliz işleminde daha düşük proses sıcaklıkları ve daha uzun buhar alıkonma zamanı odun kömürü oluşumu lehinedir. Yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun alıkonma zamanları ise biyokütlenin gaz ürünlere dönüşmesini sağlarken ayarlanmış sıcaklıklarda ve daha kısa buhar alıkonma zamanı ise sıvı ürün oluşumu lehinedir.

Lignoselülozik biyokütlenin pirolizi çok sayıda birbirinden bağımsız reaksiyonlardan oluşan çok karmaşık bir reaksiyondur. Fakat bu karmaşıklık Broido-Shafizadeh mekanizması olarak bilinen bir mekanizmayla daha basite indirgenebilir (Şekil 11).



Şekil 11. Piroliz reaksiyon mekanizması ( Fagbemi vd., 2001).

İkincil reaksiyonlar uçucu sıvıların termal bozunma reaksiyonlarıdır. İkincil reaksiyonlar boyunca güçlü etkileşimler meydana gelir. Bu ikincil reaksiyonlar sonucunda basıncın artırılması ve ısıtma hızının azaltılması uçucu sıvıların uzaklaştırılması

sonucunda katı ve daha sert odun kömürü oluşmaktadır. Bu ayırım pirolizin yavaş ve hızlı piroliz olmasını belirler. Hızlı piroliz dakikada 500 °C ile 1000 °C ısıtma hızında ve odun kömürü oluşmaksızın sıvı ürün veriminin % 60 - % 70 den daha büyük olduğu piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz ise odun kömürü veriminin % 35'lere ulaştığı yavaş ısıtma hızında yapılan piroliz türüdür (Fagbemi vd., 2001; Klass, 1998; Mohan vd., 2006).

Düşük sıcaklıkta selülozun parçalanması iki tür temel bileşiğin oluşmasıyla sonuçlanır:

- Selülozun depolimerizasyonundan oluşan levoglukosan gibi monomerik uçucu şekerler
- Katı atık odun kömürünün oluşmasını sağlayan anhidroselüloz olarak bilinen kısmi olarak depolimerize olmuş bileşikler

Oluşan bu iki grup temel bileşikten daha yüksek sıcaklıklarda parçalanmaları sonucunda ise değişik fraksiyonlarda katı odun kömürü, hafif gazlar, su ve sıvı fraksiyonu oluşmaktadır (Fagbemi vd., 2001).

Piroliz sıcaklığına bağlı olarak odun kömürü fraksiyonu değişik oranlarda inorganik materyal küllerini, organik maddelerin termal bozunmalarından üretilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik katkıları içermektedir. Sıvı fraksiyonu suyun ve organik kimyasalların karmaşık bir karışımıdır. Oldukça yüksek oranda selüloz içeren biyokütle türleri için sıvı fraksiyonu genellikle asitleri, alkoller, aldehytleri, ketonları, esterleri, heterosiklik türevleri ve fenolik bileşikleri içermektedir. Piroliz sıvıları oksijenlenmiş aromatik ve alifatik bileşiklerin kompleks bir karışımıdır. Tarlar; reçineleri, ara karbonhidratları, fenoller, aromatikleri, aldehytleri, onların yoğunlaşmış ürünlerini ve diğer türevleri ihtiva etmektedir. Preligneous asit % 50 metanol, aseton, fenol ve sudan oluşmaktadır. Metil alkol biyokütlenin pirolizinden elde edilmektedir. Metil alkol üronik asidin metoksi gruplarından ve metil esterlerin parçalanmalarından türetilmektedir. Asetik asit hemiselülozlardaki asetil gruplarından türetilmektedir. Piroliz gazı esas olarak CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, az miktarda daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve su buharını içermektedir. 400 °C'nin altında ki sıcaklıklarda biyokütlenin birincil bozunması bir parçalanma prosesinden oluşmaktadır, hâlbuki 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen ikincil termaliz reaksiyonları ise bir aromatzasyon prosesini içermektedir (Czernik ve Bridgwater, 2004; Mohan vd., 2006).



#### **1.4.1.3.1. Piroliz Türleri**

Kullanılan işletme şartlarına bağlı olarak piroliz prosesleri geleneksel ve hızlı piroliz olarak iki gruba ayrılabilir. Geleneksel piroliz ayrıca yavaş piroliz olarak ta adlandırılmaktadır. Geleneksel piroliz esasen odun kömürü üretimi ve metanol ve asetik asit gibi kimyasalların üretimi için uzun yıllardır kullanılan bir piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz ve hızlı piroliz bir yere kadar gelişigüzel verilmiş adlardır, ısıtma hızı ve zamanı tam anlamıyla tanımlayamamaktadırlar. Kayın odun talaşı için Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel TG analizleri odunun bozunmasının yaklaşık 200 °C’de başladığını 350 °C’de kütle kaybının maksimuma ulaştığı ve 500 °C’ye kadar devam ettiğini kanıtlamıştır (Zhong ve Wei, 2004; Mohan vd., 2006).

#### **1.4.1.3.2. Geleneksel piroliz**

Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıldır uygulanan bir yöntemdir ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmektir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık olarak 500 °C’ye ısıtılır ve buhar alıkonma zamanı 5 ile 30 dak arasında değişmektedir. Hızlı pirolizde olduğu gibi buhar hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaz, böylece buhar fazındaki bileşenler tamamen odun kömürü olana kadar veya ortamda oluşacak herhangi bir sıvı ürün kalmayana kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler. Geleneksel pirolizde ki kullanılan bu ısıtma hızı, hızlı pirolizde olandan daha yavaştır. Biyokütle ya yavaş olarak ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Biyokütle tamamen odun kömürüne dönüşene kadar buharın ortamdan uzaklaştırılmasına izin verilir. Yavaş ve hızlı ısıtma hızında vakum piroliz ayrı bir değişkendir. Yavaş ısıtma hızı ve hızlı ısıtma hızları çoğu açıdan keyfidir (Yaman, 2004; Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006).

#### **1.4.1.3.3. Hızlı Piroliz**

Hızlı piroliz yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin oksijen yokluğunda hızlı bir şekilde ısıtılarak buharları, aerosoller ve bazı odun kömürü gibi katıları oluşturmak için parçalanma işlemidir. Buhar ve aerosollerin soğutulup yoğunlaştırılmasından sonra ısı değeri yaklaşık olarak fuel-oil’in ısı değerinin yarısına eşit olan koyu kahverenginde bir

sıvı oluşur. Hızlı piroliz prosesinde kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak ağırlıkça % 60 - % 75 oranında sıvı ürün, % 25 oranında odun kömürü ve % 10 - % 20 arasında gaz ürünler elde edilmektedir. Atık üretilmez, çünkü biyoyakıt ve odun kömürü kullanılabilir ve gaz ürünler ise prosese yeniden gönderilebilir. Hızlı piroliz de geleneksel pirolize göre çok daha hızlı ısıtma yapılıır. Piroliz prosesleri daha yüksek sıvı ürün verebilmek için dikkatli bir şekilde kontrol edilmektedir. Hızlı bir piroliz prosesinde kontrol edilmesi gereken dört farklı özellik vardır. İlk olarak çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları kullanılır, ikincisi iyi bir şekilde kontrol edilen piroliz sıcaklığı bu sıcaklık genellikle 425 – 500 °C'dir. Üçüncü olarak ise kısa buhar alıkonma zamanı yaklaşık olarak 2 saniyeden daha düşük ve son olarakta piroliz buharları ve aerosoller bio-oili oluşturmak için hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Hızlı ısıtma ve hızlı soğutma piroliz sıvı ürünlerini oluşturur aksi takdirde bunlar yapılmazsa, uzun süre ısıyla muamele olan sıvı buharları içerisindeki yüksek molekül ağırlıklı türlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesine neden olmaktadır. Yüksek reaksiyon hızı odun kömürü oluşumunu en aza indirmektedir. Bazı şartlar altında ise hiç odun kömürü oluşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklardaki hızlı piroliz işleminde ana ürün gaz olmaktadır (Fagbemi vd., 2001; Yanik vd., 2007; Yaman, 2004; Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006).

Odunun ana bileşeni olan selülozun pirolizi, normal piroliz sıcaklıklarının üzerinde olmaktadır. Hızlı piroliz için gerekli olan değişkenlerin düzenlenmeleri gerekmektedir, bunlar; ham maddenin kurutulması, parçacık büyüklüğü, ön işlemler, reaktörün tasarım şekli, ısı kaynağı, ısı transferi, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı, buhar alıkonma zamanı, ikincil kraking, odun kömürü ayrılması, kül ayrılması ve sıvı toplanmasıdır (Mohan vd., 2006).

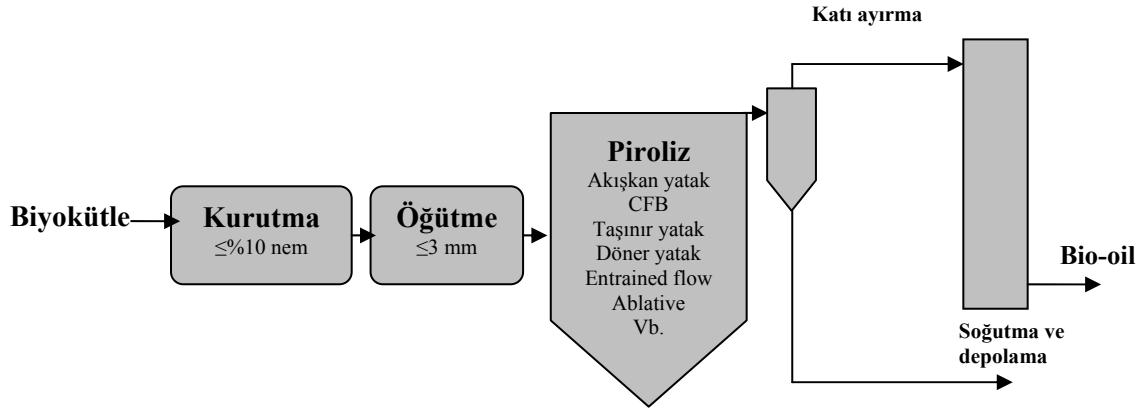
Sıvı ürün elde etmek için kullanılan prosesin temel özellikleri şunlardır;

- Proses sırasında ısıtma hızının ve ısı transfer hızının çok yüksek olması
- Piroliz sıcaklığının uygun olarak seçilmesi gerekir ki bu da yaklaşık olarak 400–500 °C arasında olmalıdır
- Buhar alıkonma zamanının iki saniyeden daha az olması
- Daha fazla piroliz sıvısı elde etmek için buharın hızlı soğutulması

Kurutulmuş biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi ile birlikte % 75'e kadar sıvı ürün elde edilmektedir. Sıvı ürünün yanında prosese ısı sağlamak için kullanılan katı ve gaz ürünlerde elde edilmektedir.

Hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı üründe bulunan su içeriğini % 15'in altında tutabilmek için biyokütlenin orijinal nem içeriğinin % 10'dan daha düşük olması gerekmektedir. Ayrıca reaksiyonun daha hızlı gerçekleşebilmesi için hammaddenin parçacık boyutunun 2 mm'den daha düşük olması gerekmektedir.

Piroliz için her hangi bir biyokütle çeşidi kullanılabilir, fakat genellikle bu amaç için odun tercih edilmektedir. Tipik bir hızlı piroliz prosesi Şekil 12'de gösterilmektedir. (Bridgwater, 2006; Bridgwater, 2003).



Şekil 12. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği (Bridgwater, 2006)

## 1.4.2. Biyolojik Dönüşüm Prosesleri

### 1.4.2.1. Etanol Üretimi

Fermantasyonla etanol üretmek için fermentasyondan önce lignoselüloz içerisindeki selüloz ve hemiselülozun şekerlere hidroliz olmaları gerekir. Bu hidroliz işlemi ise enzim ya da asitlerle yapılır. Ayrıca nişasta gibi karbohidratlarında hidroliz edilmeleri gerekir. Hemiselülozdan etanol elde edilebilmesine rağmen ticari olarak genellikle selülozdan elde edilmektedir. Lignin bu proseslerde atıktır ya prosesin ısını sağlamak için kullanılır yada aromatik kimyasalların üretiminde kullanılır. Ligninin enerji sağlamak için kullanıldığı sistemler, biyorafineri olarak adlandırılmaktadır.

Selülozdaki karbonun yarısından fazlası atık olarak kaldığı için etanol üretiminde verim oldukça düşüktür. Lignindeki karbonun dönüştürülememesi de bunun nedenlerinden biri olduğundan elde edilen seyreltik etanol çözeltisinin deriştirilmesi gerekmektedir.

Fermantasyonda hammaddenin kurutulmasına gerek duyulmadığı için yüksek nem içerikli biyokütle örneklerinin kullanılması mümkündür. Etanol kolayca bir gaz yağı ilavesi olarak kullanılabilen etil tert butil etere (ETTE) dönüştürülebilir. Ayrıca elde edilen bu etanol taşıtlarda yakıt olarak ta kullanılabilinmektedir (Bridgwater, 2006).

#### **1.4.2.2. Biyodizel Üretimi**

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağların metanol ya da etanolle reaksiyonuyla oluşturduğu esterlerdir. Bitkisel yağlar kanola, kolza, pamuk çekirdeği, ayçekirdeği gibi yağlı tohumlardan elde edilmektedir. Elde edilen bu yağlar çoğu uygulamalar için aşırı viskoz olması ve bazı olumsuz özelliklere sahip olması nedeniyle direkt olarak kullanılamamaktadır bu nedenle esterizasyonla metil ve etil esterlere dönüştürülmeleri gerekmektedir. Fakat yinede soğuk preslenmiş yağın taşıt yakıtı olarak kullanıldığı uygulamalarda mevcuttur.

En yaygın olarak kullanılan bitkisel ürün kolza yağıdır. Kolza bitkisi yağ verimini artırmak için solvent ekstraksiyonu ile birlikte preslenerek kolza yağı elde edilmektedir. Elde edilen ham yağ daha düşük viskoziteli ve daha kararlı ürünler elde etmek için bir katalizör üzerinde metanol ve etanolle esterizasyona maruz bırakılmaktadır ve yan ürün olarak gliserin elde edilmektedir. Elde edilen ester tamamıyla dizele yakın bir enerji değerine sahiptir ve biyodizel, yenilenebilir taşıt yakıtı olarak gittikçe artan bir öneme sahiptir (Bridgwater, 2006).

#### **1.4.2.3. Anaerobik Sindirim**

Anaerobik sindirim oksijensiz ortamda organik materyallerin metan ve CO<sub>2</sub>'ye mikrobiyal dönüşümüdür. Elde edilen gaz ürün genel olarak % 60 civarında metan içermektedir. Anaerobik sindirim kurutmaya gerek duyulmaksızın yüksek nem içerikli biyokütle örneklerine kolayca uygulanabilmektedir. Biyogaz içerisindeki CO<sub>2</sub> ve diğer bileşenler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen metan gazı küçük ölçekli prosesler için ısı

sağlayabilmekte, motor ve türbün içerisinde güç üretimi için yakıt pillerinde ve taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilinmektedir. Gaz ıslak olduğu ve asit bileşenleri ihtiva ettiği için kullanılmadan önce gazın kurutulması bu asit bileşenlerinin uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Çünkü bu ıslaklık ve asit bileşenleri güç üretimi ve ısıl uygulamalarında problemlere neden olmaktadır (Bridgwater, 2006).

### **1.5. Piroliz Reaktör Şekilleri**

Hızlı piroliz prosesinin kalbi reaktördür. Reaktör piroliz sisteminin maliyetinin yaklaşık olarak % 15'ini karşılmasına rağmen yapılan çalışmaların çoğu reaktör geliştirmek için harcanmaktadır fakat son dönemlerde artık reaktör sistemlerinden ziyade sıvı kalitesini ve toplama sistemlerinin kalitesini artırmak için çalışmalar yapılmaktadır. Bir piroliz sisteminin kısımları reaktörün yanında biyokütlenin alınması, toplanması, kurutulması, öğütülmesi, ürün toplanması, depolanması ve oluşan ürünlerin kalitesinin artırılması gibi kısımları da içermektedir (Bridgwater, 2006; Klass, 1998).

#### **1.5.1 Bubbling Akışkan Yataklı Reaktör**

Genellikle akışkan yataklı olarak bilinen bubbling akışkan yataklı reaktör sistemi çok iyi bilinen bir teknolojidir. Bunun nedeni imalatı ve işletimi oldukça kolaydır, sıcaklık kolay bir şekilde kontrol altına alınabilir ve çok iyi bir ısı transferi sağlamaktadır. Kuru esaslı olarak düşünülen odun için kurulan akışkan yataklı pirolizörler oldukça iyi (yaklaşık olarak % 75) sıvı ürün verimi vermektedir. Bu tür reaktörlerde kullanılan biyokütleden elde edilen sıvı ürünleri daha iyi verimde elde edebilmek için parçacık büyüklüğünün yaklaşık olarak 2–3 mm civarında olması gerekmektedir. Katı ve buharların alıkonma zamanı sürükleyici gaz akış hızı ile kontrol edilmektedir (Bridgwater, 2006).

#### **1.5.2. Dolaşım Akışkan Yataklı ve Transport Yataklı Reaktör**

Bu tüp reaktör, akışkan yataklı reaktörle çok sayıda benzer yönleri sahiptir. En önemli farkı dolaşım akışkan yataklı reaktörde katı ürün alıkonma zamanı sıvı ve gaz ürünlerin alıkonma zamanlarına yakındır. Yüksek gaz akışı nedeniyle katı ürün sürekli

karışmakta ve bunun sonucu olarak ta sıvı ürüne karışan katı ürün miktarı fazla olmaktadır. Bu tür pirolizörlerin diğerlerinden farkı bu özelliğinden dolayı daha büyük parçacık boyutunda da kullanılabilmesidir. Sahip olduğu bu özellikten dolayı ise petrokimya ve petrol endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fakat büyük parçacıkların kullanımı ısı transferini azalttığı için bu tür reaktörler bu açıdan bir dezavantaja sahiptir. Isı, ikinci bir odun kömürü yakıcısında kumun ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Bu ikinci reaktör bubbling veya dolaşımli bir reaktör olabilir ve bu açıdan bakılınca bu proses ikili bir akışkan yataklı gazlaştırıcı olarak düşünülebilir. Piroliz sıcaklığının daha düşük olması ve odun kömürünün yakılması için ikinci bir reaktöre gereksinim duyulması bu pirolizörün diğer bir özelliğidir. Transport yataklı reaktör ise döner koni şeklinde bir reaktördür dolaşımli sirkülasyonda gaz taşınımında etkili iken bu reaktörde merkezkaç kuvveti etkilidir (Bridgwater, 2006).

### 1.5.3. Ablative Piroliz

Diğer hızlı piroliz türleriyle karşılaştırıldığı zaman ablative piroliz oldukça farklıdır. Diğer piroliz türlerinde ısı transferi daha önemli olduğu için parçacık büyüklüğü oldukça küçük seçilmekteydi. Halbuki ablative pirolizde reaksiyonun durumu kızartma tavası içerisindeki yağa benzediğinden erime hızı yağın bastırılmasıyla ve tava üzerinde yağın ileri geri hareket ettirilmesiyle önemli ölçüde artırılabilir. Ablative pirolizde, ısı sıcak reaktörden basınç altında tutulan oduna aktarılmaktadır, yani piroliz basınç altında gerçekleşmektedir. Odun mekanik olarak hareket ettirildiği için piroliz sırasında oluşan sıvı ürünler odun altında bir yağlayıcı olarak davranarak odunun hareketini kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda sıcak tavayla temas eden piroliz sıvısı hızlı bir şekilde buharlaşır ve buharlaşan bu buharlar diğer hızlı piroliz yöntemlerinde olduğu gibi yoğunlaştırulup toplanmaktadır. Reaksiyon hızı basınç, odunun besleme hızı, ısı değiştirici yüzeyi ve reaktör yüzey sıcaklığıyla önemli ölçüde değişmektedir.

Ablative pirolizin önemli özellikleri şunlardır;

- Sıcak reaktör içerisinde bulunan parçacıklar üzerindeki basınç merkezkaç kuvvetleri nedeniyle oluşmaktadır.
- Reaktör duvarı ile parçacıklar arasında yüksek bağıl hareket oluşur
- Reaktör duvar sıcaklığı 600°C'den daha düşüktür.

Reaksiyon hızı biyokütle içerisinde meydana gelen ısı transferine bağlı olmadığından pirolizde büyük parçacıklar kullanılmaktadır ve bu boyut için bir üst sınır belirlenmemiştir. İnert bir gaza gerek olmadığı için proses daha küçüktür ve maliyetide daha düşüktür. Buna rağmen prosesin yüzey alanı kontrollüdür ve bu nedenle boyutlandırılması oldukça önemlidir ve dolayısıyla maliyetlerde buna bağlıdır. Ayrıca bu sistemde reaktör mekanik olarak hareket ettirilmektedir (Bridgwater, 2006).

#### **1.5.4. Entrained Piroliz**

Bu tür hızlı piroliz tekniği oldukça basit bir tekniktir, fakat gaz ve katı parçacıklar arasındaki zayıf ısı transferi nedeniyle tekniğin basitliği kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Bu nedenle yeterli ısı transferini sağlamak için yüksek gaz akış hızı gerekmektedir. Bunu başarabilmek için reaktör boyutunun daha büyük olması gerekir. Diğer taraftan reaktör boyutunun büyük olması ise buhar basıncının daha düşük olması nedeniyle sıvı toplanmasını güçleştirmektedir. Sıvı ürün verimi genellikle akışkan yataklı ve dolaşımli akışkan yataklı sistemlerden elde edilenden daha azdır (Bridgwater, 2006).

#### **1.6. Piroliz Sıvısı (Biyoyakıt)**

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun destilatı, pirolignoz asidi, sıvı odun, katran ve pirolitik katran gibi değişik isimlerle adlandırılmaktadır. Biyoyakıt piroliz sırasında termodinamik dengeye sahip bir ürün değildir fakat piroliz buharlarının kısa alıkonma zamanı nedeni ile hızlı bir şekilde dallanmasıyla ve soğutulması ile kararlı bir yapıya sahip olabilmektedir. Bu depolanma sıcaklığında termodinamik dengede olmayan bir yoğunlaşma ürünüdür. Biyoyakıtın depolanması süresince termokimyasal dengeye ulaşmak için yapısı değişebilmektedir (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Qi vd., 2007).

Ham piroliz sıvısı veya biyoyakıt koyu kahve renkte ve elementel bileşimi hemen hemen biyokütlenin bileşimine yakındır. Hem orijinal nemden gelen hem de ürünlerden açığa çıkan suyu ihtiva eden oksijenlenmiş hidrokarbonları içeren oldukça karmaşık bir

karışımdır. Ayrıca biyoyakıtın içerisinde katı odun kömürü de bulunabilmektedir (Bridgwater, 2006).

Sıcaklıktaki hızlı artışla selüloz, hemiselüloz ve lignin ayrılırlar ve hızlı bir şekilde doğal olarak depolimerize olarak piroliz sıvısını oluştururlar. Hızlı soğutma ile lignin, hemiselüloz ve selülozun piroliz ürünleri oluşmaktadır. Biyoyakıt hızlı soğutulması ile çok sayıda reaksiyonun gerçekleşmesi ve ara ürünlerin oluşması engellenmiş olur. Eğer yüksek sıcaklıklarda alıkonma zamanı artırılsa, biyoyakıt çok sayıda reaktif türleri ihtiva eder. Biyoyakıt yapısında guaiacol, catecol, syringol, vanilin, furankarboksialdehit, isoeugenol, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitleri içeren kimyasal olarak karmaşık bir karışımdır. Ayrıca hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik aistleri ve fenolikleri içermektedir. Bio-oil içerisindeki oligomerik türlerin çoğunluğu ligninden türetilirken az miktarı ise selülozdan üretilmektedir. Hızlı pirolizde biyokütle içerisindeki serbest su hızlı bir şekilde buharlaşır ve daha sonra biyokütle parçacıkları ile etkileşerek ısı transferine yardımcı olmaktadır. Tablo 8, odunun pirolizi sonucunda elde edilen biyoyakıtın tipiksel özelliklerini ve karakteristiklerini vermektedir. Biyoyakıt çok sayıda özellik ve karakteristiklere sahiptir. Biyokütleye herhangi bir uygulama yapmadan önce bu özelliklerin sağlanması gerekmektedir.

Hızlı piroliz sıvısının yaklaşık olarak % 25'i sudan oluşmaktadır ve bu su kolayca piroliz sıvısından ayrılamamaktadır. Bu sıvının ısı değeri oldukça yüksektir yaklaşık olarak 16–17 MJ/kg'dır. Piroliz sıvısı içerisinde çok sayıda oksijenlenmiş türler ihtiva ettiği için kullanımı sırasında bazı zorluklar teşkil etmektedir. Biyokütleden elde edilen piroliz sıvısı herhangi bir hidrokarbon yakıtla karışmamaktadır. Tablo 9 odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristiklerini vermektedir. (Bridgwater, 2006).



Tablo 8. Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri (Bridgwater, 2006).

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sıvı yakıt</li> <li>• Kazan, makine ve türbinler gibi çoğu uygulama için geleneksel yakıtlarla kolayca yer değiştirebilir</li> <li>• Ağırlıkça %25 su ihtiva eden piroliz sıvısının ısı değeri yaklaşık olarak 17 MJ/kg dır ve bu değer fuel oil/dizelin yaklaşık olarak %40'ına eşittir.</li> <li>• Hidrokarbon yakıtlarıyla karışmamaktadır.</li> <li>• Fosil yakıtlar kadar kararlı bir yapıya sahip değildir.</li> <li>• Her bir uygulama için ayrı ayrı kalitesinin artırılması gerekmektedir.</li> </ul>
---

Tablo 9. Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri (Bridgwater, 2006).

Özellikleri	Karakteristiklikleri
Görünüş	Hızlı piroliz türüne ve başlangıç biyokütle türüne bağlı olarak siyah veya koyu kırmızı kahverengiden koyu yeşile kadar değişebilen renklerde
Nem içeriği	Üretim ve depolanmasına bağlı olarak ağırlıkça %15'den ağırlıkça %50 'lere kadar uzanan bir üst limite kadar nem içeriğine sahip olabilir.
Yoğunluk	Bio-oilin yoğunluğu yaklaşık olarak 1,2 kg/l'dir. Hâlbuki fuel oilin yoğunluğu yaklaşık olarak 0.85 kg/l dir.
Viskozitesi	Biyokütle besleme türüne bağlı olarak 40 °C'deki viskozite ölçümleri sonucunda bio-oilin viskozitesinin 25 eSt'den 1000 eSt'ye değiştiği gözlenmiştir.
Destilasyonu	100 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda buhar fazının yoğunlaştırulmasından sonra tekrar tamamen yoğunlaştırulamaz, sıvı ürünün ağırlıkça yaklaşık %50'si katı ürüne dönüşür.
Piroliz sıvısı	Alışılmamış bir şekilde zamanla değişen özellikler göstermektedir, örneğin zamanla viskozitesi artar, uçuculuğu azalır gibi.

Piroliz sıvısını % 99,7'si karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan bileşiklerin kompleks karışımlarından oluşur, bu bileşikler; asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, guaikoller, syringoller, furanlar, lignin türevi fenoller ve çoklu fonksiyonel gruplara sahip ekstrakte edilebilen terpenleri içermektedir (Mohan vd., 2007).

Wang ve arkadaşları (2004) *F. Manstrütuca*'nın pirolizi sonucunda elde edilen piroliz sıvısının yapısını GS-MS gaz-kütle kromatografisi tekniğini kullanarak analiz ettiler. Furfural, dimetil fenol, 2-metoksi 4-metil fenol, eugenol, cedrol ve furanon gibi piroliz sıvısının temel bileşenlerini ihtiva ettiğini ve hemen hemen tüm bio-oillerde bu bileşenler mevcut bulunmaktadır. Yapıları aydınlanan bileşiklerin çoğu aldehit ve keton grupları ile yüksek oksijen içerikli grupların çoğunu ihtiva eden fenollerden oluşmaktadır.

Luo ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan *P. indicus*'ın pirolizinden elde edilen bio-oilin yapılan GS-MS analizleri sonucunda esas olarak levoglukosan, furfural, fenol, (metil, metoksi ve propenil gruplarını ihtiva eden) aldehitler, (metil ve hidroksil gruplarını ihtiva eden benzaldehitleri içeren) ve vanilin ihtiva ettiği belirlenmiştir.

Adam ve arkadaşları (2005) ladin odununa uyguladıkları piroliz işlemi sonucunda *P. indikus*'un pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içeriğine benzer bir içerik belirlemişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2001) Piroliz sonucunda elde ettikleri sıvı ürünü alüminyum bir kolonda sıvı ekstraksiyonunu ve sıvı kromatografisini kullanarak alifatik, aromatik, polar ve uçucu olmayan fraksiyonlar olmak üzere 4 fraksiyona ayırmışlardır. Yapı aydınlatılması sonucunda su fazında yüksek oranda asetik asit ve hidroksi aseton, yağ fazında ise daha çok polar bileşenler ve daha az alifatik ve aromatik hidrokarbonları ihtiva ettiği görülmüştür.

Sonuç olarak piroliz sıvısı oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Esterler, eterler, aldehitler, ketonlar, fenoller, karboksilli asitler ve alkoller gibi oksijen ihtiva eden tüm organik maddeleri ihtiva eden oldukça yüksek oksijen içeriğine sahip karmaşık bir karışımdır (Bridgwater, 2006).

### **1.7. Biyoyakıtın Bileşimi ve Termokimyasal Özellikleri**

Piroliz sıvısı selüloz, hemiselüloz ve ligninin depolimerizasyonu ve parçalanmasından oluşan farklı büyüklükteki molekülleri içeren çok bileşenli bir karışımdır. Biyoyakıtın ve petrolden türetilen fuel-oilin kimyasal bileşimleri farklıdır ve bu fark Tablo 10'da verilmiştir (Czernik and Bridgwater, 2004; Goyal vd., 2008).

Tablo 10. Biyoyakıt ve ağır fuel-oilin fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Czernik and Bridgwater, 2004).

Fiziksel özellik	Biyoyakıt	Ağır fuel-oil
Nem içeriği (%)	15–30	0,1
pH	2,5	-
Spesifik yoğunluk	1,20	0,94
Elementel analiz (%)		
C	54–58	85
H	5,5–7	11
O	35–40	1
N	0–0,2	0,3
Kül	0–0,2	0,1
Ürünün üst ısıl değeri (HHV) ( MJ/kg)	16–19	40
Vizkozitesi (50 °C) ( cp)	40–100	180
Katı atık (% ağırlıkca)	0,2–1	1
Vakum destilasyon atığı	Max. %50	1

### 1.7.1. Su

Başlangıçta kullanılan biyokütlenin sahip olduğu orijinal nem, piroliz işlemi süresince oluşan dehidratasyon ve biyoyakıtın depolanmasından oluşan su nedeniyle biyoyakıtın nem içeriği % 15–30 arasında değişmektedir. Suyun varlığında piroliz sıvısının ısıl değeri ve alev sıcaklığı düşmektedir, fakat diğer yandan ise piroliz sıvısının makinelerde kullanılması için önemli bir özellik olan akışkanlık veya düşük viskozite ise suyla sağlanmaktadır, yani su piroliz sıvısının akışkanlığını artırırken viskozitesini düşürmektedir. Piroliz sıvısı ilave az miktarda suyu bünyesinde tutabilir fakat bu üst sınırı barındırdığı su miktarı geçtikten sonra faz ayrımı gerçekleşmektedir (Qi vd., 2007; Bridgwater, 2006; Klass, 1998).

### 1.7.2. Oksijen

Biyoyakıtın içerisindeki oksijen içeriği biyokütlenin kaynağına ve uygulanan piroliz işleminin özelliklerine (sıcaklık, alıkonma zamanı ve ısıtma hızı gibi) bağlı olarak genellikle % 35–40 arasında değişmektedir. Piroliz sıvısı içerisinde ki oksijenin varlığı hidrokarbon yakıtları ve biyoyakıt arasındaki farkın önemli nedenlerinden biridir. Yüksek oksijen içeriği geleneksel yakıtlarla karşılaştırıldığı zaman piroliz sıvısının daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmasına neden olmaktadır ve enerji değeri geleneksel

yakıtlarının % 50 sine yakın bir değere sahiptir. Ayrıca piroliz sıvısındaki yüksek oksijen içeriği nedeni ile hidrokarbon yakıtlarla karışmamaktadır. Ayrıca piroliz sıvısının sahip olduğu yüksek asitlik nedeniyle tamamıyla kararsız bir yapıya sahiptir. Biyoyakıtın karmaşık bileşimi nedeniyle geniş bir kaynama noktası sıcaklık aralığına sahiptir. Destilasyon süresince yavaş ısıtma bazı reaktif bileşenlerin polimerleşmesine neden olmaktadır. Piroliz sıvısı 100 °C'nin altında kaynamaya başlarken 250-280 °C sıcaklıklarında ise sıvı ürün oluşumu tamamlanmaktadır ve piroliz sıvısının ağırlıkça % 35-50'si katılır (Qi vd., 2007; Klass, 1998).

### 1.7.3. Viskozite

Kullanılan biyokütle ve uygulanan prosese bağlı olarak piroliz sıvısının viskozitesi geniş bir aralıkta değişmektedir. *Pterocarpus indicus* ve *Fraxinus mandshurica*'nın pirolizi sonucunda elde edilen sıvıların kinetik viskoziteleri sırasıyla 70-350 mPa.s ve 10-70 mPa.s iken, yüksek su içeriği nedeniyle pirinç saplarından elde edilen piroliz sıvısının viskozitesi 5-10 mPa.s civarında değişmektedir. Piroliz sıvısına ilave edilen % 10 metanol ile 4 aylık bir periyot süresince 20 °C sıcaklıkta depolanması ile viskozitesini 20 cP'dan 22 cP'a değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuçların ekstapolasyonu sonucunda piroliz sıvısının aynı şartlarda 12 ay boyunca depolanması sonucunda viskozitesinin ancak 30 cP civarında olması beklenmesidir (Qi vd., 2007; Bridgwater, 2006; Czernik ve Bridgwater, 2003).

### 1.7.4. Asitlik

Biyoyakıt asedik asit ve formik asit gibi önemli miktarda karboksilli asit ihtiva etmektedir ve bu ihtiva ettiği asitler nedeniyle piroliz sıvısının pH değeri 2-3 civarlarındadır. Sert odundan elde edilen piroliz sıvısının pH değeri 2,8'iken çamdan elde edilen piroliz sıvısının pH'sı ise 2,6 dır. Piroliz sıvısının sahip olduğu bu yüksek pH değeri nedeniyle oldukça korrosif bir yapıya sahiptir. Bu nedenle piroliz sıvısının depolandığı kapların dikkatli seçilmeleri gerekmektedir. Piroliz sıvısının taşıt yakıtı olarak kullanılmadan önce mutlaka iyileştirilmesi gerekmektedir (Qi vd., 2007).

### 1.7.5. Isıl Değer

Piroliz sıvısının özellikleri kullanılan biyokütle, reaksiyonun gerçekleştiği prosese, reaksiyon şartlarına ve toplanma verimi gibi faktörlere bağlıdır. Genellikle yağlı bitkilerden elde edilen piroliz sıvısı, buğday, odun ve tarımsal atıklardan elde edilen piroliz sıvısından daha yüksek ısı değerine sahiptir. Beis ve arkadaşlarının yalancı safran tohumlarının pirolizi üzerine yaptıkları deneylerde bu biyokütle örneğinden elde ettikleri sıvı ürünün ısı değerini 41,0 MJ/kg ve maksimum sıvı ürün verimini ise % 44 olarak buldular (Beis vd., 2002). Halbuki ham madde olarak odun ve tarımsal atıklar kullanıldığı durumlarda ise sıvı ürün verimi % 70-80'lere çıkmasına rağmen ısı değeri 20 MJ/kg'ı geçmemektedir (Klass, 1998; Bridgwater, 2006; Goyal vd., 2008; Mohan vd., 2006).

### 1.7.6. Kül

Piroliz sıvısı içerisindeki kül oranı ağırlıkça % 0,1'den fazla ise içerisindeki kül varlığı kullanıldığı makine, valfler ve fırın içerisinde korozyon ve sürtünme problemlerine neden olmaktadır. Kül içerisinde bulunan alkali metaller problemlidir. Sodyum, potasyum ve vanadyum yüksek sıcaklıklarda korozyon ve kötüleşmeye neden olmaktadır (Qi vd., 2007).

## 1.8. Biyoyakıtın Kalitesinin Artırılması

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün petrol türevi yakıtların yerini alabilmesi için sahip olduğu yüksek viskozite, ısı kararlılığı, korozyon gibi kalite düşürücü özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Yine piroliz sıvısını yakıt olarak kullanılmadan önce sahip olduğu yüksek oksijen içeriğinin azaltılması gerekmektedir. Bunun için piroliz sıvısına aşağıdaki iyileştirme yöntemleri uygulanabilir;

### 1.8.1. Hidrodeoksijenasyon

Hidrodeoksijenasyon, hidrojen veya CO ile sağlanan basınç altında Co-Mo, Ni-Mo oksit veya  $Al_2O_3$  katalizörleriyle hidrojen sağlayan çözümler içerisinde gerçekleşir.

Oksijen H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> olarak ortamdan uzaklaşır ve piroliz sıvısının enerji yoğunluğu yükselir. İki kademeli bir reaktör içerisinde okalüptusun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere hidrdeoksijenasyon işlemi uygulanmıştır. İlk adımda katalizörsüz hidro-kraking işlemi gerçekleştirildi. İkinci aşamada ise düşük sıcaklıkta katalizörlü hidrdeoksijenasyon işlemi gerçekleştirildi, her iki aşamada da basınçlar aynı tutuldu. Analizler göstermiştir ki katalizörün aktivasyonunu kaybetmesi karbon birikmesinden değil, uçucu bileşenler zeolit katalizörü içindeki aktive edilmiş bölgeleri bloklamasıyla oluşmaktadır. Hidro- prosesde daha fazla su üretilmektedir (Qi vd., 2007).

Zhang ve arkadaşları (2005) piroliz işlemi sonucunda su ve piroliz sıvısından oluşan %70 oranında bir karışım elde ettiler ve Co-Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünü kullanarak bu karışıma hidrdeoksijenasyon işlemi uyguladılar. Reaksiyon 2MPa soğuk hidrojen basıncı altında ve 360 °C optimum sıcaklıkta bir hidrojen çözücüsü olan tetralinle doldurulmuş bir otoklav içerisinde gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda oksijen içeriği % 41,8'den % 3'e düşürülmüştür.

Elloit ve Neuenschwander sürekli beslemeli sabit yataklı bir reaktör içerisinde elde edilen piroliz sıvısının hidro katalitik reaksiyonlarını incelemiştir. Yukarı akımlı ile karşılaştırıldığı zaman aşağı akımlı konfigürasyonda daha yüksek dönüşüm elde etmişlerdir. NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile elde edilen dönüşüm CoMo ile karşılaştırıldığı zaman iki kat artmaktadır (Qi vd., 2007).

Senol ve arkadaşları (2005) Akışkan bir reaktör içerisinde NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerisinde karboksilik gruplar içerisindeki oksijeni elimine etmişlerdir. Burada alifatik metil esterler üç yolla hidrokarbonları oluşturmuştur. İlki alkollerin dehidratasyonu yoluyla hidrokarbonları oluşturması, ikicisi yeniden esterifikasyonu bir alkol ve bir karboksilik asit üretmek ve üçüncü aşamada ise oluşan karboksilik asit ya direkt olarak yada bir alkol oluşmasıyla birlikte hidrokarbonlara dönüşmesi.

Görüldüğü gibi hidrdeoksijenasyon prosesi karışık ekipmanlar, iyi gelişmiş teknikler ve yüksek maliyet gerektirmektedir, ayrıca katalizörlerin aktivasyonunu kaybetmesiyle ve reaktörün tıkanması nedeniyle ara sıra durmaktadır.

### 1.8.2. Katalizör Muamelesi

Oksijen ihtiva eden piroliz sıvısı katalitik olarak oksijenin CO<sub>2</sub>, CO ve H<sub>2</sub>O olarak ortamdan uzaklaştırılmasıyla hidrokarbonlara ayrıştırılabilir. Hidrokarbonlara ayrıştırılabilir.

Adam ve arkadaşları (2005) piroliz sıvısını iyileştirmek için gözenekleri büyütülmüş Al-MCM-41, Cu/Al-MCM-41 ve Al-MCM-41 katalizörlerini kullanmışlardır. Katalizör tabakası arasından geçen piroliz buharlarının nihai bileşiminin değiştiğini belirlemişlerdir. Her bir katalizörün kullanılmasıyla levoglukosan tamamen elemine edilmiştir. Katalizörler asetik asit, furfural ve furan verimini artırmaktayken büyük molekül ağırlıklı fenollerin ise miktarını azaltmaktadır. Gözenek boyutunun büyümesi ve katalizörlerin büyümesi aynı zamanda asetik asit ve su verimini azaltmaktadır.

Adjave ve Bakhski (1995) piroliz sıvısını iyileştirmek için farklı katalizörlerin katalitik performanslarını incelemişlerdir. Çalıştıkları 5 katalizör içerisinde HZSM-5 katalizörünün tüm hidrokarbonları ve aromatik hidrokarbonları ihtiva eden organik fraksiyonunun üretimi için en etkili katalizör olduğunu belirlediler. Piroliz sıvısında oluşan bu değişimin sebebini termokatalitik etkiden kaynaklan ısı etkinin bir sonucu olduğu sonucuna vardılar. Isıl etki piroliz sıvısının daha hafif organiklere ve ağır organiklere ayrıca bio-oil polimerleşerek odun kömürüne dönüşmektedir. Termokatalitik etki kok, tar, gaz, su ve istenilen organik desdilat fraksiyonunu üretmektedir.

Guo ve arkadaşları (2003) detaylı bir şekilde piroliz sıvısını iyileştirmek için kullanılacak katalizörler hakkında bir review yapmışlardır. Katalitik krakinkin baskın bir teknik olmasına rağmen küçük pişirilme eğilimi olan ve yüksek dönüşüm performansı bir katalizör belirlenmelidir.

Piroliz işlemi süresince elde edilen ürünlerin kalitelerini ve miktarlarını araştırmak için çok sayıda katalitik piroliz çalışmaları yapılmıştır (Pütün vd., 2006); Ateş vd., 2005; Ateş vd., 2005; Pütün vd., 2006; Ateş vd., 2006; Onay, 2007; Williams ve Nugranad, 2000; Nokkosmaki vd., 1998; Antonakou vd., 2006; Samolada vd., 2000; Yang vd., 2006; Garcia vd., 2001; Zhang vd., 2008).

### **1.8.3. Emulsifikasyon**

Piroliz sıvısı bu yöntem kullanılarak direkt olarak dizelle karıştırılarak transport yakıtı olarak kullanılması sağlanır. Piroliz sıvısı hidrokarbonlarla karışmamasına rağmen bir surfaktan yardımıyla emülsiyon oluşturabilmektedir (Qi vd., 2007).

#### **1.8.4. Buhar Reforming**

Hidrojen temiz bir enerji kaynağıdır ve kimya endüstrisi için çok önemli bir kimyasaldır. Bu nedenle bio-oil içerisindeki su fraksiyonunun yeniden oluşturulması üzerine ilgi gittikçe artmaktadır. Bio-oilin geliştirilmesi sonucu hidrojen gazı eldesi yaygın olarak akışkan yataklı ve sabit yataklı reaktörler kullanılarak çalışılmıştır. Doğal gaz ve naftanın geleneksel iyileştirilmesinde kullanılan sabit yatak lignin türevi bio-oil fraksiyonu için uygun değildir, çünkü ısıl olarak bozunma eğilimindedir ve katalizörün üst tabakasında karbon birikimi oluşur (Qi vd., 2007).

#### **1.9. Biyoyakıttan Elde Edilen Kimyasallar**

Bio-oilin içerisinde yüzlerce bileşik belirlenmiştir. Reçine endüstrisinde kullanılan fenoller, uçucu organik asitler, levoglukosan, hidroksi asetaldehit ve ilaç endüstrisinde, fiber sentezinde veya gübre endüstrisinde ve yiyecek endüstrisinde kullanım alanı bulan bazı ilave maddeler gibi bio-oilden ekstakte edilen çok sayıda madde vardır. Bio-oilden elde edilen özel kimyasalların ticari olarak elde edilebilmeleri için daha güvenilir düşük maliyetli ayırma ve rafine tekniklerinin geliştirilmeleri gerekmektedir (Bridgwater, 2006; Qi vd., 2007; Klass, 1998).

#### **1.10. Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Şartlar**

Piroliz termokimyasal bir işlem olduğu pirolizden elde edilen ürün verimleri; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu olmak üzere dört değişkene bağlıdır.

##### **1.10.1. Piroliz Sıcaklığının Etkisi**

Termokimyasal bir proses olması nedeniyle pirolizi etkileyen en önemli etkenlerden biri sıcaklıktır. Pirolizin kullanım amacına bağlı olarak sıcaklık istenilen değere ayarlanabilmektedir. Eğer piroliz işlemi sonucunda sıvı ürün hedefleniyorsa bu durumda sıcaklık 400–650 °C aralığında olmalıdır. Eğer bu sıcaklığın aşağısında piroliz sıcaklığı



ayarlanmışsa katı ürün ana ürün olarak elde edilir. Eğer bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar çıkılırsa bu kez piroliz prosesinin ana ürünü gaz ürünler olmaktadır. Piroliz sıcaklığının etkisini artırmak için reaktörün yapılmış olduğu malzemenin ısı transfer hızının yüksek olması gerekmektedir. Isı transfer hızının yüksek olması piroliz sıcaklığında biyokütle ısıtımın daha erken ve daha iyi bir şekilde ulaşmasını sağlamaktadır. Piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi için literatür de çok sayıda çalışma yapılmıştır. (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Czernik ve Bridgwater, 2003; Putun vd., 2001; Açıköz vd., 2004; Kockar vd., 2000; Gerçel ve Pütün, 2002; Pütün vd., 2005; Özbay vd., 2006; Uzun vd., 2006; Ioannidou vd., 2008; Demirbaş, 2004; Tsai vd., 2007; Becidan vd., 2007; Haykırı vd., 2006; Beis vd., 2002; Zhang vd., 2008).

### **1.10.2. Isıtma Hızının Etkisi**

Isıtma hızı piroliz için önemli etkenlerden biridir. Isıtma hızı piroliz işlemine maruz kalacak olan biyokütlenin sıcaklığının artırılma hızıdır. Bu ısıtma hızı ne kadar fazla olursa biyokütleden elde edilen sıvı ürün miktarı o kadar fazla olmaktadır (Ozbay vd., 2006; Mohan vd., 2006; Kockar vd., 2000; Demirbaş, 2004; Uzun vd., 2006; Tsai vd., 2007; Becidan vd., 2007; Strezov vd., 2008; Haykırı vd., 2006; Beis vd., 2002; Zhang vd., 2008).

### **1.10.3. Alıkonma Zamanının Etkisi**

Alıkonma zamanı piroliz sırasında oluşan buharların piroliz ortamında tutulma süreleridir. Bu süre ne kadar kısaltılırsa sıvı ürün verimi o oranda fazla olmaktadır. Piroliz buharlarının ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, gaz ürün oluşmasına neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Aynı zamanda koklaşmayı da engelleyerek katı ve gaz ürün veriminin azalmasını ve sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır. Alıkonma zamanı kullanılan pirolizin türüne bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Eğer piroliz işleminde hedeflenen ürün sıvı ürün ise hızlı, ultra ve flash piroliz türleri kullanılacaktır ve bu tür pirolizler de alıkonma zamanı 10 s'den daha düşük tutulmalıdır (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Lede vd., 2006; Shuangning vd., 2005; Tsai vd., 2007; Uzun vd., 2006; Gerçel ve Pütün, 2002).

#### 1.10.4. Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

Sürükleyici gaz akış hızı piroliz için önemli bir etkidir. Sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması piroliz buharlarının ortamdan daha hızlı bir şekilde ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermeden ortamdan uzaklaşmasını sağlar ve bunun sayesinde sıvı ürün verimi yüksek olur. Fakat sürükleyici gaz akış hızının iyi ayarlanması gerekmektedir, eğer sürükleyici gaz akış hızı çok yüksek olursa oluşan buharları hızlı bir şekilde soğutma sistemine gönderilir ve soğutma sisteminde bu buharların tutularak yoğunlaşması zorlaşacaktır. Piroliz işleminde genellikle sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır. Piroliz sıcaklığı üzerine sürükleyici gaz akış hızının belirlenmesi için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Putun vd., 2001; Putun vd., 2006; Koçkar vd., 2000; Pütün vd., 2001; Gerçel ve Pütün, 2002; Pütün vd., 2005; Gerçel, 2002; Açıkgöz vd., 2004; Tsai, 2007; Şensöz ve Angın, 2008).

#### 1.10.5. Parçacık Boyutunun Etkisi

Parçacık boyutunun düşük olması piroliz işlemi sırasında örnekle reaktör arasındaki ısı transferini artırdığı için piroliz de parçacık boyutu genellikle 2 mm'den daha düşük olarak seçilmektedir. Diğer taraftan 2 mm'den daha yüksek parçacık boyutu ısı transferini azalttığı için piroliz işleminde pek tercih edilmemektedir. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimi üzerine etkisini araştırmak için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Onay ve Kockar, 2003; Zhang vd., 2008; Beis vd., 2002; Açıkgöz, 2004; Uzun vd., 2006; Pütün vd., 2005; Pütün vd., 2004).

#### 1.11. Literatür Özetleri

Fagbemi ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada üç farklı biyokütle türünün (odun, hindistan cevizi kabuğu ve saman) pirolizinden elde edilen ürünlerin miktarları ve 400 °C ve 900 °C sıcaklık aralığında sıvı ürünlerin ısıl parçalanmaları için kinetik bir eşitlik önerilmiştir. Oluşturulan bu kinetik model sonucunda sıvı ürünlerin ısıl parçalanmaları için alıkonma zamanının 0 ila 4 sn aralığında olması gerektiği önerilmiştir .

Yapılan başka bir çalışmada ise akışkan yataklı bir reaktör içerisinde üç farklı tarımsal atığın (mısır koçanı, buğday sapı ve oreganum sapı) 500 °C sıcaklıkta pirolizi gerçekleştirildi. Odun kömürü, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları belirlendi. Üretilen piroliz sıvıları iki ayrı faza ayrıldı: sulu faz ve organik faz. Biokütle türüne bağlı olarak organik faz % 35 ile % 41 arasında değişirken sulu fazın sadece % 6 civarında kaldığı belirlendi. Karakterizasyon için organik faz suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki fraksiyona ayrıldı. Hem sulu faz hem de suda çözünebilir fraksiyon, gaz kromatografisi, kütle kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile yapıları aydınlatıldı. Gazlar ve odun kömürü karakterize edildi (Yanik vd., 2007).

Zhong ve Wei (2004) tarafından yapılan çalışmada dört farklı biyokütle sınıflandırma işlemi uygulandı. Bu amaç için 533,15 ile 633,15 K sıcaklıkları arasında biyokütle örnekleri bir otoklav içerisinde hem katalizörlü hem de katalizörsüz olarak sınıflandırma işlemi gerçekleştirildi. Katalizör olarak  $K_2CO_3$  kullanılmasıyla tüm biyokütle türlerinde, atık ürünlerin miktarlarının azaldığı tespit edildi.

Meng ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada akışkan yataklı bir reaktör içerisinde farklı katalizörlerle ağır yağların katalitik pirolizi gerçekleştirildi. Ürün verimi ve ürün dağılımı üzerine katalizörün, reaksiyon sıcaklığının, alıkonma zamanının ve katalizör- yağ oranının etkisi araştırıldı. Optimum şartlar 650–680 °C reaksiyon sıcaklığı, 2 – 4 sn arası alıkonma zamanı ve 13–17 katalizör –yağ oranı olduğu belirlendi.

Pütün ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan bir çalışmada pamuk çekirdeği küspesinin farklı piroliz şartlarında katalitik pirolizi gerçekleştirildi. İncelenen bu değişkenler piroliz sıcaklığı, zeolit içeriği ve sürükleyici gaz akış hızıdır. Deneyler izotermal olarak gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri olarak sıvı, gaz ve odun kömürü elde edilmiştir. Dört farklı piroliz sıcaklıklarında bu ürünlerin dağılımı ağırlıkça katalizör içeriklerine göre araştırıldı (ağırlıkça katalizör içeriği % 1, 5, 10 ve 20). Maksimum sıvı ürün verimi 500 °C sıcaklıkta 100 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızında ve ağırlıkça % 20 clinoptilolite katalizörü varlığında % 30,84 olarak elde edildi.

Yine Pütün ve çalışma arkadaşları (2001) tarafından yenilenebilir potansiyel yakıt kaynağı ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliğini araştırmak için üç farklı biyokütle örneği seçildi. Bunlar *Euphorbia rigida*, ayçiçeği ve fındikkabuğudur. Deneyler borusal bir reaktör içerisinde sabit yataklı piroliz işlemi uygulanarak gerçekleştirildi. Piroliz ürün verimleri ve sıvı ürünlerin kimyasal bileşimleri üzerine sürükleyici gaz akış hızı ( $N_2$ ) ve piroliz sıcaklığının etkisi incelendi. Maksimum sıvı ürün verimi 7 K/dak ısıtma

hızında ve 823 K piroliz sıcaklığında N<sub>2</sub> atmosferinde preslenmiş ayçekirdeği küspesinden elde edilmiştir (% 45,7).

Koçkar ve çalışma arkadaşları (2001) tarafından findıkkabuğu örneklerine sabit yataklı bir reaktör içerisinde yavaş ve hızlı piroliz uygulandı. Deneyler iki farklı piroliz reaktöründe gerçekleştirildi. Bunlardan ilki sabit yataklı hainze reaktörü ve diğeri ise sabit yataklı borusal reaktör. Çalışmada piroliz ürün verimleri ve kimyasal bileşim üzerine ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri araştırılmıştır. Heinze reaktöründe 7 °C/dak ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, parçacık boyutunun  $0,85 < D_p < 1,8$  mm ve sürükleyici gaz akış hızının 100 cm<sup>3</sup>/dak olduğu şartlarda piroliz sıvı ürün verimi % 22,5 ile maksimum olarak elde edildi. Sabit yataklı reaktörde ise 300 °C/dak ısıtma hızında sürükleyici gaz atmosferinde elde edilen maksimum sıvı verimi ise % 34 olmuştur. Fındık kabuğunun piroliz işlemlerinde elde edilen sıvı ürünlerin yenilenebilir yakıt ve kimyasal madde eldesinde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Lede ve arkadaşları (2007) tarafından biyokütle üzerine bir çalışma yapıldı. Bu çalışmada gerçekleştirilen piroliz deneyleri duvardan ısıtılan bir siklon reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Maksimum sıvı ürün verimini elde etmek için piroliz sıcaklığı 900 K ve 983 K olarak seçildi. Bu şartlarda elde edilen ürünler sırasıyla sıvı ürün için % 74, gaz ürün için % 16 ve katı ürün için ise % 10 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünler soğutucu kaplarda toplandı.

Ioannidou ve çalışma arkadaşları (2009) mısır saplarının pirolizini incelemişlerdir. Bu çalışmada mısır sapları ve mısır koçanının termogravimetrik analizleri, TGA verilmiştir. Her iki biyokütle örneği için iki farklı reaktör tasarımı kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Bunlardan ilki örnek yakalayan bir reaktör içerisinde hızlı piroliz ve ikincisi ise, sabit yataklı bir reaktör içerisindeki yavaş ve katalitik pirolizdir. Deneyler atmosfer basıncında üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Düşük sıcaklık (360–380 °C), orta sıcaklık (500–600 °C) ve yüksek sıcaklık (600–700 °C). Mısır saplarının yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma ile enerji üretimi için uygun bir hammadde olduğunu belirlemişlerdir, çünkü elde edilen piroliz gazı 13–15 MJ/m<sup>3</sup> gibi orta düşük ısıl değere(LHV) sahiptir. Mısır koçanları ise yüksek düşük ısıl değere (24- 26 MJ/m<sup>3</sup>) sahip olduğu tespit edilmiştir.

Gerçel ve Pütün (2002) ayçiçeği küspesi için piroliz deneyleri gerçekleştirdiler. Preslenmiş ayçiçeği küspelerine uygulanan piroliz deneyleri sabit yataklı borusal bir

reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri ve kimyasal bileşimleri üzerine azot akış hızı ve piroliz sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimi 5 °C /saniye ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 50 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında ağırlıkça % 52,85 olarak elde edilmiştir. Yapılan kimyasal karakterizasyon deneyleri bu biyokütle örneğinden elde edilen sıvı ürünün yakıt ve kimyasal madde üretiminde bir hammadde olarak kullanılmasının faydalı olacağı kanısına varılmıştır.

Bu çalışmada pirinç saplarının pirolizi üzerine 5 °C /dak ısıtma hızındaki ürün verimleri ve bio-oil bileşimi üzerine piroliz şartlarının etkisi araştırılmıştır. Deney parametreleri olarak piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve buhar hızı seçilmiştir. 623, 723, 823 ve 923 K piroliz sıcaklıkları arasında en yüksek verimi 823 K piroliz sıcaklığında % 27,66 olarak elde edilmiştir. Altı farklı parçacık büyüklükleri denendi ve bunlardan  $0,425 < D_p < 0,85$  mm parçacık boyutunda maksimum sıvı ürün verimi %27,77 olarak belirlendi. Sürükleyici gaz olarak kullanılan azot gazı akış hızları 50, 100, 200 ve 400 mL/ dak olarak seçildi ve en iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği akış hızı 200 mL/dak olarak belirlendi. Buhar hızının 2,7 cm/sn olduğu durumda maksimum sıvı ürün verimi % 35,86 olarak belirlendi. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC/MS, H-NMR ve FT-IR yöntemleri kullanılarak karakterize edildi (Pütün vd., 2004).

Yamaguchi ve arkadaşları (2006) selüloz için piroliz deneyleri yaptılar. Selüloza uygulanan piroliz deneyleri sürekli akışlı diferansiyel bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Bu tür reaktörde katı ürün ve gaz ürünler reaksiyon zamanına göre fraksiyonlara ayrılabilir. 673 K'de selülozun pirolizinde hem sıvılar için hem de hafif molekül ağırlıklı gazlar için benzer davranışlar tespit edilmiştir.

Ateş ve çalışma arkadaşları (2005) piroliz üzerine bir çalışma yapmışlardır. *Euphorbia rigida* düşük yağ içerikli koloidal bir bitki olduğu için daha önceki sabit yataklı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha düşük sıvı ürün verimi verdiği gözlenmiştir. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde sıvı verimini artırmak için iki farklı ticari katalizör kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Katalizörler Criterion-534 ve aktive edilmiş alimünadır. Piroliz deneyleri 7 °C/dak ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında ve 0,55 mm parçacık büyüklüğünde gerçekleştirildi. Deneylerde farklı katalizör yüzdeleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin verimleri araştırıldı. Sıvı ürün verimi nötral zeolite kullanıldığı zaman % 27,5, Criterion-534 kullanıldığı zaman % 31'e ve aktive edilmiş alimüna kullanıldığı zaman % 28,1'e ulaştığı gözlemlenmiştir. Hâlbuki katalizör kullanılmadığı zaman bu sıvı ürün yüzdesinin yalnızca % 21,6'da kaldığı tespit

edilmiştir. Piroliz sıvıları, spektroskopik ve kromatoğrafik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Pütün ve arkadaşları (2005) biyokütle örnekleri için piroliz deneyleri yaptılar. Bu çalışmada, pamuk saplarının pirolizi ve bu pirolizden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin yapılarını ve miktarlarını belirlediler. 400–700 °C piroliz sıcaklıklarında, 0,25 mm'den 1,8 mm'ye kadar değişen parçacık büyüklüklerinde ve 50'den 400 cm<sup>3</sup>/dak akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Tüm deneyler 7 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirildi. Partikül büyüklüğü ve azot akış hızı önemli ölçüde piroliz verimlerini etkilediğini tespit etmişlerdir. Sıvı ürünler ve pentanda çözünebilen kısım elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ile analiz edildi ve pentan alt fraksiyonları gaz kromatoğrafisi ile analiz edildi. Odun kömüründe sıcaklığın artmasıyla H/C ve O/C oranlarının azaldığı gözlemlendi. FT-IR sonuçları yüksek sıcaklıklarda hidroksil ve karbonil fonksiyonel gruplarının kaybolduğunu göstermişlerdir.

Ateş ve çalışma arkadaşları (2005) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, su buharı atmosferinde çok yıllık çalı olan *Euphorbia rigida*'nın Co-Mo ticari katalizörü ( Criterion–534) kullanılarak katalitik pirolizi gerçekleştirildi. Isıtma hızının 7 °C/dak olduğu sabit yataklı Hainze reaktörü içerisinde 550 °C piroliz sıcaklığında ve 0,55 mm parçacık boyutunda piroliz deneyleri yapılmıştır. Katalizörler hammaddeyle değişik yüzdelerde karıştırıldı. Deneylerde su buharı atmosferi altında katalizörsüz ve %5, 10, 20 ve 25 katalizör oranları kullanıldı. Sonuç olarak katalizörün fazlasının sıvı ürün verimini artırmadığı ve maksimum sıvı ürün verimine % 20 katalizör kullanıldığı zaman ulaşıldığı tespit edildi. Piroliz sıvıları IR ve H-NMR spektroskopisi kullanılarak araştırıldı ve sıvı ürünler kolon kromatoğrafisi kullanılarak fraksiyonlara ayrıldı. Sonuçta E. rigida'nın katalizörlü pirolizinde petrole eşdeğer sıvı ürün eldesinde kullanılabilineceğini belirlemişlerdir.

Pütün ve çalışma arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, ısıtma hızının 7 °C/dak olduğu sabit yataklı reaktör içerisinde piroliz sıcaklığının, sürükleyici gaz akış hızının, buhar hızının ürün verimleri ve sıvı ürün bileşimi üzerine etkisini belirlemek için farklı piroliz şartlarında zeytin atıklarının pirolizi gerçekleştirildi. 400–700 °C piroliz sıcaklıklarında çalışıldı ve maksimum sıvı ürün verimine 500 °C sıcaklıkta ulaşıldı. Sıvı ürün veriminin azot ve buhar atmosferi altında önemli oranda arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz, FT-IR ve H-NMR yöntemleri yardımıyla yapıları ve bileşimleri belirlendi. Gaz kromatoğrafisi n-pentan fraksiyonuna uygulanmıştır. Deney

sonuçları sonucunda eğer piroliz şartları doğru seçilirse elde edilen sıvı ürün, petrole benzer özellikler taşıdığı tespit edildi.

Pütün ve çalışma arkadaşları (2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada pamuk çiğidi küspesinin buhar atmosferi altında piroliz ürünleri incelenmiş ve piroliz ürünleri üzerine buhar ve zeolit katalizörünün etkisi araştırılmıştır. Zeolit katalizörü varlığında (ağırlıkça % 20) farklı buhar hızlarında buharın etkisi araştırılmıştır. Optimum şartlarda elde edilen piroliz sıvı ürünleri kolon kromatografisi yöntemiyle fraksiyonlaşmıştır. Hem bu sıvı ürünlere hem de alt fraksiyonlarına elementel analiz uygulanmış ve elde edilen H/C oranları petrol ürünleriyle karşılaştırıldı. Sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonları gaz kromatografisiyle analiz edildi.

Ateş ve arkadaşları (2006) yaptıkları deneysel çalışmada sabit yataklı bir reaktör içerisinde DHC-32 ve HC-K 1,3Q isimli iki adet ticari katalizörle *Euphorbia rigida* ve susam bitki saplarının pirolizi incelendi. Piroliz ürün verimleri üzerine farklı katalizör etkileri ve oranları (ağırlıkça % 5, 10 ve 20) ile piroliz sıcaklığının (500 ve 750 °C) etkileri araştırılmıştır. Katalizörsüz yapılan piroliz deneylerinde sıcaklık 750 °C' ye ulaştığı zaman piroliz sıvı ürünlerinin azaldığını ve gaz ürünlerin arttığı tespit edilmiştir.

Özbay ve arkadaşları (2006) pamuk çiğili küspesi üzerine yapılan sabit yataklı hızlı piroliz deneylerinde sıvı ürünün piroliz verimleri ve kimyasal bileşimi üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi belirlenmiştir. Sıvı ürünler ve pentanda çözünen alt fraksiyon elementel analiz, FT-IR, H-NMR ve pentan alt fraksiyonu gaz kromatografisi ile analiz edildi. Maksimum sıvı ürün verimi 500 °C piroliz sıcaklığında, 700 °C /dak ısıtma hızında ve 100 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında % 34,8 olarak belirlenmiştir.

Uzun ve arkadaşları (2006) soya küspesi için piroliz deneyleri yaptılar. Bu çalışmada, soya küspesinden elde edilen piroliz ürünleri üzerine önemli parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Deneyler farklı piroliz sıcaklıklarına, azot akış hızlarında ve partikül büyüklüklerin de gerçekleştirilmiştir.

Uzun ve arkadaşları (2007) yaptıkları bu çalışmada biyokütlenin ısıl bozunmasını incelemişlerdir. Sabit ısıtma hızında (300 °C /dak) farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 550 ve 700 °C) biyokütlenin termal bozunmasında elde edilen ürünlerin analizleri yapılmıştır. Sıvı ürünün kalorifik değeri hesaplandı ve hammaddeninkiyle karşılaştırıldı. Değişik piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünler asfaltanlar uzaklaştırıldıktan sonra

kolon kromatografisine maruz bırakılmıştır. Elde edilen bio-oil alifatik, aromatik ve polar alt gruplara ayrılmıştır. Odun kömürünün analizleri yapıldı, H/C ve O/C oranları incelendi.

Gerçel (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, ayçiçeğine uygulanan piroliz deneyleri sabit yataklı borusal bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. piroliz ürünleri ve kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığının ve azot gazı akış hızının etkisi incelenmiştir. Isıtma hızının saniyede 5 °C olduğu piroliz düzeneğinde % 52,10 ile 550 °C piroliz sıcaklığında ve azot akış hızının 50 mL/dak olduğu şartlarda maksimum sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Kimyasal karakterizasyon deneyleri sonucunda kullanılan biyokütle örneğinden elde edilen sıvı ürünlerin değerli bir enerji kaynağı ve kimyasal madde eldesi için hammadde olarak kullanılabilineceği tespit edilmiştir.

Williams ve Nugranad (2000) biyokütlenin pirolizi için deneysel bir çalışma yaptılar. Bu çalışmada pirincin dış kabuğuna uygulanan piroliz işlemi, akışkan yataklı bir reaktör içerisinde ki 400–450–500–550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. 400–450–500–550 ve 600 °C sıcaklıklarda Zeolit-ZSM–5 katalizörü ile birlikte piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin verimini artırmak için katalitik piroliz işlemi gerçekleştirildi. Piroliz sıvı ürünleri bir dize yoğunlaştırıcı ve soğutucu tuzaklarda toplanarak verimi ve bileşimi analiz edildi. Gaz ürünler de gaz analiz cihazıyla analiz edildi. Katalizör kullanılmadan önceki sıvı ürünlerin düşük viskoziteli ve yüksek oksijenlenmiş içeriğe sahip olduğu belirlendi. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) piroliz sıvıları içerisinde düşük konsantrasyonda bulunmaktadır ve piroliz sıcaklığı arttığı zaman PAH konsantrasyonu da arttığı gözlenmiştir. Piroliz sıvısı oksijenlenmiş bileşikler fenoller, kroseller, benzendioller, guaisoil ve onların türevlerini içerdiği gözlendi. Katalizör varlığında piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün veriminin azaldığı fakat aynı oranda katalizör üzerinde kok oluşumuyla sıvı ürün içerisindeki oksijen içeriğinin de azaldığı gözlenmiştir. Düşük katalizör sıcaklıklarında katalizör etkisi ile birlikte sıvı ürün içerisindeki oksijen büyük oranda suya dönüştüğü fakat daha yüksek katalizör sıcaklıklarında ise büyük oranda CO ve CO<sub>2</sub>' ye dönüştüğü belirlendi. Katalizör kullanımıyla molekül ağırlığı dağılımının azaldığı ve katalizör sıcaklığı arttıkça bu düşüş daha da fazla olduğu gözlenmiştir. Katalizlenmiş sıvı ürün katalizör kullanılmadan elde edilen piroliz sıvı ürünlerine göre daha az tekli halka ve PAH içeriğine sahip olduğu gözlendi. Katalizör sıcaklığının artmasıyla aromatik ve polisiklik aromatik türlerin konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir.



Şensöz (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada, çam kabuklarından oluşan biyokütle örneğine uygulanan piroliz işlemi, harici olarak ısıtılan sabit yataklı bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri ve bileşimleri üzerine sıcaklığın ve ısıtma hızının etkileri araştırılmıştır. Piroliz deneyleri 7 ve 40 °C /dak ısıtma hızlarında ve 300–500 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Piroliz ürünlerinin piroliz şartlarının değiştirilmesi ile önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Deney sırasında maksimum sıvı ürün veriminin 450 °C sıcaklıkta elde edildiği belirlenmiştir.

Açıkgöz ve çalışma arkadaşları (2004) tarafından biyokütle üzerine piroliz işlemi gerçekleştirildi. Yapılan bu çalışmada, pamuk çekirdeği küspesinden elde edilen piroliz ürün verimi ve bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızlarının etkilerini incelemek için gerçekleştirildi. Maksimum sıvı verimine 300 °C /dak ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 100 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında ve 0,6mm < D<sub>p</sub> < 1,8mm parçacık boyutlarında ulaşıldığı ve sıvı ürün verimi ağırlıkça % 57,7 olduğu belirlendi. Elde edilen piroliz ürünleri elementel analiz ve değişik kromatografik ve spektroskopik tekniklerle analiz edilmiştir.

Onay (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise, seçilen biyokütle örneği üzerine maksimum sıvı ürün verimi elde edebilmek için optimum proses şartları belirlenerek sıvı ürün verimi ve kimyasal bileşimleri araştırıldı. Hızlı ve katalitik piroliz deneylerinde kullanılmak üzere iki adet ticari katalizör seçilmiştir, bunlar BP 3189 ve Criterion–424. Criterion–424 katalizörü yardımıyla yapılan piroliz deneylerinde maksimum sıvı ürün verimi % 66,5 ve BP 3189 katalizörünün kullanıldığı şartlarda ise maksimum sıvı ürün verimi % 69,2 olarak belirlenmiştir. Halbuki piroliz deneyleri sırasında katalizör kullanılmadığı zaman ise %57,6 sıvı ürün verimi elde edildiği gözlenmiştir.

Shuangning ve arkadaşları (2005) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, plazma ısıtmalı doğrusal girişli akışkan bir reaktör (PHLEFR) içerisinde seçilen biyokütle örnekleri piroliz işlemine maruz tutuldu. Yüksek ısıtma hızında biyokütle örneği olarak seçilen buğday ve mısır saplarına PHLEFR reaktörü ile birlikte piroliz işlemi uygulandı.

Nokkosmaki ve arkadaşları (1998) biyokütle üzerine katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirdiler. Bu çalışmada piroliz düzeneği sabit yataklı katalitik reaktör seçilmiştir ve bu sisteme bir gaz analiz cihazı takılmıştır. Zeolit katalizörü ile birlikte çam talaşları katalitik piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Piroliz buharları Zeolit katalizörü ile birlikte esasen gaz ürünlere ve aromatik hidrokarbonlara dönüştüğü gözlenmiştir. Zeolit

katalizörleri piroliz sıvılarındaki oksijen içeriğini azalttığı fakat aynı zamanda sıvı ürün verimini de oldukça düşürdüğü tespit edilmiştir.

Antonakou ve arkadaşları (2006) yaptıkları bu çalışmada, farklı türdeki MCM-41 katalizörlerinin katalitik biyokütle piroliz işlemine uygulanmasını amaçlamışlardır. Katalizörün sahip olduğu yüksek gözenek büyüklüğü ve yüksek asitliği nedeniyle biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen yüksek molekül ağırlıklı birincil ürünlerin yeniden düzenlenmesine katkı sağladığı gözlenmiştir. MCM-41 katalizörleri 3 farklı metalle doldurularak kullanıldı, bunlar Cu-Al, Zn-Al ve Fe-Al metalleridir. Tüm katalizörler kimya endüstrisinde çok önemli bir yere sahip olan fenolik bileşiklerin miktarlarını artırmaktadır. Ayrıca kullanılan bu katalizörler yardımıyla piroliz sıvısı içerisinde bulunmasının pek istenmediği oksijenlenmiş bileşiklerin miktarını da düşürdüğü gözlenmiştir.

Yang ve çalışma arkadaşları (2006) biyokütlenin pirolizi üzerine deneyler yapmışlardır. Termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri kullanılarak biyokütleyi oluşturan üç temel bileşenin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) pirolizinin daha iyi anlaşılması sağlanmıştır. İlk olarak bu üç bileşenin piroliz karakteristikleri incelenmiştir. Sentezlenen örneklerin pirolizi üç bileşen arasında ihmal edilecek bir etkileşimin olduğunu ve hemiselüloz (veya selüloz) ile kütle kaybı ve atıklar arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Gani ve Naruse (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, bir termogravimetrik analizör kullanılarak birkaç farklı biyokütle örneği için yanma ve piroliz karakteristikleri incelenmiştir. Birkaç farklı biyokütle örneği için selüloz ve lignin içerikleri analiz edilmiştir. Gerçek biyokütle örneklerinden elde edilen sonuçlar lignin ve selüloz karışımının simülatörle oluşturulan değerleriyle karşılaştırıldı. Biyokütle deki bu ana bileşenler selüloz ve lignindi. Bu çalışmada selüloz oranı lignin içeriğinden daha fazla olduğu örnekler seçilmiştir. Piroliz işlemi iki aşamada gerçekleştirildi, bunlardan ilki piroliz örneklerinin buharlaştırılması ve oluşan katı ürünün direkt olarak yakılmasıdır. İlk aşama da selüloz parçalanmasından dolayı hızlı bir kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada ise lignin piroliz aşamasında bozunduruldu ve oluşan katı ürünü direkt olarak yakıldı. Biyokütle örnekleri için piroliz işlemine tabi tutulan biyokütlenin selüloz içeriği ne kadar fazlaysa piroliz hızı da o kadar fazla olduğu gözlemlendi, buna karşın lignin içeriği arttıkça piroliz hızının da azaldığı gözlemlendi. Piroliz özelliklerini değerlendirmek için selüloz ve lignin içeriklerinin de önemli olduğu belirlendi. Biyokütlenin yanma karakteristikliği oluşan odun kömürünün morfolojisine bağlı olduğu gözlemlendi.

Demirbaş (2004) tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine nemin etkisi ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada ladin odunu, findikkabuğu ve buğday sapının geleneksel pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin başlangıç nem içeriklerinin etkisi araştırılmıştır. Toplam sıvı ürün içerikleri piroliz sıcaklığının 573 den 700 K' e çıkarılmasıyla ladin odunu için ( nem içeriği % 6,5) % 8,4 'den % 33,7'ye, findikkabuğu için (nem içeriği % 6) 6,7'den % 30,7'ye ve buğday sapları (nem içeriği % 7) için % 6,2 den % 27,4'e yükseldiği gözlenmiştir. Sıcaklığın 600 K'den 689 K'e yükselmesiyle toplam sıvı ürün verimi azot ortamında ladin odunu için (nem içeriği % 60,5) % 17,2'den % 37,2'ye yükseldiği gözlenmiştir. Aynı şartlarda nem içeriği % 0 olduğu durumda ladin odunu için elde edilen sıvı ürün yüzdeleri ise % 12,6'dan % 26,7'ye yükseldiği. Nem içeriği % 30,7 olan findikkabuğu için piroliz sıcaklığının 600'den 703 K'e çıkarılmasıyla elde edilen toplam sıvı ürün yüzdesi % 14,6'dan % 35,9'a ve nem içeriğinin % 0 olduğu durumda ise findikkabuğu için elde edilen toplam sıvı ürün verimi % 10,8'den % 23,8'e yükseldiği belirlenmiştir. Nem içeriği % 34,7 olan buğday saplarının piroliz sıcaklığının 600'den 693 K'e çıkarılmasıyla elde edilen toplam sıvı ürün verimi % 12,1 den % 33,6'ya yükseldiği, nem içeriğinin buğday sapı için % 0 olduğu durumda ise bu oran % 10,3'den % 23,0'a yükseldiği gözlenmiştir. Sonuçta nem içeriğinin değişmesi pirolizden elde edilen ürünlerinde önemli ölçüde değişmesine neden olduğunu belirlemiştir.

Xianwen ve çalışma arkadaşları (2000) tarafından hızlı piroliz işlemi yapıldı. Bu çalışmada, biyokütlenin hızlı pirolizi için gerçekleştiren deneyler devirli akışkan yataklı bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. CFB reaktörü içerisinde ana kimyasal reaksiyonlar gerçekleşti ve yatak iki ana bölmeye ayrıldı, ilki piroliz işlemi için diğeri ikincil reaksiyonların gerçekleşmesi için. Biyokütle örneğini olarak seçilen odun tozları için piroliz işlemi, farklı yatak sıcaklıklarında, farklı parçacık boyutlarında ve farklı besleme şekilleri kullanılarak gerçekleştirildi. Oluşan gaz ve sıvı ürün bileşimi üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının ve alıkonma zamanının etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre; Yüksek sıcaklık ve daha uzun alıkonma zamanı ikincil reaksiyonların oluşmasına katkıda bulunduğu ve buda daha az sıvı ürün oluşmasına neden olduğunu gözlemişlerdir. Düşük ısıtma hızı karbonizasyon oluşumu yönünde olduğu ve daha az sıvı ürün oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir. Piroliz sıvısına uygulanan analiz işlemleri sonucunda piroliz sıvısının çoğunlukla hidrokarbon olmayan maddelerden, alkan ve aromatiklerden ve az miktarda asfaltenlerden oluştuğu belirlenmiştir.

Samolada ve çalışma arkadaşları (2000) tarafından yapılan bu çalışmada, piroliz reaksiyonları ticari katalizörler (Zeolit (HZSM-5)), akışkan katalitik kraking katalizörü (FCC), geçiş metal katalizörleri (Fe/Cr) ve alumina, kullanılarak akışkan yataklı katalitik bir reaktörde gerçekleştirildi.

Zansi ve arkadaşları (2007) biyokütlenin pirolizi üzerine deneysel bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada pilot tesis olarak düşünülmüş serbest düşüslü bir reaktör içerisinde zeytin ve buğday atıkları gibi tarımsal biyokütle örneklerinin yüksek sıcaklıkta (800 -1000 °C) hızlı pirolizleri incelenmiştir. Bu çalışmada, yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımı üzerine ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve parçacık boyutu gibi proses değişkenlerinin değiştirilmesiyle nasıl değiştiğini belirlemiştir.

Tsai ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise laboratuvar ölçekli bir hızlı piroliz sistemi kullanılarak tarımsal bir atık olan pirinç kabuklarının pirolizi gerçekleştirildi. Bu çalışmada ürün verimleri ve kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığı, alıkonma zamanı, sürükleyici gaz akış hızı, yoğunlaştırma sıcaklığı ve parçacık boyutu gibi özelliklerin etkisi incelenmiştir. En uygun piroliz şartlarında elde edilen sıvı ürün verimi % 40 olduğunu belirlediler. Elde edilen sıvı ürünlerin yapısını aydınlatmak için elementel, kalorifik, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

Yang ve arkadaşları (2006) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, biyokütlenin pirolizi üzerine mineral maddelerin etkisi gravimetrik analizörle (TGA) araştırılmıştır. KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaMg(CO<sub>3</sub>), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mineral maddeleriyle biyokütleyi oluşturan üç ana bileşen (selüloz, hemiselüloz ve lignin) ile ağırlıkça (C/W) oranı 0,1 olacak şekilde karıştırılarak piroliz karakteristikleri incelendi. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hariç bu mineral maddelerin hepsinin ihmal edilebilir etkisi olduğu kanıtlandı. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ün bu olumlu etkisi hemiselülozun kimyasal yapısı veya selülozun bozunma adımları yolunca meydana getirdiği olumlu adımlardan kaynaklandığını göstermişlerdir.

Garcia ve arkadaşları (2001) tarafından gerçekleştirilen biyokütlenin katalitik pirolizi düşük sıcaklıkta (650 ve 700 °C) biyokütlenin içerisine koyulduğu ve termokimyasal bozunmanın olduğu reaktör yatağına Ni ve Al katalizörleri ilave edilerek hızlı piroliz proses düzeneği kullanılarak gerçekleştirildi. Katalizörün kalsinasyon ve aktivasyon şartları analiz edildi. Kalsinasyon sıcaklığı katalizörün performansını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

Skodras ve çalışma arkadaşları (2006) tarafından yapılan bu çalışmada standart basınç altında ve 150–250 µm parçacık boyutundaki 10 farklı biyokütle ve atık maddelerin izotermal olmayan termogravimetik analizör (TA Q600) içerisindeki piroliz ve yanma davranışları incelendiler. Ayrıca ısıtma hızının etkisini de araştırılmışlardır (5, 20, 50 ve 100 °C/dak). Elde edilen piroliz sonuçlarından bağımsız birinci mertebe reaksiyon modeli ayrıntılı olarak incelenmiştir. Biyokütle ve atık örneklerin termal bozunmalarında 3 veya 4 paralel reaksiyon gerçekleştiğini farz ederek bir model oluşturulmuştur. Isıtma hızının artırılması ile piroliz hızının da arttığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığının artması ile toplam kütle kaybında hafif bir azalma tespit edilmiştir.

Şensöz ve Angın (2008) tarafından yapılan bir çalışmada safran tohum küspesinin sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirildi. Ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelenmiştir. Piroliz işlemleri 400–600 °C sıcaklık aralığında ve 10, 30 ve 50 °C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirildi. Elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri sırasıyla katı için ağırlıkça % 25 ve % 34 arasında, sıvı ürün verimi % 28 ve % 36 arasında ve gaz ürün verimi ise % 19 ile % 25 arasında değiştiği gözlenmiştir. Maksimum sıvı veriminin elde edildiği şartlar sürükleyici gaz olarak kullanılan azot gazının akış hızı 100 cm<sup>3</sup>/dak, ısıtma hızı 50 °C/dak ısıtma hızında ve 500 °C piroliz sıcaklığı olduğu belirlendi. Bu çalışmada bu şartlarda elde edilen sonuçlara göre; piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi ısıtma hızının etkisinden daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır.

Şensöz ve Angın (2008) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, safran tohumu küspelerinden değişik piroliz şartlarında elde edilen piroliz sıvılarının karakteristikleri aydınlatılmıştır. Piroliz sıvısının elementel analizleri ve kalorifik değerleri belirlenmiş, daha sonra kolon kromatografisi, H-NMR, FT-IR ve GC gibi kromatografik ve spektroskopik teknikler kullanılarak piroliz sıvısının kimyasal bileşimleri aydınlatılmıştır. Elde edilen piroliz sıvısının yakıt özellikleri yani kinematik viskozitesi, alevlenme noktası, yoğunluğu, su içeriği ve destilatı belirlendi. Piroliz sıvısının kimyasal bileşiminde oksijenlenmiş türler ve polar bileşiklerin bulunmasına rağmen hidrokarbonların da mevcut olduğunu göstermişlerdir ve bu sonuçlardan bu biyokütle örneğinden elde edilen piroliz sıvısının biyoyakıt ve kimyasal madde eldesi için bir hammadde olarak kullanılabilineceğini belirtmişlerdir.

Becidan ve arkadaşları (2007) tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine bir çalışma yapıldı. Bir çalışmada lifli tahta, tahıl atıkları ve kahve endüstrisi atıkları biyokütle olarak

seçildi ve bu seçilen biyokütle örnekleri termal kararlılık için kalın tutuldu. Biyokütle örneklerinin 600–900 °C sıcaklıkta ve 10 K/dak ısıtma hızında pirolizleri gerçekleştirildi. Ürün veriminin sıcaklığa ve ısıtma hızına önemli ölçüde bağlı olduğu görüldü. Sonuçlar sıcaklığın artmasıyla gaz ürün veriminin arttığını ve katı ve sıvı gaz verimlerinin ise azaldığını göstermiştir.

Strezov ve çalışma arkadaşları (2008) bol bulunan ve hızlı büyüme özelliğine sahip olan elephant bitkisinin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak önemli bir potansiyele sahip olduğunu ve ısıl dönüşümle yüksek kalorili değerli bir yakıtla dönüştürülebileceğini düşünmüşlerdir. 10 ve 50 °C/dak olan iki farklı ısıtma hızı ile elephant bitkisine, biyogaz, piroliz sıvısı ve odun kömürü elde etmek için termal dönüşüm prosesi uygulanmıştır. Elephant bitkisinin pirolizi için gerekli olan enerji termal analiz teknikleri yarımıyla bilgisayar kullanılarak belirlendi. Elde edilen piroliz sıvıları ve gazları ise gaz kromatografisi ve kütle kromatografisi teknikleri kullanılarak belirlendi. 500 °C sıcaklıkta elde edilen piroliz gazları esas olarak CO ve CO<sub>2</sub> ve küçük miktarda metan ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan oluştuğu belirlendi. Piroliz sıvısı ise esas olarak organik asitler, esterler, benzen bileşikleri ve amidlerden oluştuğu tespit edilmiştir. 50 cm<sup>3</sup>/dak ısıtma hızında ise organik asitlerin ve benzen bileşiklerinin miktarı azalırken ester ve naftalin bileşiklerinin miktarı arttığı gözlemlendi. Isıtma hızının artması ile piroliz sıvı ürünlerinde ki bu değişimin nedeninin piroliz buharlarının alıkonma zamanlarının azalması nedeniyle ikincil reaksiyonların azalması sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Haykırı ve çalışma arkadaşları (2006) tarafından biyokütlenin pirolizi yapıldı. Kolza tohumunun piroliz ürünleri termogravimetrik analiz tekniği kullanılarak incelendi. Piroliz deneyleri 40 cm<sup>3</sup>/dak sabit sürükleyici gaz akış hızında 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C/dak ısıtma hızlarında ve 1273 K piroliz sıcaklığında gerçekleştirildi. DTG eğrileri kullanılarak kolza tohumunun kütle kaybı üzerine ısıtma hızının etkisi incelendi. Çalışmada ısıtma hızının değiştirilmesi ile kolza tohumunun pirolitik davranışlarının önemli ölçüde değiştiği gözlemlendi. Düşük ısıtma hızlarında maksimum kütle kaybı hızının düşük olduğu, fakat ısıtma hızının artması ile maksimum kütle kaybı hızının arttığı gösterilmiştir. Isıtma hızı ayrıca DTG piklerinin şeklini de etkilediği gözlemlenmiştir. Isıtma hızındaki artış düşük sıcaklıklarda DTG profilindeki ana pikin değişmesine neden olduğuna. Düşük ısıtma hızlarının da biyokütle parçacıkları içerisinde kütle veya ısı transferine bir direnç olduğu belirlendi. Yine de ısıtma hızının artması ile bu direnç ortadan kalktığı ve daha yüksek

dönüşüm sağlandığı belirlendi. Aktivasyon enerjisi değerlerinin ilk olarak arttığını ve daha sonra ısıtma hızına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir.

Beis ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada ise, safran tohumu örnekleri üzerine sabit yataklı yavaş piroliz deneyleri gerçekleştirilerek, piroliz ürün verimleri ve onların kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akış hızlarının etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 500 °C, parçacık boyutunun 0,425–1,25 mm, ısıtma hızının 5 °C/dak ve sürükleyici gaz olarak kullanılan N<sub>2</sub> gazının 100 cm<sup>3</sup>/dak akış hızında sabit yataklı laboratuvar ölçekli piroliz reaktöründe maksimum sıvı verimi %44 olarak belirlenmiştir. Piroliz sıvısı üzerine yapılan kromatografik ve spektroskopik yöntemler yardımıyla safran tohumlarının yenilenebilir yakıt ve kimyasal madde üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilineceğini ve piroliz sıvısının kalorifik değerini 41,0 MJ/kg olarak belirlediler.

Onay ve Kockar (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada biyokütle olarak seçilen kolza tohumları için gerçekleştirilen piroliz deneyleri ile piroliz ürün verimleri ve onların kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, partükül boyutunun ve sürükleyici gaz akış hızlarının etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 550- 600 °C olduğu, parçacık boyutunun 0,6–1,25 mm olduğu ve sürükleyici gaz olarak kullanılan N<sub>2</sub> gazının akış hızının 100 cm<sup>3</sup>/dak olduğu şartlarda maksimum sıvı verimi % 73 olarak belirlenmiştir. Ayrıca piroliz sıvısı üzerine gerçekleştirilen kromatografik ve spektroskopik çalışmalarla kolza tohumlarının yenilenebilir yakıt olarak ve kimyasal madde üretimi için hammadde olarak kullanılabilineceğini belirlemişlerdir.

Zhang ve çalışma arkadaşları (2008) tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada akışkan bir yatak içerisinde ki mısır koçanların katalizörlü ve katalizörsüz hızlı pirolizi gerçekleştirildi. Piroliz parametrelerinin (sıcaklık, gaz akış hızı, yatak boyutu ve parçacık büyüklüğü) ve HZSM–5 zeolit katalizörünün ürün verimi ve sıvı bileşimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta 550 °C piroliz sıcaklığın da, gaz akış hızının 3,4 L/dak olduğu, yatak yüksekliğinin 10 cm olduğu ve parçacık boyutunun 1,0–2,0 mm olduğu optimum şartlarda sıvı ürün verimi % 56,8 ile maksimuma ulaştığı gözlemlenmiştir. Katalizörün varlığında yoğunlaşmayan gaz, su ve kok verimi artarken, sıvı ve odun kömürü verimi azaldığı belirlendi. İkinci yoğunlaştırucuya yerleştirilen HZSM–5 katalizörü ilavesiyle toplanan sıvı ürün içerisinde de ki oksijen içeriğinde katalizörsüz olanla karşılaştığı zaman % 25 oranında azaldığı belirlenmiştir. Katalizörlü toplanan piroliz sıvılarının H/C, O/C molar oranları ve üst ısıl değeri sırasıyla 1,511, 0,149

ve 34,6 MJ/kg olarak belirlendi. İkinci yoğurturucu da toplanan sıvının yüksek kaliteye sahip olduğu ve transport yakıtı olarak kullanılabilineceğini belirlemişlerdir.

Yapılan bu çalışmada amaç endüstriyel açıdan kullanımı bulunmayan, bölgemizde bol miktarda bulunan ve tamamen atık olan fındık kupulasının yenilenebilir enerji kaynağı ve kimyasal madde eldesi için bir hammadde olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır.



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Biyokütle örneği olarak ülkemizde bol miktarda yetiştirilen fındık kupulası seçildi. Bu biyokütle örneğine ısı dönüşüm proseslerinden biri olan hızlı piroliz işlemi uygulandı. Öncelikle hammadde 1 mm delik çapına sahip olan değirmende öğütüldü ve elde edilen biyokütle örneği elek yardımıyla dört farklı parçacık boyutuna ayrıldı. Daha sonra öğütülmüş fındık kupulasından  $0,250 < D_p < 0,150$  mm parçacık boyutundaki kısmı seçilerek kısa analiz tayinleri (nem, sabit C miktarı, uçucu madde miktarı, kül) ve bileşen tayinleri (selüloz, hemiselüloz, holoselüloz, lignin, organik ekstraksif) yapıldı. Bu ön analiz işlemlerinin yanında numunenin elementel analizi yapılarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot içerikleri ile enerji değeri, H/C ve O/C oranları belirlendi. Öğütülmüş fındık kupulası ile laboratuvarımızda tasarlanan sabit yataklı bir reaktör içerisinde katalizörsüz ortamda hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Hızlı piroliz deneylerinde elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün miktarları üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun etkisi incelendi.

Katalizörlü ortamda gerçekleştirilen hızlı piroliz deneylerinde ise literatür incelenerek katalizör (ZnO) belirlendikten sonra normal ortam deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimin elde edildiği şartlarda ( $0,250 < D_p < 0,150$  mm parçacık boyutu,  $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$  sürükleyici gaz akış hızı ve  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  piroliz sıcaklığı) hammaddeyle katalizör değişik oranlarda (%2, %4, %6, %8 ve %10) karıştırılarak katalitik piroliz deneyleri yapıldı. Elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün miktarları üzerine parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri araştırıldı. Bunun sonucu olarak biyokütleyle ilave edilmesi gereken en uygun katalizör yüzdesi belirlendi.

Çalışmanın diğer bir kısmında ise katalizörsüz ve katalizörlü ortamda gerçekleştirilen hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünler kolon kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlara ayrıldı ve bu fraksiyonlara FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , GC ve elementel analiz teknikleri uygulanarak bileşimleri ve ısı değerleri belirlendi.

## 2.1. Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan fındık kupulası Trabzon yöresinden toplandı. Toplanan fındık kupulaları KTÜ Orman Endüstri Mühendisliği Kâğıt Hamuru Hazırlama Laboratuvarında değirmende öğütülerek 1,0 mm den küçük parçacık boyutu halinde ayrıldı. Elek yardımıyla  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm olmak üzere 4 farklı parçacık boyutuna ayrılarak kullanılmak üzere laboratuvar ortamında depolandı.

## 2.2. Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri

### 2.2.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini, ASTM D 2016-74'den faydalanılarak yapılmıştır. Öğütülerek hazırlanmış olan fındık kupulası örneğinden bir saat camı üzerine %0,2 duyarlılıkta 5 g alınarak,  $103 \pm 2$  °C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi. Desikatörde soğutularak tartıldı. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlandı. Nem miktarı örneğin ağırlığından faydalanarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 \quad (2)$$

Burada;  $g_1$ : örneğin başlangıç ağırlığı (g),  $g_2$ : Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı(g)

### 2.2.2. Kül Miktarı Tayini

Kül oranının belirlenmesinde,  $575 \pm 25$  °C sıcaklıktaki fırında yakma metodunun uygulandığı TAPPI T 211 om-93 standart yöntemine göre deneyler yapıldı ve sonuçlar tam kuru biyokütle ağırlığına oranla % olarak verildi.

### 2.2.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayini ASTM E 987-82'den faydalanılarak yapıldı. Bunun için sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartıldı ve kroze kapağı ile örtülerek  $950 \pm 20$  °C'deki fırına konuldu. Burada örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde bekletilerek soğutuldu ve tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\text{Uçucu madde miktarı(\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 - M \quad (3)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$ : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

$g_2$ : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: Kullanılan örneğin nem miktarı (g)

### 2.2.4. Sabit Karbon Tayini

Örneğin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (4)$$

## 2.3. Hammaddeye Uygulanan Bileşim Analizleri

### 2.3.1. Organik Ekstraktif Miktarı Tayini ( Alkol- Benzende Çözünürlük)

Alkol-benzen karışımında çözünen madde miktarları, TAPPI T 204cm-97 standardına göre 2/1 oranında benzen alkol karışımı (33 hacim %95'lik etil alkol, 67 hacim benzen) ile örnek 4 saat ekstarkte edilerek belirlenmiştir. Karışımında çözünen kısım, tam kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplanmıştır.

### 2.3.2. Holoselüloz Miktarı Tayini

Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise ve arkadaşları tarafından geliştirilen klorit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem klor uygulanmasının yanı sıra, klorlama ve  $\text{ClO}_2$  yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbohidrat oranının daha az olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kullanılan bu yöntemle, holoselülozun %2-4 oranında kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır (Rydholm, 1965; Browning, 1967; Tank, 1978; Huş vd., 1975).

Klorit yönteminde holoselüloz miktarını belirlemek için 5 g hava kurusu örnek, 160 mL su, 1,5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla (0,5 mL) asetik asitle birlikte 250 mL'lik bir erlenmeye konularak bir termostat yardımıyla sıcaklığı 78 °C'ye ayarlanan su banyosunda bir saat süreyle muamele edilmiştir. İçine örnek koyulan erlenin ağzı, ters çevrilmiş 50 mL'lik bir erlenle kapatıldı.

Reaksiyon süresince erlen zaman zaman çalkalanarak karıştırıldı ve bir saat sonra karışıma 1,5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edildi. Bu işlem dört kez tekrar edildi. İşlem sonrasında süspansiyon bir buz banyosunda soğutularak krozeden süzüldü. Kalıntı önce asetonla ve daha sonra soğuk su ile yıkanarak  $105 \pm 3$  °C'de kurutuldu. Burada, asetik asit ortamın pH'sını 4 dolayında tutmakta ve reaksiyon sonucunda  $\text{ClO}_2$  çıkmasını sağlamaktadır. Çıkan  $\text{ClO}_2$  lignini oksitleyerek, klorolignin halinde çözünmesini ve karbohidratlardan ayrılmasını sağlamaktadır (Huş vd., 1975).

### 2.3.3. Selüloz Miktarı Tayini

Selüloz oranının belirlenmesinde Kurscher ve Hoffner'in "Nitrik asit" yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış yaklaşık 2 g örnek bir balona koyularak üzerine 10 mL 40° Be'lik  $\text{HNO}_3$  ile 40 mL % 96'lık etil alkol karışımı ilave edilmiş ve soğutucu altında bir saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda balondaki sıvı, kroze yardımıyla süzölmüş ve 10 mL  $\text{HNO}_3$  ile 40 mL etil alkolden oluşan 50 mL'lik yeni karışım kroze üzerindeki deney örnekleri ile birlikte tekrar balona koyularak bir saat süreyle kaynatılmıştır. Bu işlem 3 defa tekrarlanmıştır.

Süzme yapıldıktan sonra kroze de kalan deney örnekleri sıcak su ile yıkanmış ve  $105 \pm 3$  °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır. Sonuç tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplanmıştır (Huş vd., 1975; Boran, 2003).

#### 2.3.4. Hemiselüloz Miktarı Tayini

Hemiselüloz miktarı, holoselüloz miktarından selüloz miktarını çıkararak bulundu. Holoselüloz selüloz ve hemiselülozdan oluştuğu için holoselüloz miktarından selüloz miktarını çıkararak hemiselüloz miktarı belirlendi (Boran, 2003).

#### 2.3.5. Lignin Miktarı Tayini

Biyokütlerde hücre çeperinin önemli bileşenlerinden biri olan lignin, bitkinin lifsel olmayan amorf yapıdaki hidrofobik bir bileşiği olduğundan, lifler arasındaki hidrojen bağlarının oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir (Boran, 2003).

Bitkisel maddelerdeki lignin oranının tayin edilmesin de en çok “Klason lignini” yöntemi kullanılır. Belirlenmiş koşullarda konsantre sülfürik asit karbohidratları hidrolizleyerek çözer ve aside dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir (Casey, 1961).

Lignin oranı, %72’lik sülfürik asidin kullanıldığı TAPPI T 222 om-02 standart yöntemine göre belirlendi. Bu yöntemde; ekstrakte edilmiş yaklaşık 1 g hava kurusu örnek bir behere koyularak üzerine 12- 15 °C sıcaklıkta %72’lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilip 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda beherdeki madde bir litrelik erlene konularak asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde sıvı miktarı 560 mL’ye kadar destile su ile seyreltildi. Karışım soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı ve sonuç, ağırlığının yüzdesi olarak belirlendi.

#### 2.4. Hammaddenin Elementel Analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, oksijen, hidrojen ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Costech Elemental Combustion System CHNS-O cihazında gerçekleştirildi. Bu analiz için hammadde özel bir kapsüle yerleştirildi ve miktarı mg mertebesinde hassas olarak ölçüldü. Analiz sırasında hammaddenin bulunduğu kapsül, yanma reaktörü içerisine otomatik olarak aktarıldı ve oksijen ile 1700–1800 °C sıcaklıkta yakıldı ve elementlerin oranına göre elementel pikler oluşturularak fındık kupulasının bileşimindeki C, H, N ve O yüzdeleri belirlendi.

## 2.5. Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi

Hammaddenin ısıl değeri bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Costech Elemental Combustion System CHNS-O cihazında belirlenen azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarları kullanılarak Dulong formülü yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Kalorifik değer (kJ/g)} = 0,3491C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0211 A + 0,1005 S - 0,0151 N \quad (5)$$

Burada C: karbon, H: hidrojen, O: oksijen, A: kül, S: kükürt ve N: azotu ifade etmektedir.

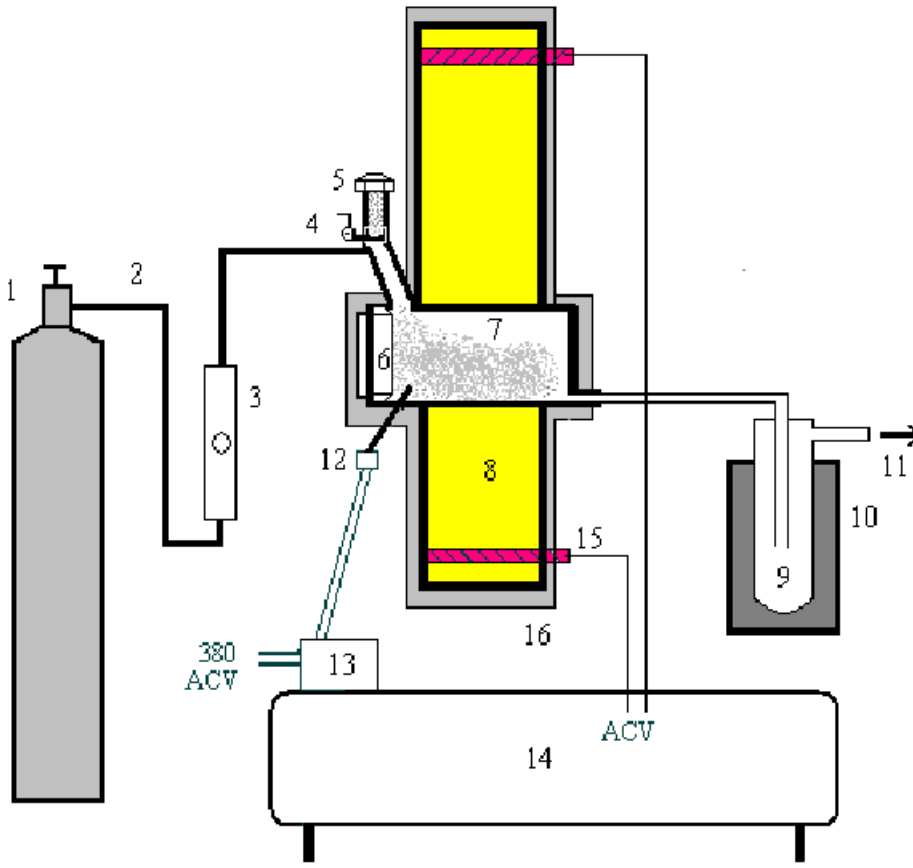
## 2.6. Hammaddenin Piroliz

Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için Şekil 13'de görölen 90 cm<sup>3</sup> hacminde 316 paslanmaz krom-nikel sabit yataklı bir reaktör ile bunu saran 316 paslanmaz krom-nikel endiktüf bir reaktör kullanıldı. Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenmesi amacıyla reaktör içerisine PT 100 sıcaklık ölçer monte edildi. Sıcaklık ölçer bir güç kaynağı ile reaktöre verilen akıma karşı reaktörün göstermiş olduğu direnç yardımıyla istenilen deney sıcaklığına ulaşabilmektedir. Bu değer güç kaynağının üzerine monte edilmiş olan sıcaklık elektronik kontrol ünitesi yardımıyla kontrol edildi. Deney sistemindeki tüm bağlantıların sızdırmazlıkları kelepçe ve sıvı contalarla sağlandı. Deney sisteminin fotoğrafı Şekil 24'de görölmektedir.

Piroliz buharlarını yoğuşturmak için kullanılan soğutma sistemi camdan yapılmış, sızdırmazlıkları teflon bantla sağlandı ve sıvı azot ihtiva eden bir banyo içerisine yerleştirildi.

Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için piroliz sisteminin öncelikle istenilen sıcaklığa ulaşması sağlandı. Değirmende öğütölerek parçacık boyutlarına göre ayrılan hava kurusu fındık kupulası örneklerinden istenilen parçacık boyutuna göre 2,00 ±0,01 g hassas terazide tartılarak numune doldurma vanası yardımıyla reaktörün numune bekleme kısmına doldurularak vana kapatıldı. Sürükleyici gaz olarak kullanılacak olan azot gazı akış metre yardımıyla debisi ayarlanarak reaktör içerisine gönderildi. İstenilen deney sıcaklığına gelmiş olan reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek reaktör ortamının tamamen inert olması sağlandıktan sonra vana açılarak numune reaktörün içerisine gönderildi ve vana

kapatıldı. Piroliz deneyleri; 30 dak süresince reaktör sıcaklığı deney sıcaklığında tutularak, gaz çıkışı gözlenmeyene kadar sürdürüldü. Deney sırasında çıkan buharlar reaktörden sıvı toplama ünitesine gönderildi ve sıvılaştırıldı. Sıvılaşmayan kısım ise tahliye hortumu yardımıyla atmosfere gönderildi. Sıvı toplama kabında birikmiş olan piroliz sıvısı sıvı azot banyosu içerisinde çıkarılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelmiş olan piroliz sıvısı % 99'lık diklorometanla yıkanarak 250 mL'lik bir ayırma hunisine alındı. Burada bir saat kadar bekletildikten sonra sulu faz ve organik faz ayrıldı. Daha yoğun olan organik faz ayırma hunisinin altından alınarak 100 mL'lik bir balona aktarıldı ve döner buharlaştırıcıda içerisindeki diklorometan uçurulduktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Miktarı belirlenmiş olan piroliz sıvısı 50 mL destile pentanda bir gece bekletildi ve pentanda çözünen kısım 100 mL'lik başka bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Katı ürün miktarı reaktör içerisinde kalan katı ürün alınarak tartıldı ve miktarı belirlendi. Gaz ürün miktarı ise farktan belirlendi.



- |                                    |                           |   |
|------------------------------------|---------------------------|---|
| 1. Azot tüpü                       | 7. Piroлиз ünitesi        | 13. Reaktör sıcaklık elektronik kontrol ünitesi       |
| 2. Azot akış hattı                 | 8. Endüktif reaktör       | 14. Güç kaynağı                                       |
| 3. Akış metre                      | 9. Sıvı ürün toplama kabı | 15. Reaktör elektrik giriş ve çıkışı bağlantı aparatı |
| 4. Reaktöre numune transfer vanası | 10. Soğutma ünitesi       | 16. İzolasyon   |
| 5. Numune doldurma vanası          | 11. Gaz çıkışı            |   |
| 6. Katı ürün alma kapağı           | 12. PT100 sıcaklık ölçer  |   |

Şekil 13. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması

Deneyler için fındık kupulası  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm parçacık boyutuna ayrıldı. Sürükleyici gaz akış hızı olarak 100, 150, 200 ve 250 cm<sup>3</sup>/dak seçildi ve piroliz sıcaklığı olarak ta 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklar seçildi.

İlk grup piroliz deneylerinde ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi araştırıldı. Bunun için 2 g hammadde reaktöre yerleştirildi ve ilk olarak 400, 500, 600 ve 700 °C'de  $0,250 < D_p < 0,150$  mm parçacık boyutu için ayrı ayrı 100, 150, 200 ve 250 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızları için deneyler gerçekleştirildi. Sıvı, katı ve gaz ürün verimleri ile piroliz dönüşümü belirlendi.



Diğer grup deneylerde ise ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Bunun için 100, 150, 200 ve 250 cm<sup>3</sup>/dak olmak üzere 4 farklı sürükleyici gaz akış hızında ve ayrı ayrı 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında deneyler yapıldı. Bu deneylerde parçacık boyutu,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm olarak seçildi.

Üçüncü grup deneylerde ise ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi araştırıldı. 200 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında ve  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda ürün dağılımları araştırıldı.

Dördüncü grup deneylerde ise ürün verimi üzerine katalizörün etkisi araştırıldı. Bu grup deneylerde piroliz sıcaklığı 600 °C, parçacık boyutu  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve sürükleyici gaz akış hızı 200 cm<sup>3</sup>/dak seçilerek katalizör yüzdesinin ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Katalizörün kullanıldığı ve kullanılmadığı durumlarda elde edilen piroliz dönüşümleri, sıvı ürün, gaz ürün ve katı ürün verimleri karşılaştırılarak katalizörün piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.



Şekil 14. Hızlı piroliz deney düzeneğini resmi



Şekil 15. Hızlı piroliz deney düzeneği reaktör resmi

## 2.7. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Yapılan normal ve katalik deneylerde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin yapılarını aydınlatmak için FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GC ve Sütün kromatografisi teknikleri kullanıldı.

### 2.7.1. Piroliz Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlar ile bu kısımlardan elde edilen alt fraksiyonlara elementel analiz uygulandı. Bu amaçla numunedeki karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeriklerini belirlemek için bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Costech Elemental Combustion System CHNS-O cihazında sonuçlar analiz edildi.

### 2.7.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Infrared (FT-IR) Spektrumları

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünlerinden pentanda çözünen kısımlara ve bunların alt fraksiyonlarına, yapılarındaki fonksiyonel grupları belirleyebilmek amacıyla bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) cihazında analiz edildi. Bunun için numunelerin NaCl üzerinde  $\text{CHCl}_3$  çözücüsü yardımıyla spektrumları alındı.

### 2.7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvı ürünlerin alt fraksiyonların yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarını belirlemek için uygulanan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Varian Mercury 200 MHz lik NMR cihazında alınmıştır.

### 2.7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerin GC Analizleri

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvı ürünlerin alt fraksiyonlarının yapılarını aydınlatmak Agilent-5973 Network System cihazında taşıyıcı gaz olarak helyum (akış hızı 3,4mL/dak) ve HP5 kapiler kolon (30m  $\times$  0,32 mm) kullanılmıştır. Spektrumlar alınırken başlangıç fırın sıcaklığı 60  $^{\circ}\text{C}$  seçildi ve bu sıcaklıkta 2 dak bekletildi, daha sonra dakikada 10  $^{\circ}\text{C}$  artışla 290  $^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkıldı ve bu sıcaklıkta 10 dak beklenildi.

### 2.7.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisinde Fraksiyonlanması

Katalizörlü ve katalizörsüz deneyler sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürünleri diklorometanla suyundan ayrıldıktan sonra pentanda bir gece bekletildi ve çözünen kısım alınarak kolon kromatografisi uygulandı.

Bunun için 60–120 Mesh parçacık boyutundaki silikajel kullanılmıştır. Silikajel 600  $^{\circ}\text{C}$ 'de 8 saat aktive edildi. Kromatografi için 40 cm uzunluğunda 0,2 cm iç çapında bir

kolon kullanıldı, kolonun en altına pamuk yerleştirildi ve onun üzerine kolonun  $\frac{3}{4}$  'ünü dolduracak kadar aktive edilmiş asidik silikajel dolduruldu.

Hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerden elde edilen piroliz sıvısından ayrı ayrı 1'er g tartılarak kolona enjekte edildi ve sırasıyla artan polariteye bağlı olarak 200'er mL destile edilmiş n-pentan, toluen, dietil eter, kloroform, aseton ve metanol uygulanarak piroliz sıvısının içerisindeki organik maddeler ayrıldı. Bunlar kullanılan çözücülere bağlı olarak hidrokarbonlar, nötral polisiklik aromatik bileşikler, heterosiklik aromatikler, eterler ve esterler ve polar bileşikler olmak üzere artan polariteye bağlı olarak ayrıldı.

### 3. BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle örneğinin (fındık kupulası) nem, kül, uçucu madde içeriklerini belirlemek için kısa analizleri yapıldı. Karbon, oksijen, hidrojen ve azot içerikleri ile ısı değeri için elementel analizi yapıldı. Ayrıca lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, holoselüloz, lignin ve organik ekstraktlarını belirlemek için bileşen analizleri yapılarak hammadde hakkında temel bilgiler elde edildi. Fındık kupulasının özellikleri belirlendikten sonra biyokütleyle uygulanan katalizörsüz ve katalizörlü hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verildi. Ayrıca piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın, sürükleyici gaz akış hızının ve parçacık boyutunun etkisi tartışıldı.

Katalizörlü ve katalizörsüz deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünler ve bu ürünlerden sütün kromatografisi yöntemiyle elde edilen alt fraksiyonlara değişik spektroskopik ve kromatografik teknikler uygulanarak elde edilen sonuçlardan piroliz sıvısının alt fraksiyonların bileşimleri ve ısı değerleri belirlendi.

#### 3.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Fındık kupulasından elde edilen ham örnek üzerine gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde miktarı ve sabit karbon yüzdesi Tablo 11'de. Hemiselüloz, selüloz, holoselüloz, lignin, organik ekstrat değerleri Tablo 12'de ve elementel analiz sonuçları ise Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 11. Fındık kupulasının kısa analiz sonuçları

Kısa Analiz (Ağırlıkça %)	Fındık Kupulası
Nem	9,86
Kül	6,02
Uçucu Madde	70,16
Sabit Karbon *	13,96

\*Sabit C= 100- (Nem + Kül + Uçucu madde)

Tablo 12. Fındık kupulasının bileşen analiz sonuçları

Bileşen (Ağırlıkça %)	Fındık Kupulası
Selüloz	30,69
Holoselüloz	64,30
Hemiselüloz	33,61
Lignin	16,14
Organik Ekstrat	3,68

Tablo 13. Fındık kupulasının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Fındık Kupulası
Karbon	51,15
Hidrojen	5,89
Azot	2,12
Oksijen*	40,84
Isıl Değer (MJ/Kg)	20,55
H/C Molar Oranı	1,38
O/C Molar Oranı	0,60
Ampirik Formül	$C_{33}H_{46}O_{20}N$

\*Oksijen farktan hesaplandı

### 3.2. Katalizörsüz Piroлиз Sonuçları

Katalizörsüz ortamda yapılan deneyler 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında,  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm parçacık boyutlarında ve 100, 150, 200 ve 250 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızlarında fındık kupulası üzerine ürün verimlerinin değişimi incelenmiştir (Tablo 14- 29).

Tablo.14. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: 1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	64,40	41,12	35,60	23,28
150	64,98	41,68	35,02	23,30
200	65,41	42,91	34,19	23,90
250	65,30	42,06	34,70	23,24

Tablo.15. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	64,80	41,14	35,20	23,66
150	65,44	42,23	34,56	23,21
200	65,50	42,68	33,50	23,82
250	65,80	42,52	34,20	23,28

Tablo.16. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	65,00	42,93	35,00	22,07
150	65,44	42,90	34,56	22,54
200	66,94	43,60	33,06	23,34
250	66,92	43,12	33,08	23,80

Tablo.17. Fındık kupulasının  $\geq 0,150$  mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C		Parçacık boyutu: $\geq 0,150$ mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	65,00	42,90	35,00	22,10
150	65,10	43,02	34,90	22,08
200	65,05	43,78	34,95	20,27
250	65,81	43,64	34,19	22,17

Tablo.18. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu: 1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	69,00	44,49	31,00	24,51
150	69,25	46,69	30,75	22,56
200	70,44	47,70	29,56	22,74
250	69,85	47,00	30,15	24,85

Tablo.19. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	67,47	44,63	32,53	22,84
150	68,00	45,50	32,00	22,50
200	69,61	47,80	29,39	22,81
250	71,50	46,50	29,80	23,70

Tablo.20. Fındık kupulasının 0,250–0,150 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	68,10	44,40	31,90	23,70
150	68,66	44,65	31,34	24,01
200	70,43	47,95	29,57	22,48
250	69,95	47,15	30,05	22,80

Tablo.21. Fındık kupulasının  $\geq 0,150$  mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C		Parçacık boyutu: $\geq 0,150$ mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	69,00	45,02	31,00	23,98
150	69,22	46,10	30,78	23,12
200	69,15	47,50	29,85	22,65
250	71,40	46,94	28,60	23,46



Tablo.22. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu: 1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	73,20	49,06	26,80	24,14
150	73,20	50,00	26,80	23,20
200	74,11	52,50	25,89	21,66
250	73,99	51,67	26,01	22,32

Tablo.23. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,06	49,28	25,94	24,78
150	74,48	50,45	25,52	24,03
200	75,66	53,45	24,34	22,21
250	75,80	51,94	24,20	23,86

Tablo.24. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,30	49,90	25,70	24,40
150	74,60	50,78	25,40	23,82
200	75,10	52,52	24,90	22,58
250	74,55	51,45	25,45	22,10

Tablo.25. Fındık kupulasının  $\geq 0,150$  mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C		Parçacık boyutu: $\geq 0,150$ mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,12	49,72	25,88	24,40
150	74,72	50,00	25,28	24,72
200	74,75	52,48	25,25	22,27
250	74,53	51,10	25,47	23,53

Tablo. 26. Fındık kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu: 1-0,425 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	74,90	42,50	25,10	32,40
150	75,42	43,00	24,58	32,42
200	76,41	44,75	23,59	31,66
250	75,71	44,25	24,29	31,46

Tablo.27. Fındık kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	75,00	43,00	25,00	32,00
150	75,40	43,76	24,60	31,64
200	75,70	44,05	24,30	31,65
250	75,64	44,89	24,36	30,75

Tablo.28. Fındık kupulasının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

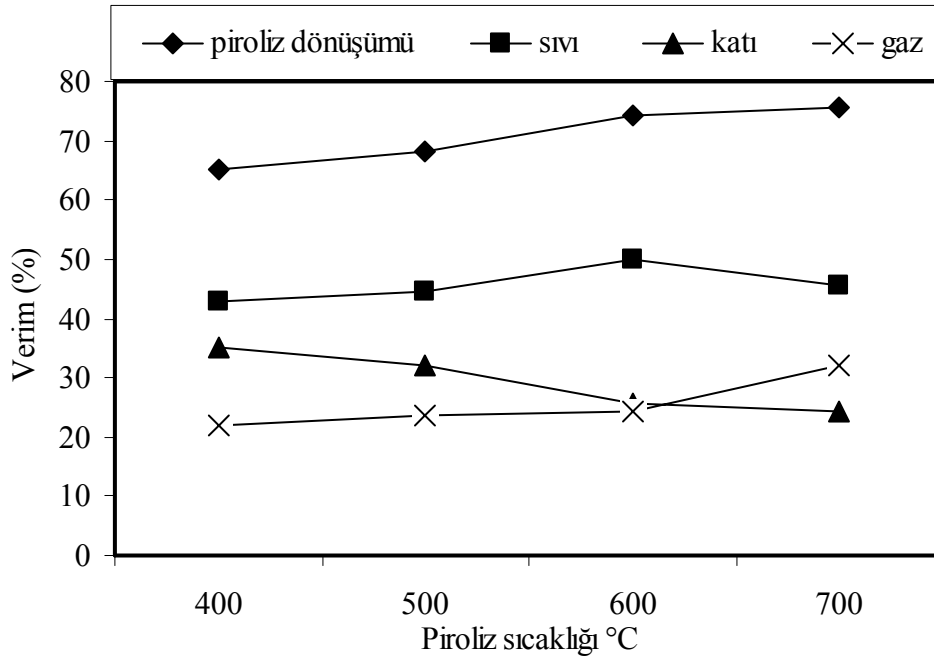
Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	75,60	45,65	24,40	31,95
150	75,54	44,12	24,46	31,48
200	76,00	44,90	24,00	31,10
250	76,90	44,70	23,10	32,20

Tablo.29. Fındık kupulasının  $\geq 0,150$  mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

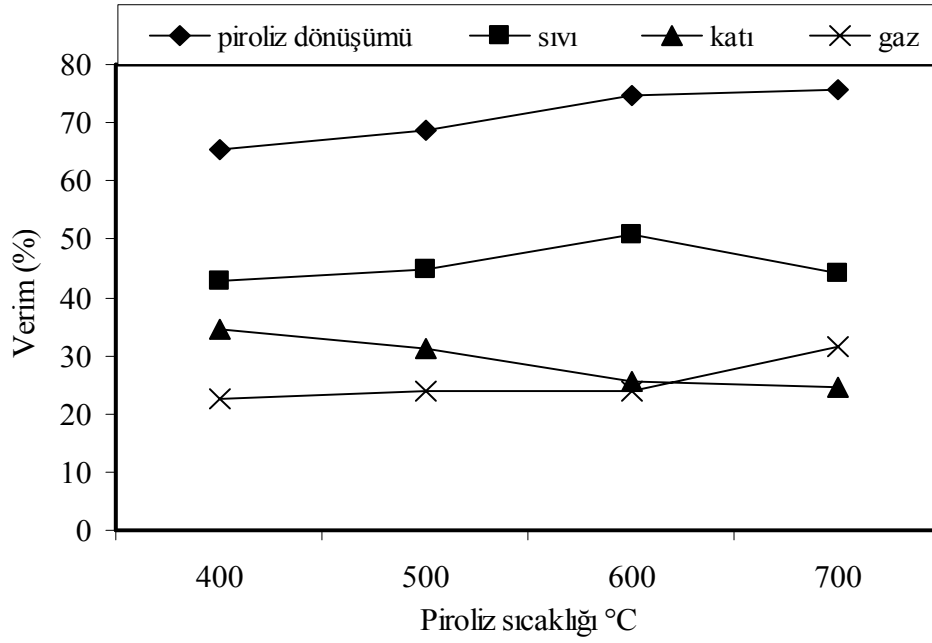
Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Parçacık boyutu: $\geq 0,150$ mm		
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	75,80	43,70	24,20	32,10
150	76,10	44,00	23,90	32,10
200	76,30	44,00	23,70	31,30
250	76,98	45,45	23,02	31,53

### 3.2.1. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

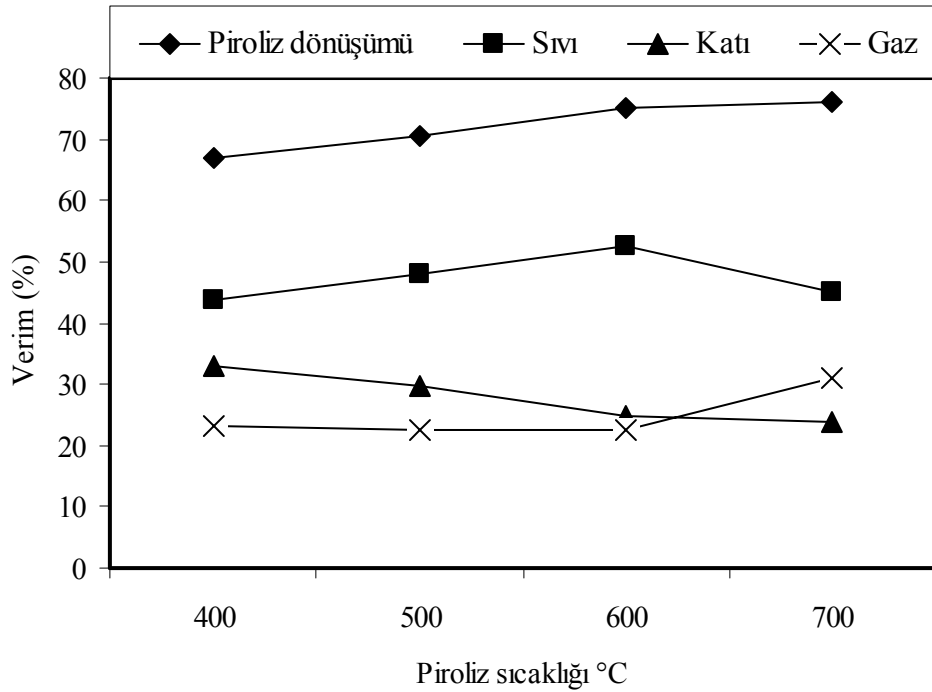
Biyokütlenin pirolizinde, piroliz sıcaklığı ürün verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Biyokütlenin pirolizi, kullanılan piroliz tekniğine bağlı olarak yaklaşık 300 °C’de başlar ve 900 °C’ye kadar devam eder. Bu çalışmada yapılan katalizörsüz deneylerde dört farklı piroliz sıcaklığı kullanıldı. Elde edilen deney sonuçları incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine 0,250 <math>< D\_p < 0,150</math> mm parçacık boyutunda ulaşılmıştır. Bu sebeple bu parçacık boyutunda piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 16 – 19).



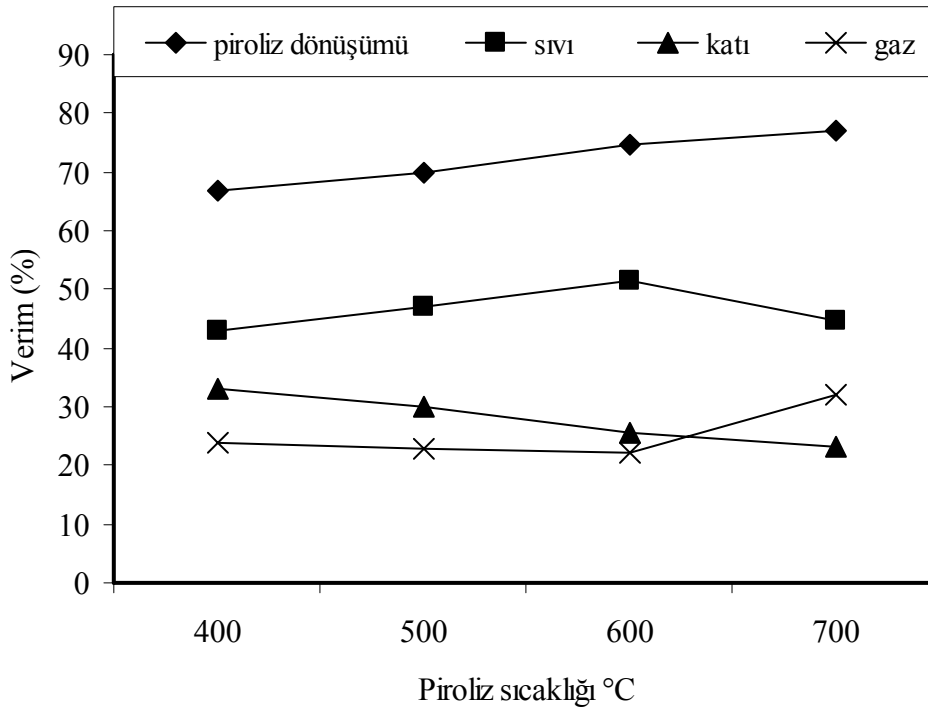
Şekil 16. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu ve 100 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında katalizörsüz piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 17. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu ve 150 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 18. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu ve 200 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 19. Fındık kupulasının pirolizi için 0,250- 0,125 mm parçacık boyutu ve 250 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi

Piroliz sıcaklığının verime karşı çizilmesiyle elde edilen grafikler (Şekil 16–19) incelendiğinde, en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de ulaşıldığı görülmüştür. Şekil 16’da görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümünün sürekli bir artış gösterdiği, bu artışa 600 °C’ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın neden olduğu, 600 °C’den sonra ise gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Sıcaklık 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümü % 65’den % 75,6’ya kadar yükseldiği görülmüştür.

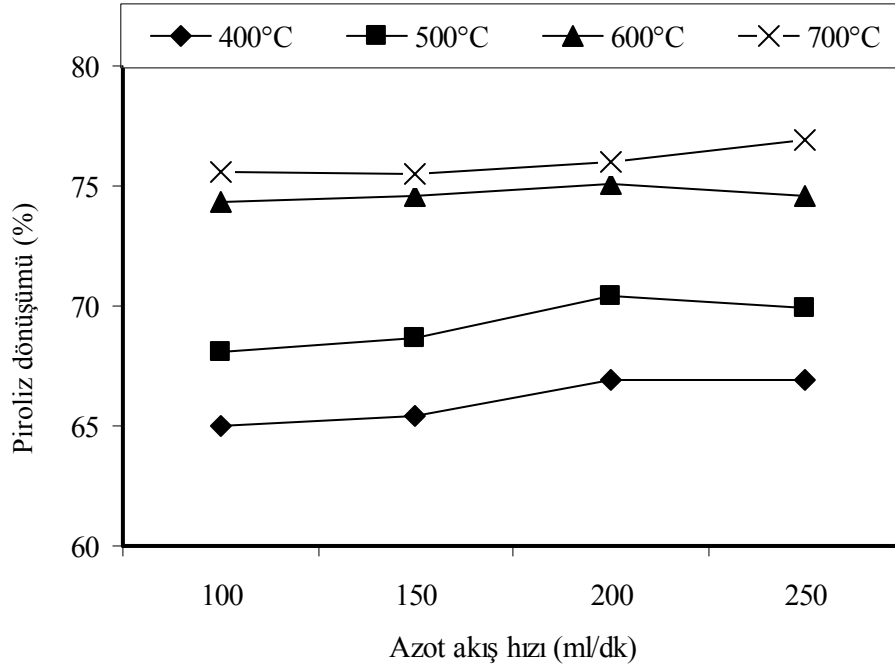
Sürükleyici gaz akış hızlarının farklı olduğu bu dört grafikte incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de ulaşıldığı gözlenmiştir. Yine en yüksek sıvı ürün verimine % 52,52 ile 200 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızında ulaşılmıştır. Aynı şartlarda piroliz dönüşümü % 75,10 olurken, katı ve gaz ürün verimleri sırasıyla % 24,90 ve % 22,40 bulunmuştur.

Şekil 16–19’daki grafikler incelendiğinde katı ürün veriminin piroliz sıcaklığının artması ile sürekli bir azalış içinde olduğu gözlenmiştir. En düşük katı ürün verimi 700 °C’de % 23,10 bulundu. Yine bu grafikler incelendiğinde gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığının artması ile önce fazla değişmediği fakat piroliz sıcaklığının 700 °C’ye

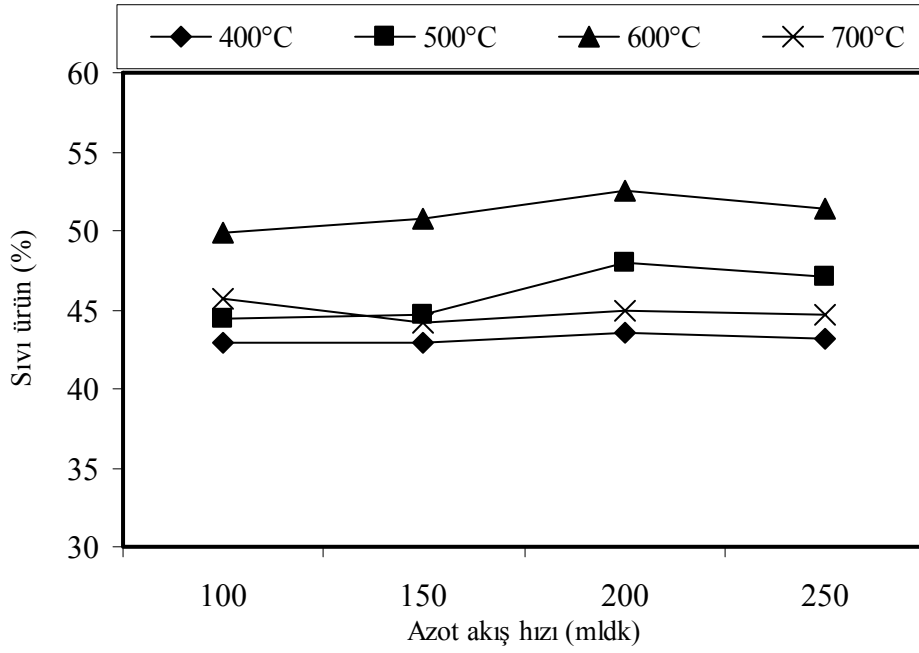
çıkmasıyla ani bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Diğer taraftan elde edilen en yüksek gaz ürün veriminin 700 °C'de % 32,2 olduğu görülmüştür.

### 3.2.2. Piroliz Ürün Verimi Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

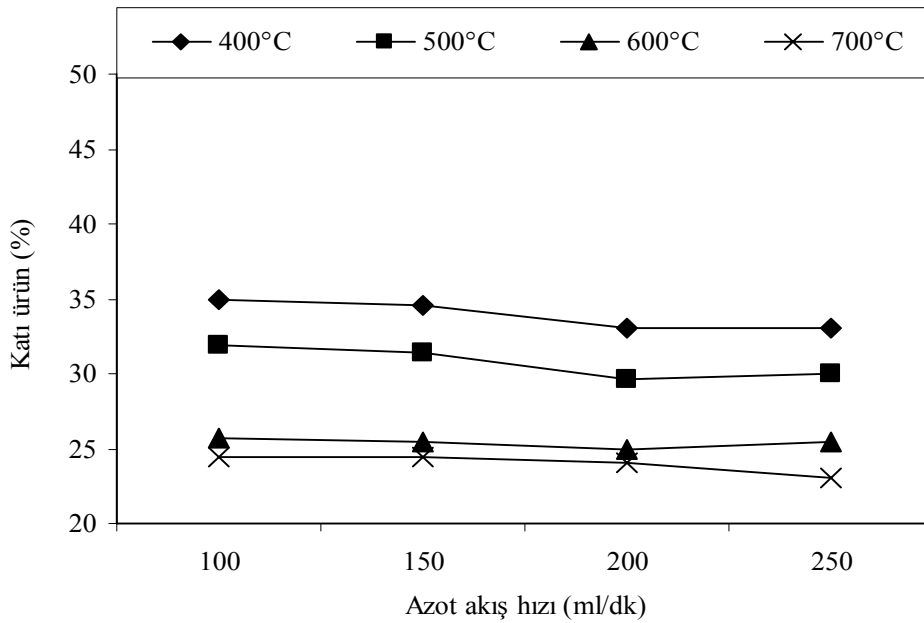
Bu bölümde hızlı piroliz yönteminde ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Bu çalışmada sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. Deney sonuçları incelendiğinde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği  $0,250 < D_p < 0,150$  mm parçacık boyutunda ki fındık kupulası seçildi ve piroliz ürün verimleri üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Elde edilen deney sonuçları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 20–23).



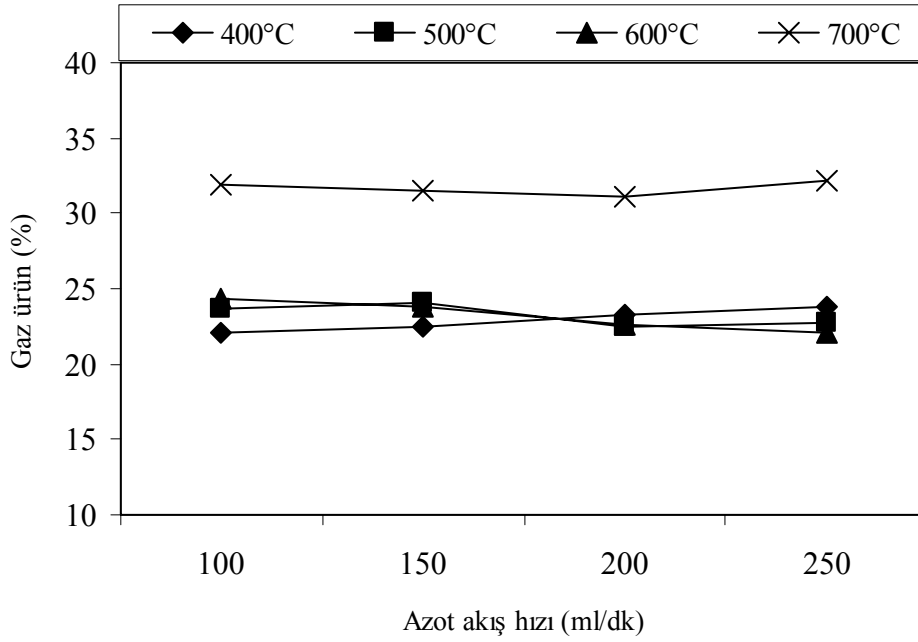
Şekil 20. 0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklardaki piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 21. 0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklardaki sıvı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 22. 0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklardaki katı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 23. 0,250–0,150 mm parçacık boyutlu fındık kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklardaki gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisi

Şekil 20 incelendiğinde piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızının artmasıyla birlikte sürekli bir artış içinde olduğu tespit edildi. En yüksek piroliz dönüşümüne 400 °C sıcaklıkta, 200 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında % 66,94 ile, 500 °C sıcaklıkta 200 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında % 70,43 ile, 600 °C sıcaklıkta, 200 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında % 75,1 ile, 700 °C sıcaklıkta, 250 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında % 76,9 ile ulaşılmıştır.

Azot gazı akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisine bakıldığı zaman (Şekil 21) düşük sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin fazla değişmediği gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise sürükleyici gaz akış hızının artmasıyla sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının 100'den 250 cm<sup>3</sup>/dak'ya çıkmasıyla sıvı ürün veriminin 400 °C'de % 42,93'den % 43,12'ye çıktığı, 500 °C'de % 44,40'dan % 47,95'e çıktığı, 600 °C'de % 49,90'dan % 52,52'ye çıktığı fakat sürükleyici gaz akış hızının 200'den 250 cm<sup>3</sup>/dak'ya çıkması ile tekrar % 51,45'e düştüğü gözlenmiştir. 700 °C'de ise % 45,65'den % 44,70'e düştüğü gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 600 °C'de 200 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında % 52,52 ile ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Katı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik (Şekil 22) incelendiğinde, hem düşük sıcaklıklarda hem de yüksek sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile katı ürün veriminin azaldığı gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının

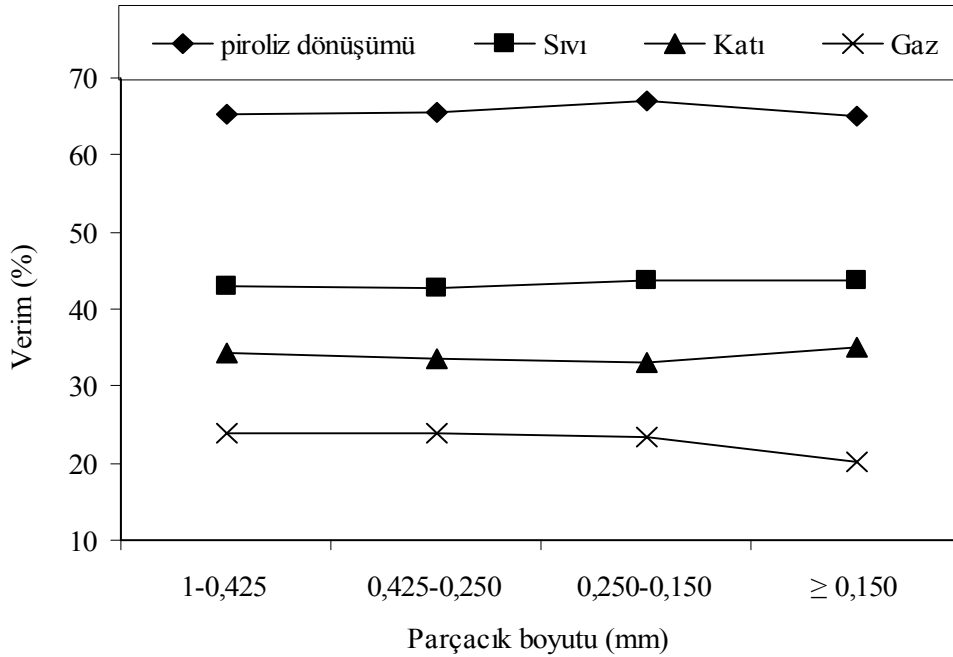


100'den 250 cm<sup>3</sup>/dak'ya çıkmasıyla katı ürün veriminin 400 °C'de % 35'den % 33,08'e, 500 °C'de % 31,90'dan % 30,05'e düştüğü, 600 °C'de % 25,70'den % 25,45'e ve 700 °C'de ise % 24,40'dan % 23,10'a düştüğü gözlenmiştir.

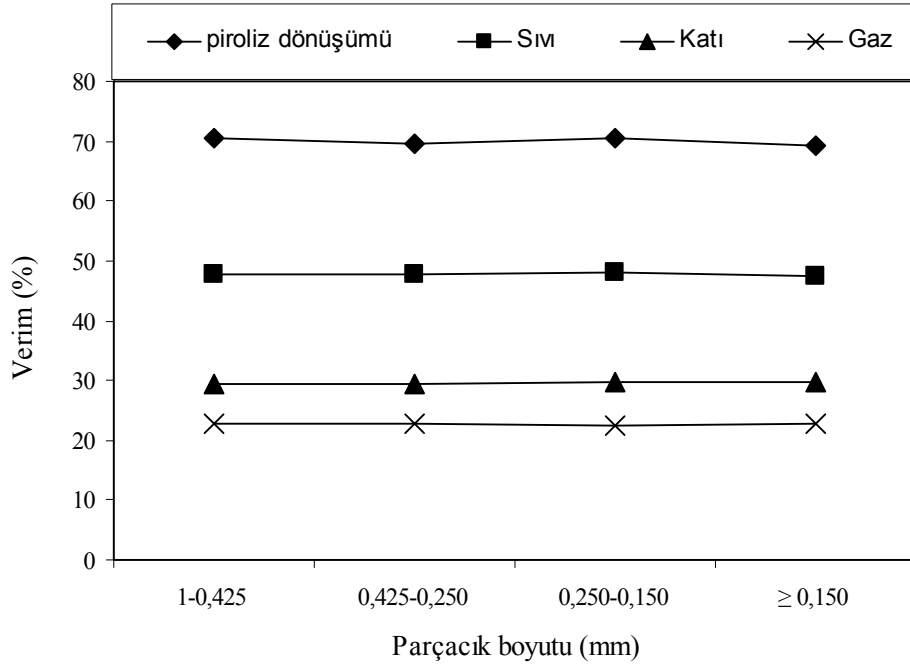
Gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik (Şekil 23) incelendiğinde, sürükleyici gaz akış hızının artması ile her bir sıcaklık için gaz ürün veriminde belirgin bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

### 3.2.3. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi

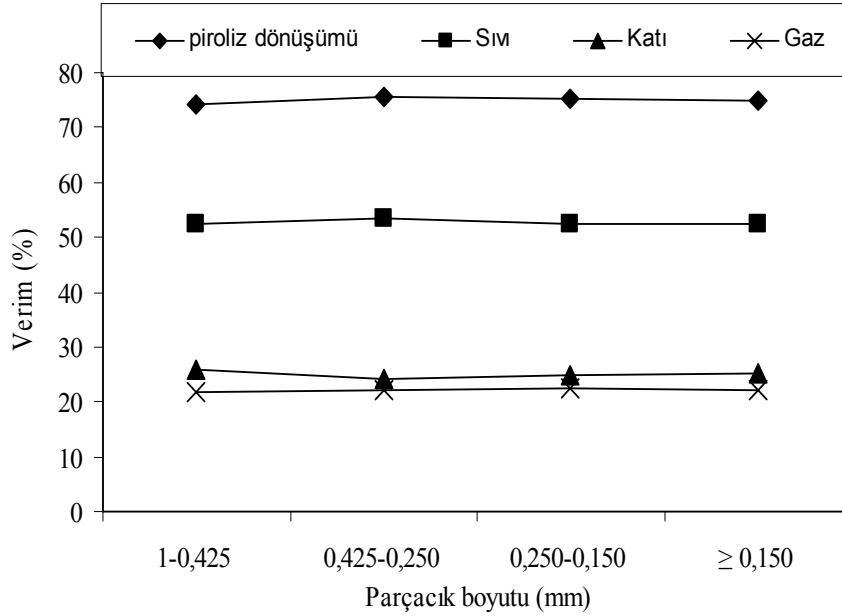
Ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisinin incelenmesi amacıyla, değişik piroliz sıcaklıklarında 200 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızında  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda piroliz ürün verimlerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 24- 27).



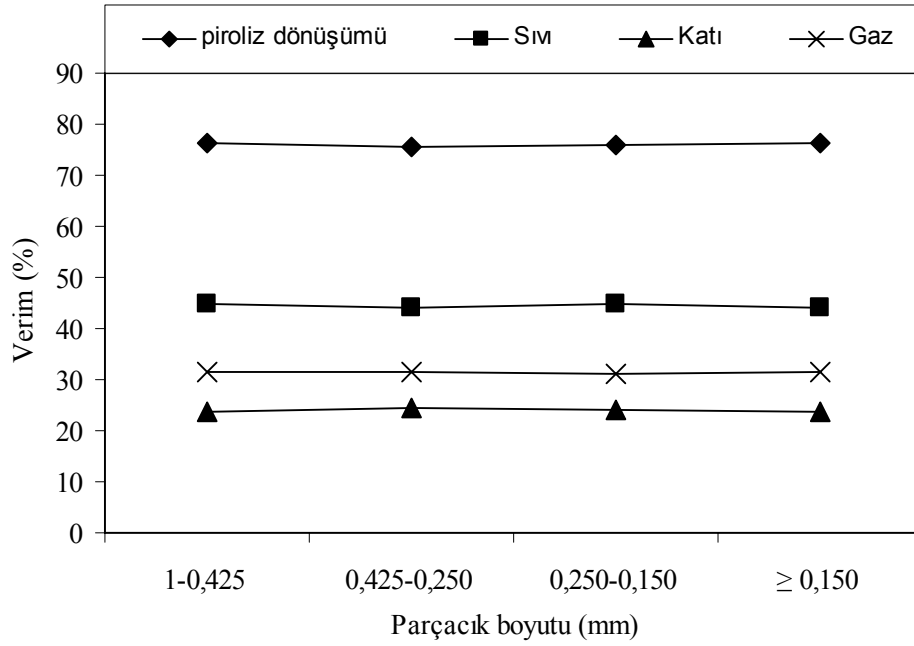
Şekil 24. 400 °C sıcaklıkta ve 200 mL/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 25. 500 °C sıcaklıkta ve 200 mL/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 26. 600 °C sıcaklıkta ve 200 mL/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 27. 700 °C sıcaklıkta ve 200 mL/dak azot akış hızında fındık kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi

Piroliz ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisinin incelendiği bu bölümde (Şekil 24–27) dört farklı piroliz sıcaklığı için de parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün verimlerinde belirgin bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Genel olarak hızlı piroliz de kullanılan biyokütlenin parçacık boyutunun 2 mm den daha düşük olduğu durumlarda parçacık boyutunun değişmesi ürün verimini etkilememektedir. 600 °C sıcaklıkta  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm parçacık boyutları için sıvı ürün verimleri sırasıyla % 42,91, % 42,68, % 43,60 ve % 43,78 olarak belirlenmiştir.

### 3.3. Katalizörlü Piroliz Sonuçları

Katalizörlü piroliz deneylerinde normal ortamda elde edilen ürün verimlerini iyileştirmek için ZnO katalizörü kullanıldı. Sıvı ürün verimi başta olmak üzere; ürün verimlerini artırmak amacıyla uygun katalizör oranı belirlendi. Yapılan incelemeler sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimlerinin elde edildiği 200 cm<sup>3</sup>/dak azot gazı akış hızı ve  $0,250 < D_p < 0,150$  mm parçacık boyutunda 400, 500, 600 ve 700 °C'deki piroliz sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirildi.

### 3.3.1. Katalizör Yüzdesinin Ürün Verimi Üzerine Etkisi

Katalizör yüzdesinin ürün verimi üzerine etkisinin incelenmesiyle elde edilen sonuçlar Tablo 30-33'de verilmiştir.

Tablo 30. Fındık kupulasının 400 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı: 400 °C Azot akış hızı: 200 cm <sup>3</sup> /dak Parçacık boyutu: 0,250- 0,150 mm				
Katalizör oranı (%)	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
2	67,73	44,15	32,27	23,58
4	67,70	44,10	32,30	23,60
6	68,90	45,13	31,10	23,77
8	68,30	43,20	31,70	25,10
10	68,57	42,90	31,43	25,67

Tablo 31. Fındık kupulasının 500 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı: 500 °C Azot akış hızı: 200 cm <sup>3</sup> /dak Parçacık boyutu: 0,250- 0,150 mm				
Katalizör oranı (%)	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
2	71,85	47,50	28,15	24,35
4	71,99	47,59	28,01	24,40
6	73,20	49,15	26,80	24,05
8	72,85	47,70	27,15	24,85
10	72,90	48,10	27,10	24,80

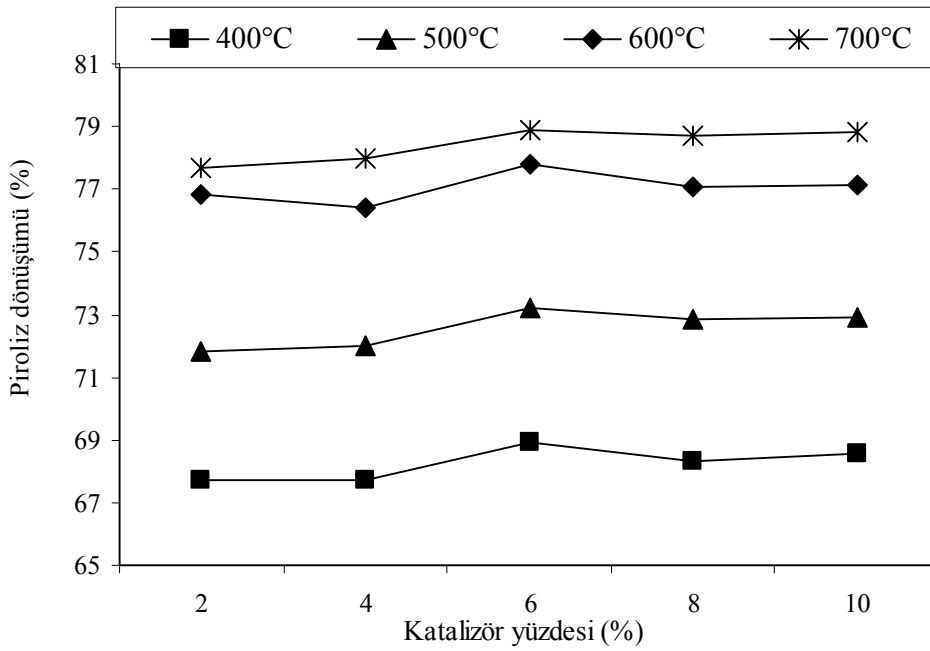
Tablo 32. Fındık kupulasının 600 °C 'deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı: 600 °C Azot akış hızı: 200 cm <sup>3</sup> /dak Parçacık boyutu: 0,250- 0,150 mm				
Katalizör oranı (%)	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
2	76,85	53,10	23,15	23,75
4	76,44	56,45	23,56	19,99
6	77,81	57,60	22,19	20,21
8	77,10	56,12	22,90	20,98
10	77,14	53,34	22,86	23,80

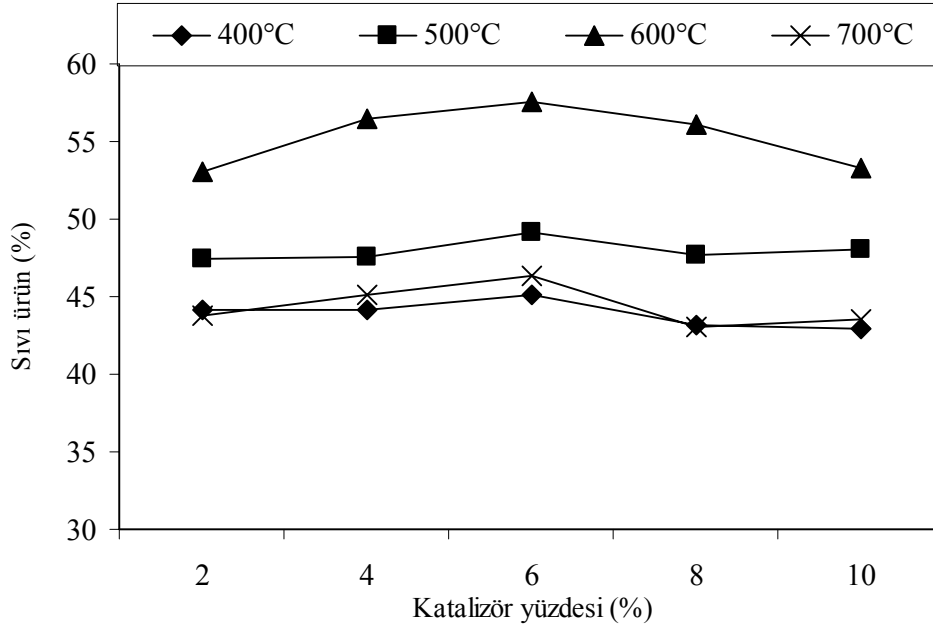
Tablo 33. Fındık kupulasının 700 °C ‘deki pirolizinden elde edilen katalizörlü deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı: 700 °C		Azot akış hızı: 200 cm <sup>3</sup> /dak		Parçacık boyutu: 0,250- 0,150 mm	
Katalizör oranı (%)	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)	
2	77,70	43,75	22,30	33,95	
4	77,99	45,10	22,01	32,89	
6	78,90	46,30	21,10	32,60	
8	78,70	43,10	21,30	35,60	
10	78,83	43,50	21,17	35,33	

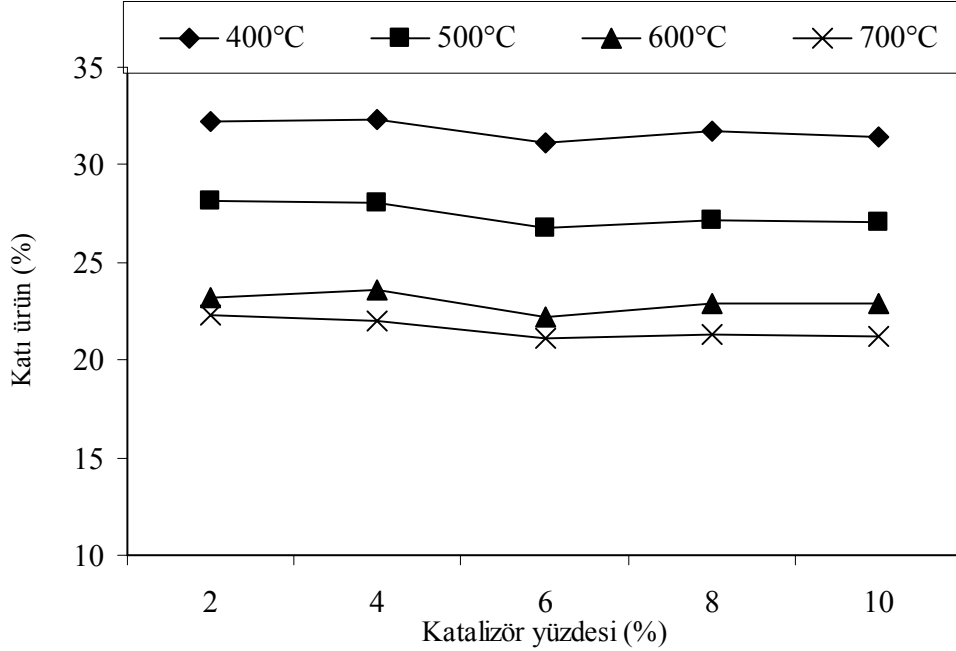
Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar değerlendirilerek piroliz dönüşümü, sıvı, katı ve gaz ürün verimlerinin katalizör yüzdesiyle nasıl değiştiği sırasıyla Şekil 28, Şekil 29, Şekil 30 ve Şekil 31’de gösterilmiştir.



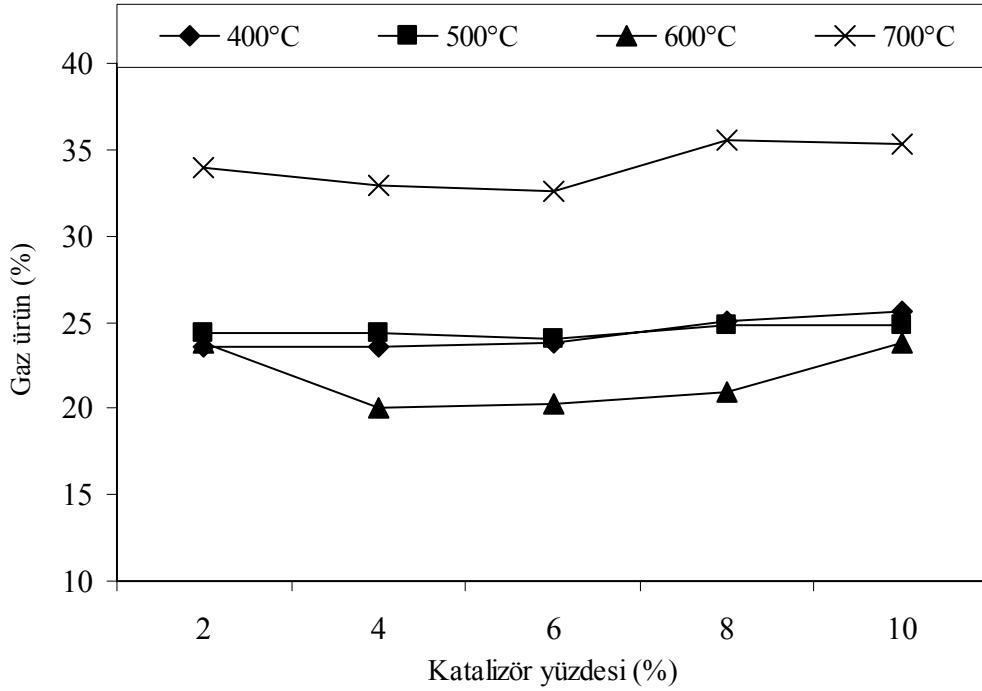
Şekil 28. Fındık kupulasının pirolizinde 200 mL/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümü üzerine katalizör yüzdesinin etkisi



Şekil 29. Fındık kupulasının pirolizinde 200 mL/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi



Şekil 30. Fındık kupulasının pirolizinde 200 mL/dak azot gazı akış hızında ve 0,250- 0,150 mm parçacık boyutunda değişik piroliz sıcaklıklarında katı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi



Şekil 31. Fındık kupulasının pirolizinde 200 mL/dak azot gazı akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve değişik piroliz sıcaklıklarında gaz ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi

Piroliz dönüşümünün katalizör yüzdesiyle değişiminin incelendiği Şekil 28'e bakıldığında zaman katalizör yüzdesinin artması ile azda olsa bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Piroliz dönüşümü 600 °C 'de % 76,85'den % 6 oranında katalizörün ilavesi ile % 77,81'e yükseldiği gözlenmiştir. Benzer durum diğer piroliz sıcaklıklarında da gözlenmektedir.

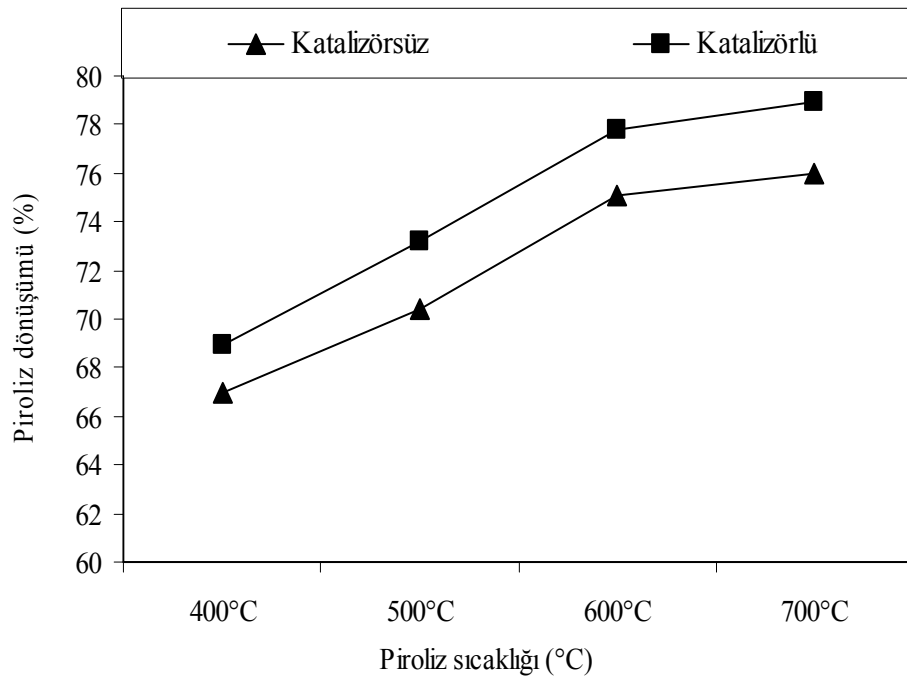
Şekil 29'a göre katalizör yüzdesiyle sıvı ürün veriminin değişimi incelendiğinde katalizör oranının % 6 olduğu durumda en yüksek sıvı ürün verimi olan % 57,60'a ulaşılmıştır. Katalizör yüzdesinin daha fazla artırılması sıvı ürün veriminde azalmaya neden olmaktadır ve katalizör yüzdesinin % 10'a çıkmasıyla sıvı ürün verimi % 53,34'e kadar düştüğü gözlenmiştir.

Şekil 30 incelendiğinde katı ürün veriminin katalizör yüzdesinin artmasıyla düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. 500 °C'de katalizör yüzdesinin artması ile katı ürün veriminin % 28,25'den % 27,10'a düştüğü gözlenmiştir.

Şekil 31'de ise 600 °C'de gaz ürün veriminde katalizör yüzdesinin artması ile ürün veriminin % 23,75'den katalizör oranının % 6'ya çıkmasıyla % 20,21'e düştüğü ve katalizör yüzdesinin % 10'a çıkmasıyla tekrar % 23,80'e çıktığı gözlenmiştir.

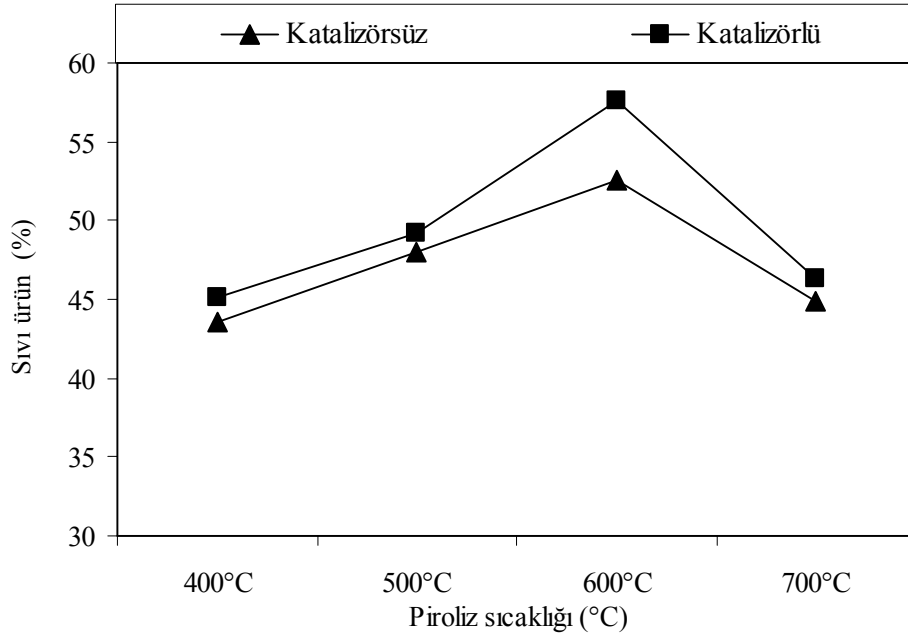
### 3.3.2. Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Verimlerinin Karşılaştırılması

Yapılan çalışmalar sonucunda katalizörün kullanımının piroliz sıvı ürün verimini artırdığı gözlenmiştir. Katalizör oranının % 6 olduğu durumda en yüksek sıvı ürün verimi elde edildiği için karşılaştırmalar bu oran üzerinden gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sonuçlar, sırasıyla sıvı ürün, piroliz dönüşümü, katı ürün ve gaz ürün olarak Şekil 32, Şekil 33, Şekil 34 ve Şekil 35’de karşılaştırılmıştır.

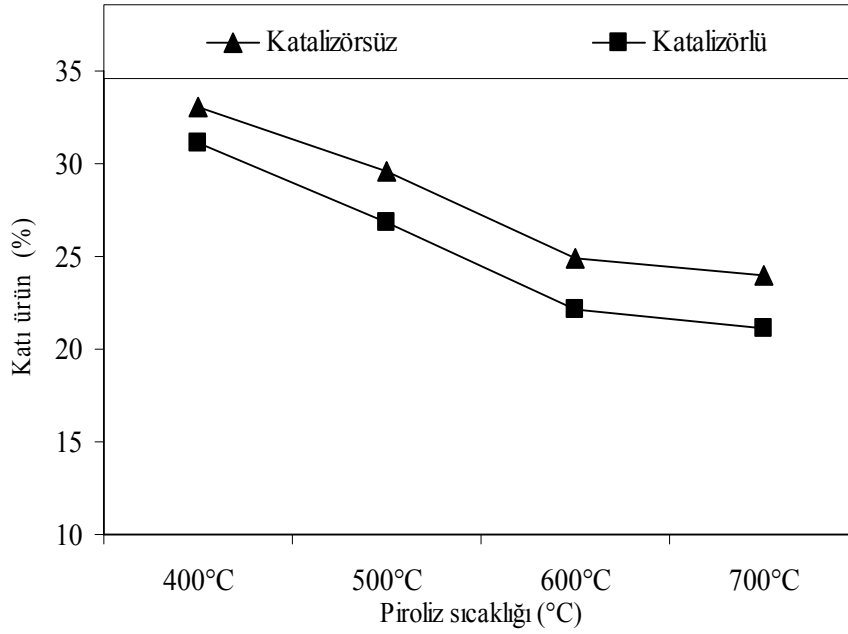


Şekil 32. Fındık kupulasının pirolizin de 200 mL/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz piroliz dönüşümü verimlerinin karşılaştırılması

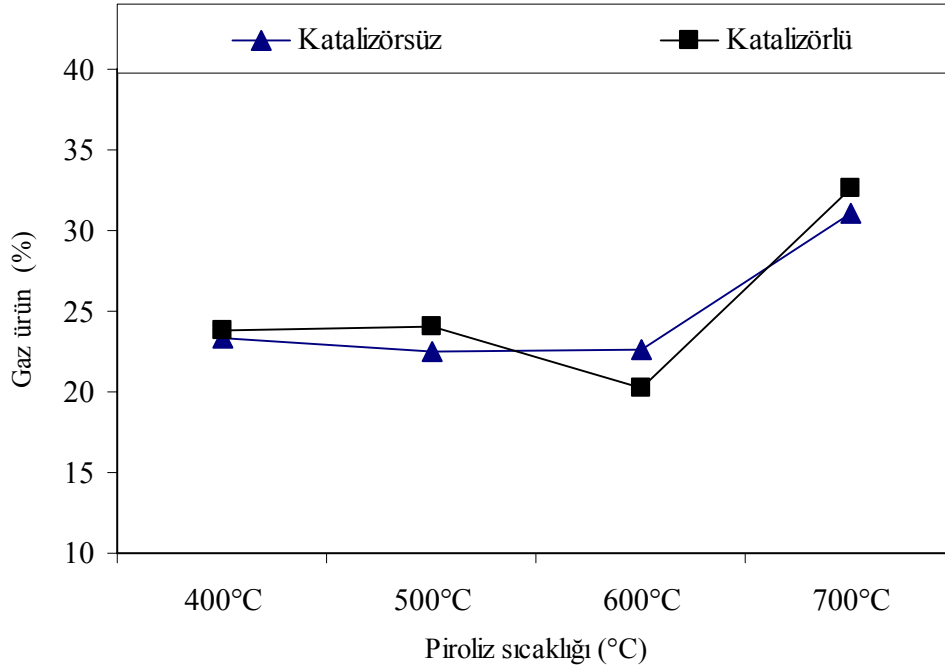




Şekil 33. Fındık kupulasının pirolizin de 200 mL/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 34. Fındık kupulasının pirolizin de 200 mL/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz katı ürün verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 35. Fındık kupulasının pirolizinin de 200 mL/dak azot akış hızında ve 0,250-0,150 mm parçacık boyutunda değişik sıcaklıklardaki katalizörlü ve katalizörsüz gaz ürün verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 32’de hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda sıcaklığın artması sonucu piroliz dönüşümünün sürekli bir artış gösterdiği ve 400 °C’de piroliz dönüşümü % 66,94 iken katalizör kullanımıyla bu oran % 68,90’a yükseldiği gözlenmiştir. 500 °C sıcaklıkta katalizörsüz piroliz dönüşümü % 70,43 iken katalizörün kullanılmasıyla % 73,2’ye, 600 °C’de katalizörsüz piroliz dönüşümü %75,10 iken katalizörle bu oran % 77,81’e, 700 °C’ de % 76,00 olan piroliz dönüşümü katalizörün kullanılmasıyla % 78,90 değerine yükselmektedir. Piroliz sıcaklığının yükselmesi ile hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda piroliz dönüşümünün sürekli bir şekilde artış gösterdiği belirlenmiştir. Katalizörsüz deneylerde elde edilen verilere bakıldığında 400 °C’de piroliz dönüşümü % 66,94 iken piroliz sıcaklığının 700 °C’ye çıkmasıyla % 76,00’ya ulaşmıştır. Benzer durum katalizörlü deneylerde de gözlenmiştir. 400 °C’de piroliz dönüşümü % 68,90 iken piroliz sıcaklığının 700 °C’ye çıkmasıyla % 78,90’ya ulaşmıştır.

Şekil 33 incelendiğinde piroliz sıcaklığının artmasıyla hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde elde edilen sıvı ürün verimlerinin 600 °C’ye kadar arttığı ve daha sonra sıcaklığın artırılmasıyla azaldığı gözlenmiştir. Katalizörsüz ortamda 400 °C’de % 43,60 olan sıvı ürün verimi sıcaklığın 600 °C’ye çıkmasıyla % 52,52’ ye yükselmekte

ve daha sonra sıcaklığın 700 °C'ye çıkmasıyla % 44,90'a düşmektedir. Katalizörlü ortamda ise 400 °C'de % 45,13 olan sıvı ürün verimi sıcaklığın 600 °C'ye çıkmasıyla % 57,60'a yükselmekte ve sıcaklığın 700 °C'ye çıkmasıyla % 46,30'a düşmektedir. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu 600 °C'de katalizörsüz sıvı ürün verimi % 52,52 iken katalizörün kullanılmasıyla % 57,60'a yükseldiği gözlenmiştir. Elde edilen bu veriler değerlendirildiğinde katalizörün kullanılması sıvı ürün veriminde yaklaşık olarak % 5'lik bir artış sağladığı tespit edilmiştir.

Katı ürün verimi için, (Şekil 34) hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde elde edilen sonuçlardan sıcaklığın artması ile katı ürün veriminin sürekli bir düşüş içerisinde olduğu gözlenmiştir. Katalizörsüz deneylerde sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye çıkarılmasıyla katı ürün veriminin % 33,06'dan % 24,00'a düştüğü ve katalizörlü deneylerde ise sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye çıkarılmasıyla ürün veriminin % 31,10'dan % 21,10'a düştüğü tespit edilmiştir.

Şekil 35'e bakıldığında ise katı ürün yüzdesindeki düşüşe paralel olarak gaz ürün veriminde yine hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda 600 °C'ye kadar fazla değişmediği ve 600 °C'den sonra ise gaz ürün veriminin hızlı bir şekilde yükseldiği tespit edilmiştir.

### **3.4. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu**

Optimum koşullarda elde edilen (600 °C, 200 mL/dak, 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu) piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### **3.4.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analiz Sonuçları**

Katalizörsüz ortamda piroliz işlemi sonucunda ele geçen sıvı ürün diklorometanla suyundan uzaklaştırıldıktan sonra sıvı ürün bir gece n-pentanda bekletildi ve pentanda çözünen ve çözünmeyen kısım olarak iki fraksiyona ayrıldı. Aynı işlem katalizör kullanıldığı durumda elde edilen piroliz sıvısı içinde gerçekleştirildi. Bu işlemlerden sonra ele geçen fraksiyonlara elementel analiz alınarak C, H, O ve N içerikleri, H/C ve O/C oranları ile üst ısıl değerleri belirlendi (Tablo 34).

Tablo 34. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvılarının pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz ortam		Katalizörlü ortam	
	n-pentanda çözünen (%)	n-pentanda çözünmeyen (%)	n-pentanda çözünen (%)	n-pentanda çözünmeyen (%)
Ağırlıkça (%)	56	44	67	33
Karbon	71,16	55,74	76,40	57,90
Hidrojen	10,32	5,29	11,65	5,98
Oksijen	18,15	38,19	11,74	35,38
Azot	0,37	0,78	0,21	0,74
H/C	1,74	1,14	1,83	1,24
O/C	0,19	0,51	0,12	0,46
Üst Isıl Değer(kJ/g)	35,13	21,69	39,18	23,55

### 3.4.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisi ile Fraksiyonlanması

Hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen fındık kupulasının hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerden pentanda çözünen kısım kolon kromatografisi yöntemi ile pentan fraksiyonu, toluen fraksiyonu, dietil eter fraksiyonu, kloroform fraksiyonu, aseton fraksiyonu ve metanol fraksiyonu olmak üzere altı fraksiyona ayrıldı. Elde edilen sonuçlar ağırlıkça % olarak hesaplanmıştır (Tablo 35).

Tablo35. Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen pentanda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonların ve pentanda çözünen fraksiyondan elde edilen alt fraksiyonların ağırlıkça % oranları

Sıvı ürün	% Verim (Ağırlıkça)							
	Pentanda Çözünen	Pentanda Çözünmeyen	Pentan Fraks.	Toluen Fraks.	Dietil eter Fraks.	Kloroform Fraks.	Aseton Fraks.	MeOH Fraks.
Katalizörsüz	56	44	24	30	8	7	11	20
Katalizörlü	68	32	36	27	6	6	10	15

Tablo 35'deki sonuçlar incelendiğinde katalizörsüz deneylerden elde edilen pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımların ağırlıkça yüzde oranları sırasıyla % 56 ve % 44 iken katalizörün kullanılmasıyla bu oran pentanda çözünen kısım için % 68'e yükselirken, pentanda çözünmeyen kısım için ise % 32'ye gerilemiştir.

Pentanda çözünen kısma kolon kromatografisi uygulanarak elde edilen alt fraksiyonların ağırlıkça yüzdeleri incelendiğinde ise, katalizör kullanılmasıyla polar fraksiyonlarda belli oranda düşüş gözlenirken, apolar fraksiyonlarda belli miktarda artış gözlemlendi.

Bu kısımdan sonra pentanda çözünen kısmın kolon kromatografisi sonucunda elde edilen alt fraksiyonlarının spektroskopik tekniklerle yapılarının aydınlatılması incelendi.

### 3.4.3. *n*-Pentan Alt Fraksiyonlarının Analizi

*n*-Pentan alt fraksiyonun yapısını aydınlatılabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC teknikleri uygulandı.

Tablo 36. katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

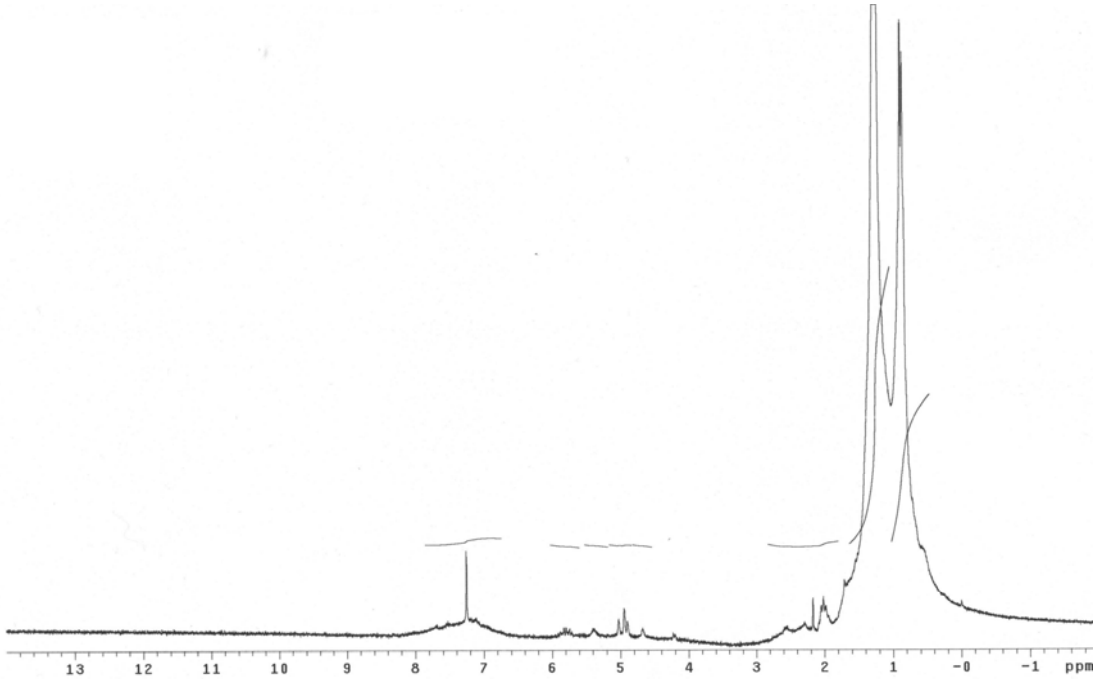
Tablo 36. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Pentan alt fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon	74,60	79,54
Hidrojen	11,37	12,27
Oksijen	14,03	8,19
Azot	-	-
H/C Molar Oranı	1,83	1,97
O/C Molar Oranı	0,14	0,08
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	37,98	41,38

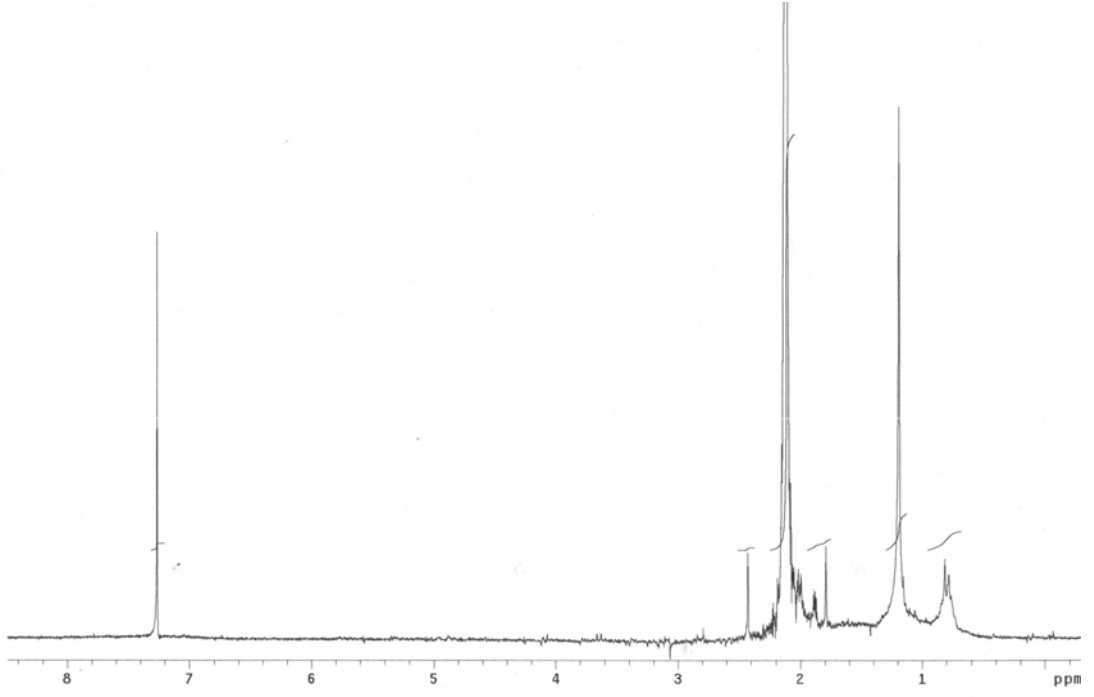
DeneySEL sonuçlar incelendiğinde, katalizörsüz ortamda elde edilen karbon yüzdesi % 74,60 iken katalizörün kullanılmasıyla bu oranın % 79,54'e yükseldiği gözlemlendi. Benzer şekilde katalizör kullanımıyla pentan alt fraksiyonundaki hidrojen içeriği % 11,37'den % 12,27 ye yükselmiştir. Bu şekilde pentan alt fraksiyonunun katalizör kullanılmasıyla

hidrojen ve karbon yüzdelerinin artması enerji değerini de 37,98'den 41,38 kJ/g 'e yükselmiştir.

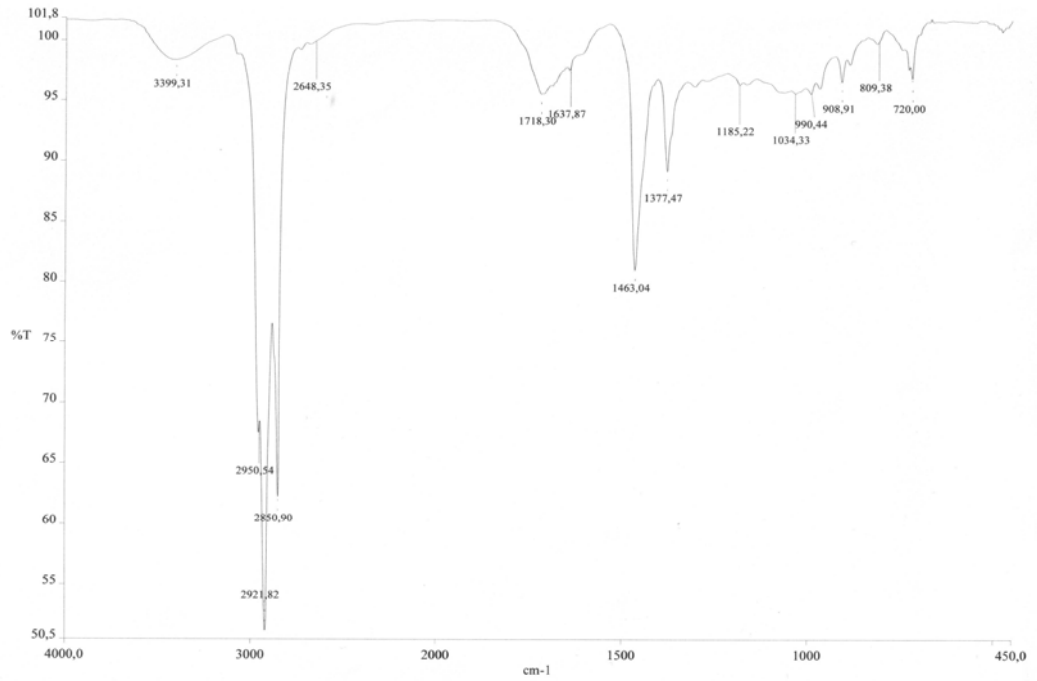
Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden sonra elde edilen pentan alt fraksiyonlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 36 ve Şekil 37'de görülmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde hidrokarbonlara ait metil ve metilen protonlarının yukarı alanda vermiş oldukları pikler görülmektedir. 4,5–6,5 ppm civarındaki pikler olefinlere ait çifte bağa komşu hidrojenleri ifade etmektedir. Bu spektrumlardan yola çıkarak pentan alt fraksiyonunun alifatik metil ve metilen protonlarını ayrıca olefinik protonları ihtiva ettiğini, dolayısıyla genel olarak hidrokarbonlardan oluştuğu söylenebilir.



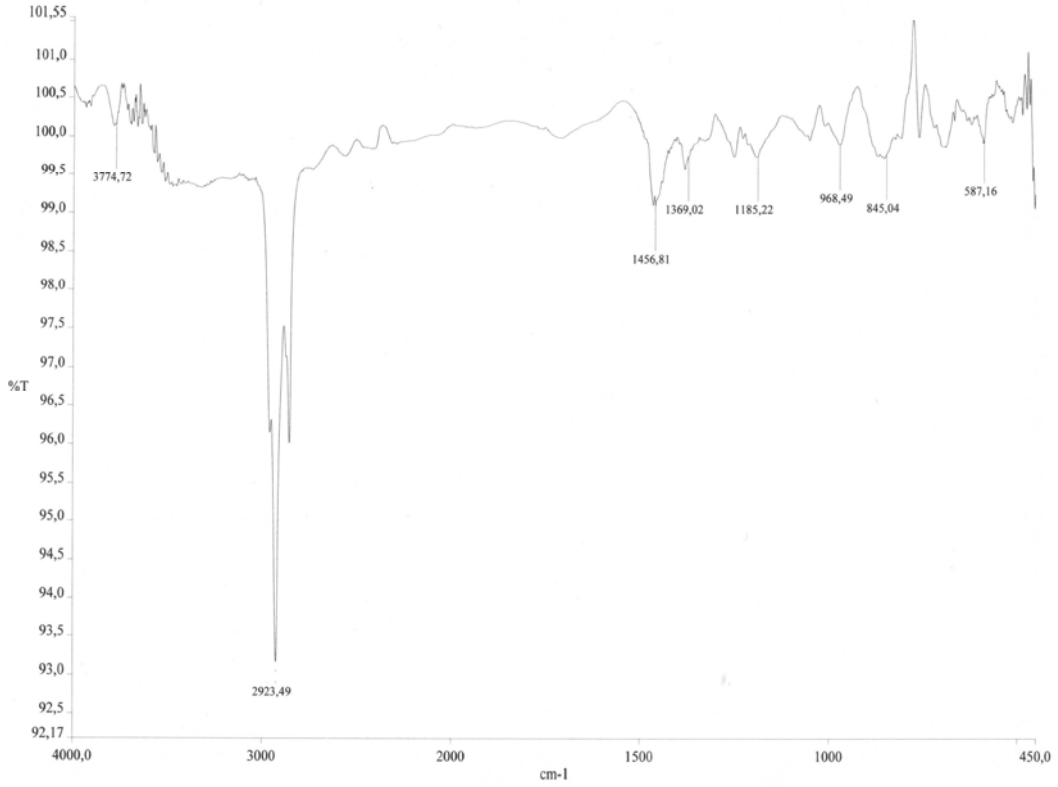
Şekil 36. Katalizörsüz ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 37. Katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



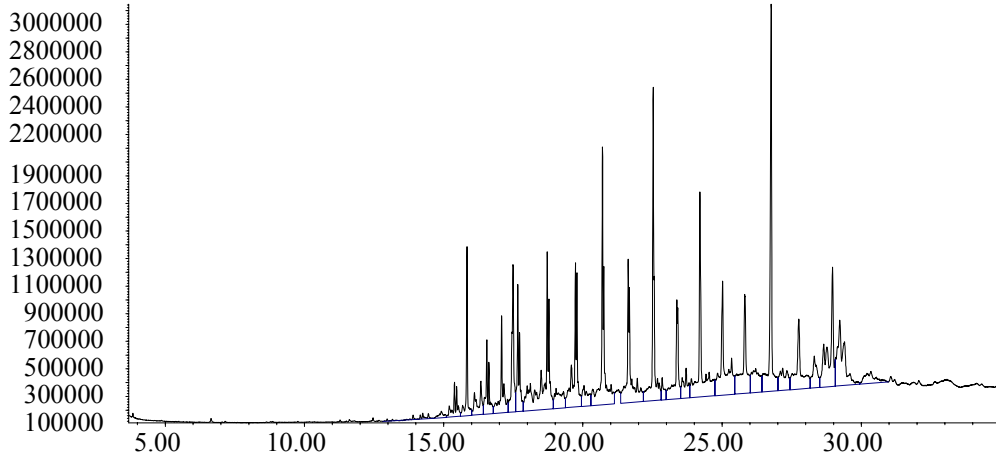
Şekil 38. Katalizörsüz ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonun IR spektrumu



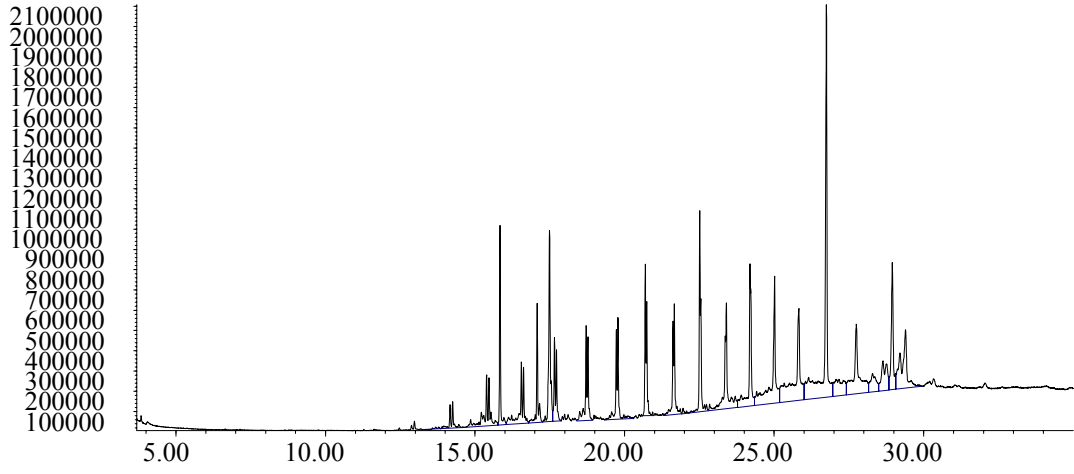
Şekil 39. Katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonun IR spektrumu

Şekil 38 ve Şekil 39'da sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde 2850 ve 2930  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında görülen pikler alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1463  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_2$  gruplarının makaslama titreşim bantları, 1456  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının titreşim bantları, 1637  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bandını göstermektedir. 1377  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları bize pentan alt fraksiyonunun hidrokarbonlardan oluştuğunu göstermektedir.





Şekil 40. Katalizörsüz ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonunun GC spektrumu



Şekil 41. Katalizörlü ortamda elde edilen pentan alt fraksiyonunun GC spektrumu

Tablo 37. Katalizörsüz ve katalizörlü ortam pirolizinden elde edilen pentan fraksiyonlarının GC analizi

No	Bileşik adı	% FID		Deneysel RT	Deneysel RI	Literatür RI
		Katalizörsüz	Katalizörlü			
1	1- Hegzadeken	1,29	0,78	14,25	1590	1589
2	Hegzadekan	–	0,35	14,27	1600	1600
3	1-Heptadeken	–	2,01	15,41	1693	1690
4	Heptadekan	–	1,10	15,43	1702	1700
5	1-Oktadeken	2,05	1,80	16,57	1793	1793
6	Oktadekan	–	1,21	16,59	1799	1800
7	1-Nonadeken	2,81	1,57	17,67	1892	1895
8	Nonadekan	–	1,01	17,69	1901	1900
9	1-Eikosen	4,04	2,05	18,74	1986	1988
10	Eikosan	3,30	1,50	18,76	2002	2000
11	1-Henikosen	3,10	2,05	19,75	2098	2098
12	Henikosan	2,03	1,60	19,76	2103	2100
13	1-Dokasen	4,20	2,43	20,71	2187	2190
14	Dokasan	2,70	1,70	20,73	2202	2200
15	1-Trikosen	3,15	2,26	21,64	2288	2288
16	Trikosan	2,15	1,40	21,66	2301	2300
17	1-Tetrakosen	6,18	3,01	22,53	2389	2390
18	Tetrakosan	–	2,07	22,55	2400	2400
19	1-Pentakosen	3,02	3,12	23,39	2496	2496
20	Pentakosan	1,77	1,75	23,41	2502	2500
21	1-Hegzakosen	6,47	5,21	24,21	2592	2593
22	1-Heptakosen	5,45	–	25,01	2684	2686
23	Heptakosan	–	6,56	25,03	2701	2700
24	Oktakosan	4,23	7,45	25,82	2801	2800
25	Nonakosan	7,65	13,95	26,76	2900	2900
26	Triakontan	3,73	5,55	27,75	3000	3000
27	Hentriakontan	–	4,03	28,95	3102	3100
28	1-Dotriakonten	1,34	–	30,34	3187	3188
29	Dotriakontan	–	1,10	30,34	3198	3200
<b>Toplam</b>		<b>70,66</b>	<b>78,71</b>			

Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen pentan alt fraksiyonlarına uygulanan GC analizleri sonuçları Tablo 37’de verilmiştir. Katalizörsüz ortam için verilen sonuçlara bakıldığında bu fazın bileşenlerinin genellikle 16 karbondan 32 karbona kadar değişen alkan ve aklenleri ihtiva ettiği belirlenmiştir. Katalizörlü ortam için verilen sonuçlar incelendiğinde ise 16 karbondan 32 karbona kadar alkan ve alken içerdiği görülmektedir. Katalizörsüz ortamda elde edilen sonuçlar incelendiğinde katalizör kullanılmadığı durumda ana ürünler genellikle aklenler olurken, katalizörün kullanılmasıyla ana ürünlerin genellikle alkanlardan oluştuğu belirlendi. Katalizörlü ortamdaki ana ürünler 1-Eikosen, 1- Tetrakosen, 1- Hegzakosen, 1- Heptakosen, oktakosan ve nonakosan iken katalizörlü ortamda ise 1- Hegzakosen, heptakosan, oktakosan,

nonakosan, triakontan ve hentriakontan olduğu tespit edildi. Katalizörün kullanılmasıyla elde edilen pentan alt fraksiyonun yüzdesi artmakta ve daha fazla sayıda hidrokarbon içerdiği görülmektedir. Hidrokarbon içeriğinin artması enerji değerini artırmakta ve elde edilen pentan alt fraksiyonun enerji değerinin dizelin enerji değerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum H/C oranına bakılarak ta ifade edilebilir. Katalizörsüz ortamdaki H/C oranı 1,83 iken katalizörün kullanılması ile bu oran 1,97'ye yükseldiği gözlenmiştir.

#### 3.4.4. Toluen Alt Fraksiyonlarının Analizi

Toluen alt fraksiyonun yapısını aydınlatabilmek için bu fraksiyona sırasıyla elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC teknikleri uygulandı.

Tablo 38 katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonun elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

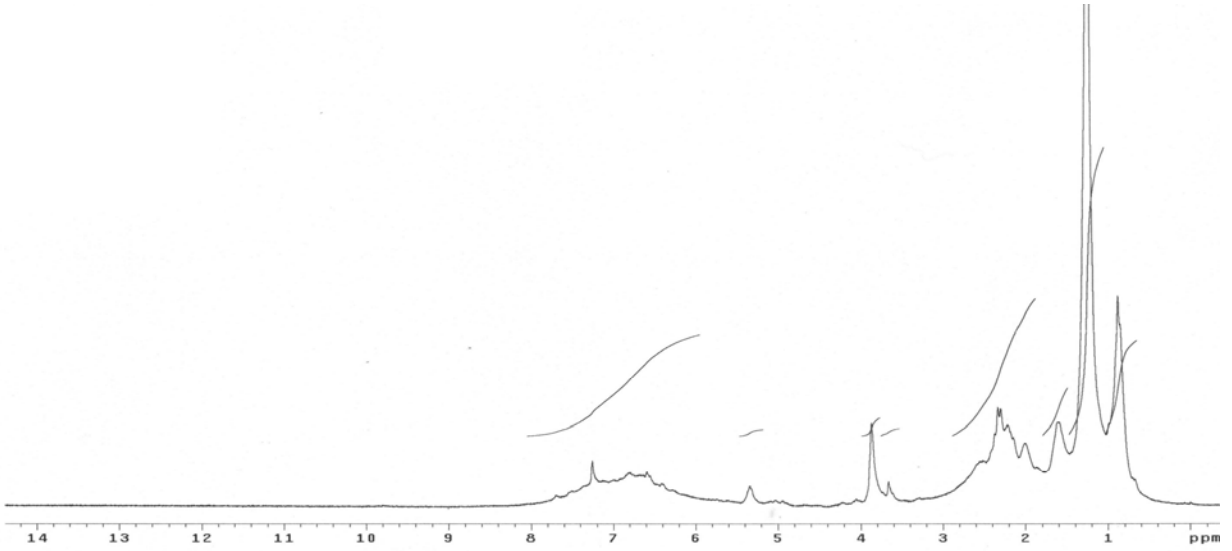
Tablo 38. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen toluen alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları

Bileşen	Toluen alt fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon	72,74	73,92
Hidrojen	9,29	10,72
Oksijen	16,07	14,64
Azot	0,78	0,72
H/C Molar Oranı	1,53	1,74
O/C Molar Oranı	0,16	0,15
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	34,67	36,92

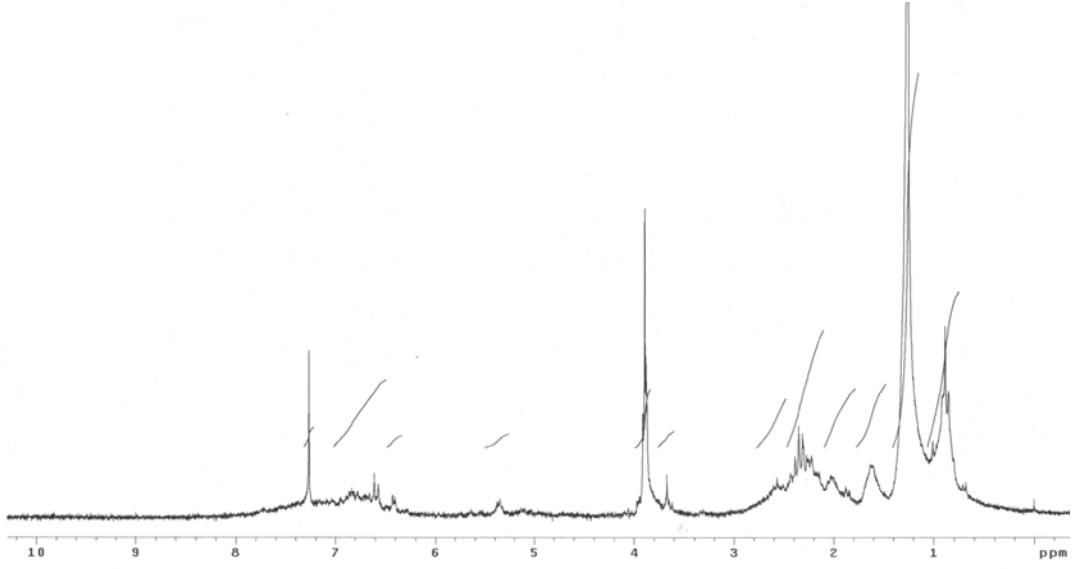
Toluen alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde karbon ve hidrojen oranlarının katalizörün kullanılmasıyla sırasıyla karbon için % 72,74'den % 73,92'ye, hidrojen için ise % 9,29'dan % 10,72'ye yükseldiği gözlenmektedir. Diğer taraftan C ve H yüzdesinin artması ile üst ısıl değer de 34,67'den 36,92 kJ/g 'a yükselmiştir. Üst ısıl değer bu yükselişin başka bir sebebi ise katalizör kullanılmasıyla oksijen yüzdesinin % 16,07'den % 14,64'e düşmesidir.

Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde elde edilen toluen alt fraksiyonların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları (Şekil 42–43) incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1,20 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına

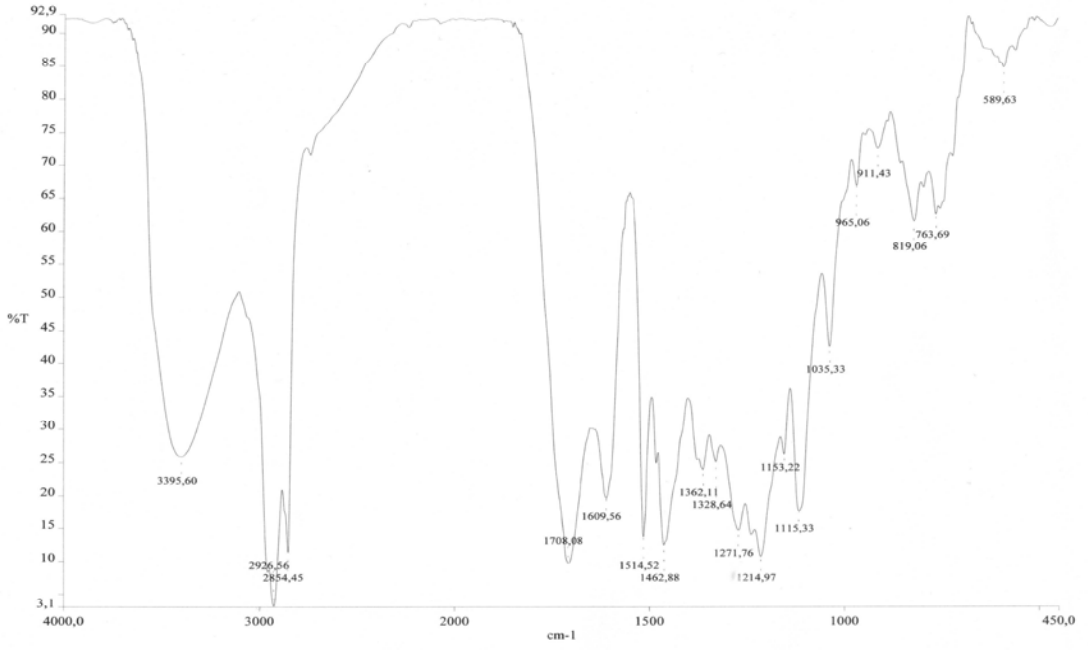
ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise, karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 4 ppm civarında çıkan pikler oksijene komşu protonlara ait olan piklerdir. 7 ppm civarında çıkan pikler aromatik bölgeye ait olan protonları göstermektedir. 2–3 ppm arasındaki piklerin aromatik halkaya  $\alpha$  konumunda bağlı metil, metilen ve metin gruplarını, 1,6 ppm civarında görülen piklerin ise aromatik halkaya  $\beta$  konumunda bağlı olan metil, metilen ve metin gruplarını göstermektedir. Bu protonların varlığı aromatik halkaya alkil gruplarının bağlı olduğunu göstermektedir. 5-6 ppm arasında görülen piklerin fenolik OH gruplarına ait hidrojen yada olefinik protonlar olduğu görülmektedir. 3,5–4 ppm arasında görülen piklerin ise halka birleştiren metilen gruplarına ait olduğu anlaşılmaktadır.



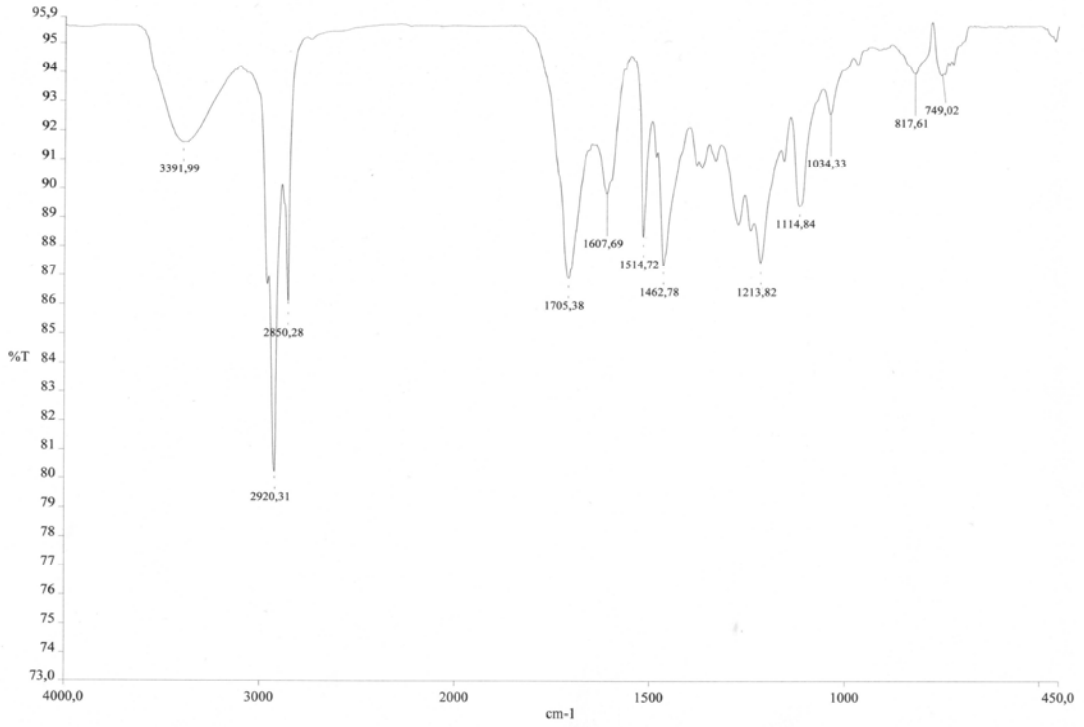
Şekil 42. Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 43. Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

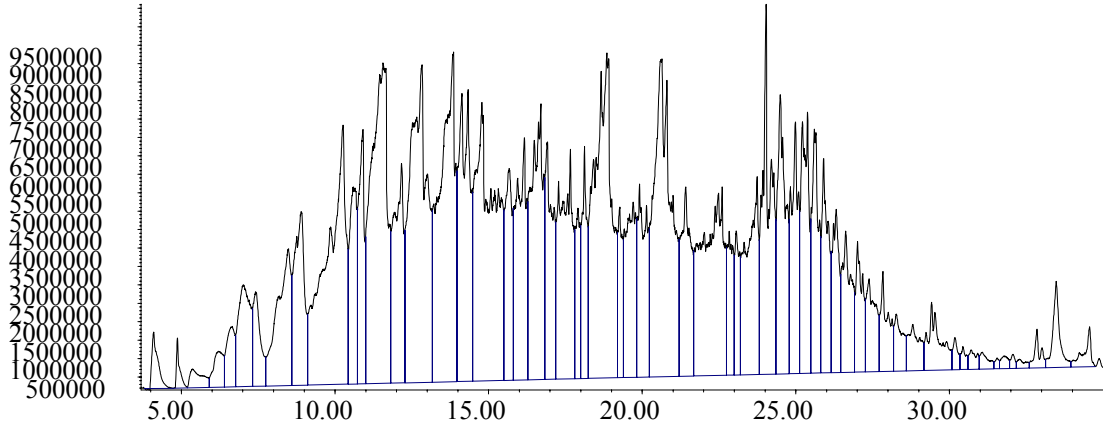


Şekil 44. Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu

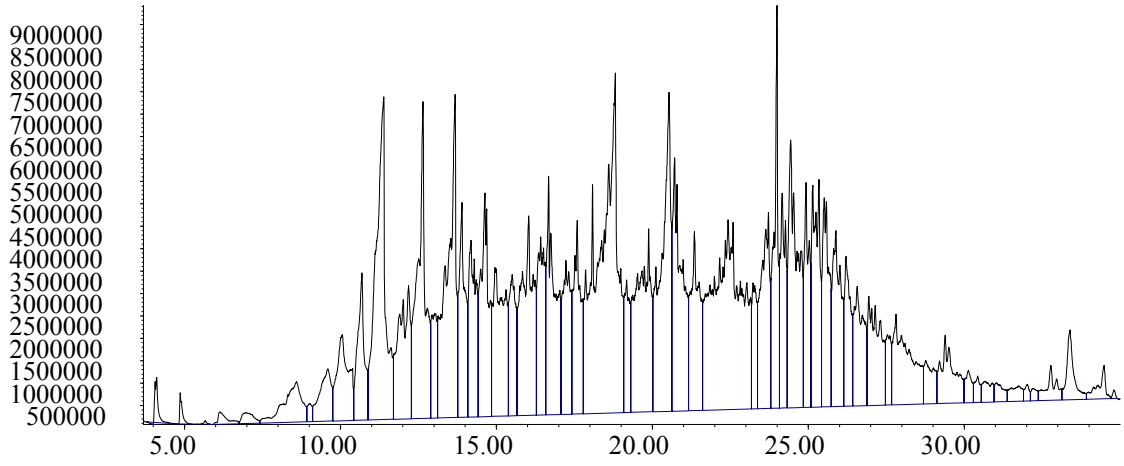


Şekil 45. Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonun IR spektrumu

Toluen alt fraksiyonuna ait olan katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen FT-IR spektrumları (Şekil 44–45) incelendiğinde, 3391 ve 3399  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler OH gerilim titreşim bandına ait piklerdir. 2920 ve 2921  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan pikler alifatik metil ve metilen gruplarının C-H gerilim titreşim bandı, 2850  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan pikin alifatik metil ve metilen gruplarına ait simetrik C-H gerilim titreşim bandını, 1718 ve 1705  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan pikler karbonil grubuna ait piklerdir ve karbonil grubu içeren bileşiklerin varlığını işaret etmektedirler. 1607 ve 1637  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin ise C=C gerilim titreşim bandına ait olduğu, 1462 ve 1463  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan piklerin alifatik metilen gruplarının C-H titreşim bantlarına ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 46. Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun GC spektrumu



Şekil 47. Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun GC spektrumu

Tablo 39. Katalizörsüz ve katalizörlü ortam pirolizinden elde edilen toluen alt fraksiyonların GC analizi

	Bileşik adı	FID %		Deneysel RT
		Katalizörsüz	Katalizörlü	
1	Benzaldehit	0,15	0,11	4,89
2	Fenol	0,23	–	5,37
3	Benzil alkol	0,36	0,15	6,17
4	o- krosel	0,50	–	6,63
	p-krosel	1,25	0,18	7,00
6	m-krosel	0,71	–	7,42
7	2,3-Dimetil fenol	1,86	–	8,47
8	3-Etil fenol	1,78	0,99	8,75
9	2,4-Dimetil fenol	–	0,12	9,01
10	N-Metil-o-toliidin	–	0,83	9,59
11	2,4-Dimetil anisol	–	1,41	10,04
12	4-Etil 2-metoksi fenol	4,80	–	10,24
13	2-Metoksi 4-vinil fenol	2,86	4,80	10,54
14	2,6-Dimetoksi fenol	5,25	–	11,42
15	4-Siklopropil-2-metoksi fenol	2,13	–	12,16
16	Vanilin	–	2,05	12,18
17	2-Metoksi-4-(1-propenil) fenol	–	3,36	12,63
18	Eugenol	5,38	–	12,81
19	7,8-Dimetilbenzosiklookten		3,81	13,65
20	2,3,5-Trimetoksi toluen	4,91	–	13,82
21	2-6- Dimetoksi-4- (2-propenil) fenol	–	2,41	14,64
22	4-Metil dibenzofuran	–	2,45	14,97
23	4-Hidroksi, 3,5- dimetoksi benzaldehit	1,50	1,30	15,66
24	5,4-Guinolin tiazol	–	3,12	16,02
25	9-Metil-9-silafluoren	–	1,78	16,41
26	Oktadekan	3,16	2,64	16,66
27	3,5- Dimetoksi, 4-hidroksi fenil asetik asit	1,75	–	16,89
28	1,2-Benzen dikarboksilik asit	2,85	1,87	17,65
29	Hegzadekan-nitril	0,80	–	17,90
30	Metil hegzadekenoat	1,15	–	18,12
31	Heptadekenoik asit	–	8,27	18,78
32	n-Hegzadekenoik asit	5,57	–	18,85
33	Metil oleat	1,72	–	19,92
34	1- Dokasen	5,39	4,05	20,60
35	Oktadekenoik asit	-	3,21	20,81
36	Siklotetrakosan	0,85	-	22,83
37	Dokasonoik asit metil esteri	2,29	-	23,72
38	Bis(2-etilhekzil) ftalat	2,84	2,05	24,01
39	Ferulik asit	–	1,58	24,16
40	Tetrakosenoik asit metil esteri	–	2,27	25,33
41	2-Fenil benzofuran	2,00	–	25,36
42	3-(4-hidroksi, 3-metoksi fenil) 2-propenoik asit	–	1,88	25,53
43	4-Hidroksi malein	1,60	–	25,62
44	Oktakosan	–	2,03	25,87
45	4-Metoksi fenil, 2-hidroksi iminoasetamid	–	1,79	26,95
46	1-1 -Bifenil-4-etenil	0,87	–	27,37
47	14-β-H-Pregna	–	0,51	27,55
48	Triakontan	0,74	2,08	27,75
<b>Toplam</b>		<b>67,95</b>	<b>61,05</b>	



Tablo 39'un devamı

	Bileşik adı	FID %		Deneysel RT
		Katalizörsüz	Katalizörlü	
49	2-Nonakosenon	0,81	1,18	29,42
50	Olean-12-ene	0,16	–	30,18
51	Dotriakontan	0,12	0,20	30,44
52	1-Oktadekandiol	0,15	0,29	30,67
53	1-Tritriakonten	–	0,24	31,03
54	Dietil metil boran	–	0,26	31,75
55	Stigmasterol	0,08	0,11	32,14
56	3- Etil, 2,2-dimetil oksiran	0,21	–	32,84
57	Gama-stesterol	–	0,67	33,38
58	22,23 Dihidro stigmasterol	0,57	–	33,47
59	3-Keto-urs-12-ene	0,26	0,33	34,55
<b>Toplam</b>		<b>2,36</b>	<b>3,28</b>	
<b>Genel Toplam</b>		<b>70,31</b>	<b>64,33</b>	

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen GC spektrumları (Şekil 46–47) yorumlandığında elde edilen toluen fraksiyonlarının bileşimi Tablo 39'da verilmiştir. Katalizör kullanılmadığı durumda elde edilen toluen alt fraksiyonunun % 70,31'i aydınlatılırken, katalizör kullanıldığı durumda % 64,33'ü aydınlatılabilmektedir. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen piroliz sıvısının pentanda çözünen kısmının toluen alt fraksiyonu katalizörsüz ortamda ağırlıkça % 30 iken katalizörün kullanılmasıyla ağırlıkça % 27'ye düşmüştür. Katalizörün kullanılması az da olsa toluen fraksiyonun yüzdesinde bir düşüş sağladığı görüldü. Elde edilen verilerden toluen fazının genellikle aromatik yapıli bileşiklerden oluştuğu yapıda azda olsa düz zincirli hidrokarbonlar ve karboksilli asitlerinde bulunduğu gözlenmiştir. Aromatik bileşiklerin çoğu ise fenolik bileşiklerden oluşmakta ve bu fenolik bileşikler biyokütle içerisinde mevcut olan ligninin pirolizinden açığa çıkmaktadır. Katalizörün kullanılmasıyla elde edilen toluen alt fraksiyonunun fenolik bileşik içerikleri katalizörsüz duruma göre azalma gösterdiği tespit edilmiştir. Katalizörsüz ortamda elde edilen ana bileşikler, 4-Etil 2-metoksi fenol, Eugenol, 2,3,5-Trimetoksi toluen, n-Hegzadekenoik asit, 1- Dokasen iken katalizörün kullanıldığı ortamlarda ise elde edilen ana bileşikler 2-Metoksi 4-vinil fenol, 7,8-Dimetilbenzosiklookten, Heptadekenoik asit, 1- Dokasen olduğu tespit edildi. Buradan da anlaşılacağı gibi katalizör aromatik yüzdesini düşürdüğü görülmektedir.

### 3.4.5. Dietileter Alt Fraksiyonlarının Analizi

Dietil eter alt fraksiyonlarının yapıları elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

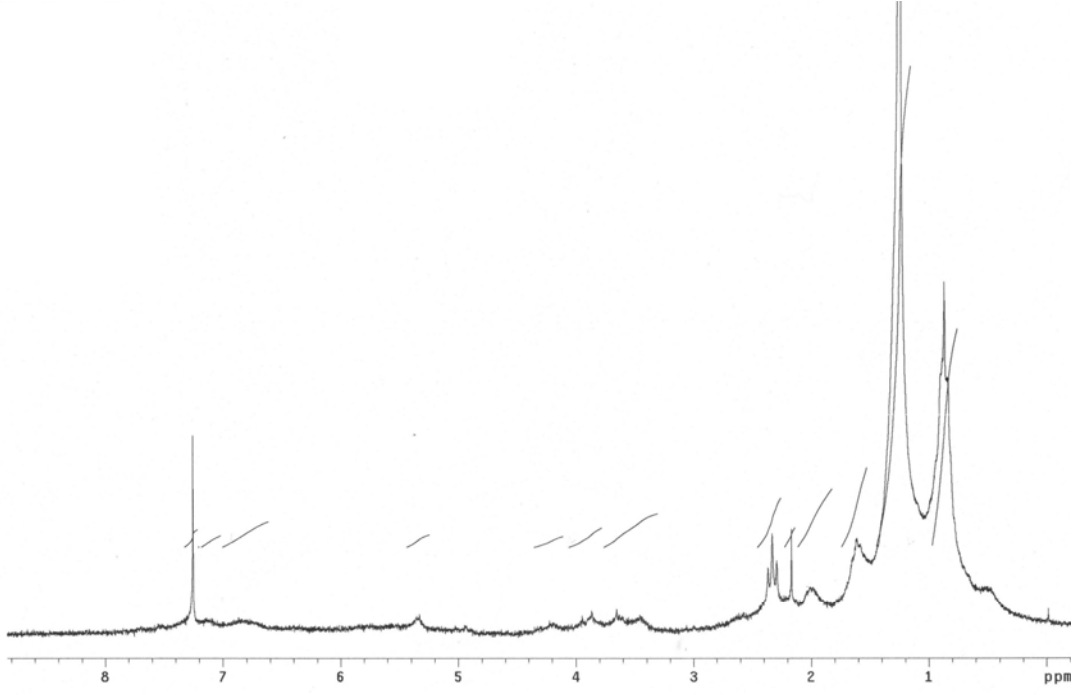
Tablo 40, katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen dietil eter alt fraksiyonun elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 40. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen dietil eter alt fraksiyonun elementel analiz sonuçlar

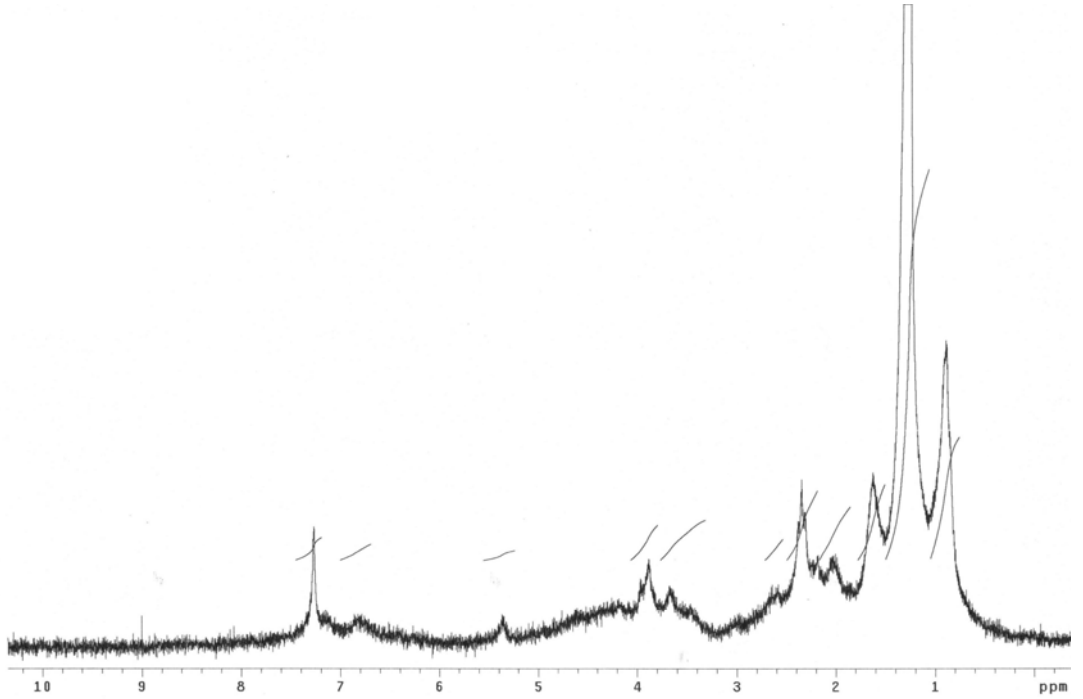
Bileşen	Dietil eter alt fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon	78,97	76,43
Hidrojen	10,92	10,63
Oksijen	9,87	12,54
Azot	0,24	0,40
H/C Molar Oranı	1,66	1,67
O/C Molar Oranı	0,09	0,12
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	39,40	37,91

Eter alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde katalizörün kullanılmasıyla karbon ve hidrojen yüzdeleri sırasıyla % 78,97'den % 76,43'e ve % 10,92'den % 10,63'e düştüğü görülmektedir. Bunlara paralel olarak yine oksijen oranındaki artış katalizörsüz pirolizde elde edilen eter alt fraksiyonunun üst ısıl değerinin katalizörün kullanılmasıyla 39,40 kJ/g'dan 37,91 kJ/g'a düşmesine neden olmaktadır. H/C oranında ise belirli bir düşüş gözlenmemiştir. Katalizör kullanılmasıyla artan oksijen yüzdesi nedeniyle O/C oranında ise azda olsa bir yükseliş gözlenmektedir.

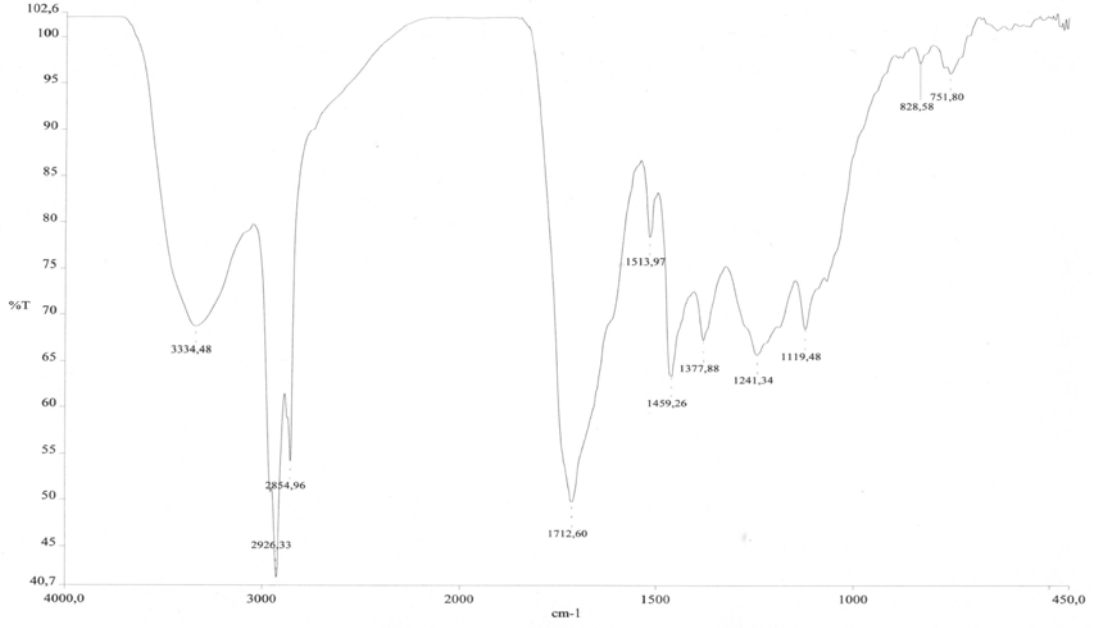
<sup>1</sup>H-NMR spektrumları (Şekil 48 ve Şekil 49) incelendiğinde hidrokarbonlara ait metil ve metilen protonlarının yukarı alanda vermiş oldukları pikleri görmekteyiz. 7 ppm civarında aromatikliğin göstergesi olan pikleri görülmektedir. 5,5 ppm civarında çıkan pikin fenolik (- OH) veya olefinik protonları, 3,5- 4 ppm civarındaki protonların oksijene yakın protonlarının varlığını göstermektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan piklerin ise karbonil gruplarına komşu protonlara ait olduğu anlaşılmaktadır.



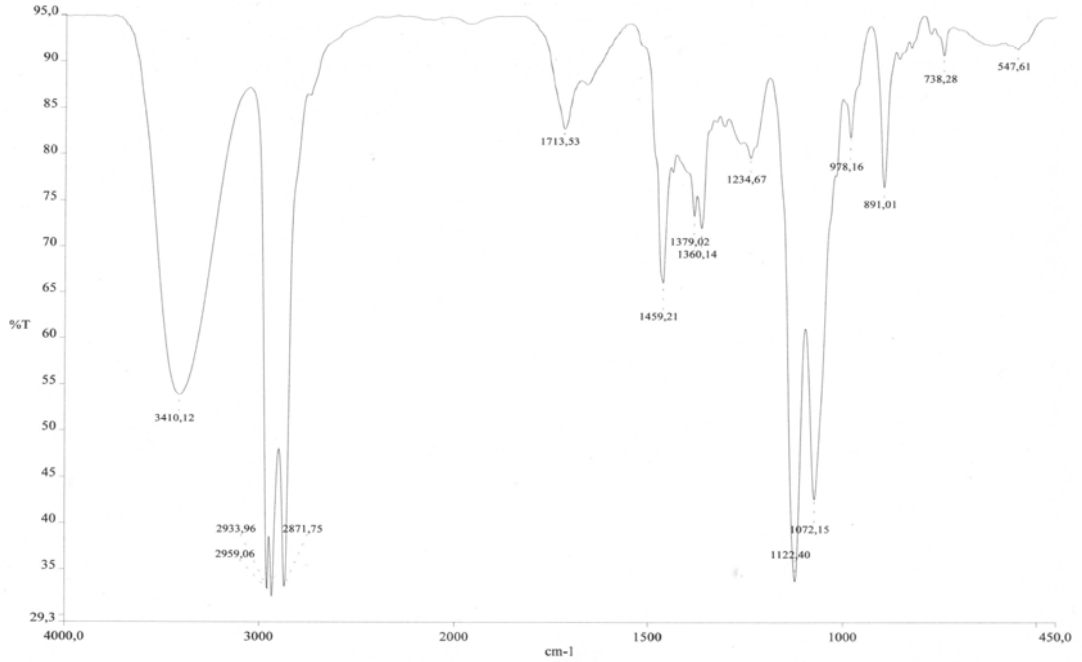
Şekil 48. Katalizörsüz ortamda elde edilen dietil eter alt fraksiyonunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 49. Katalizörlü ortamda elde edilen dietil eter alt fraksiyonunun <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



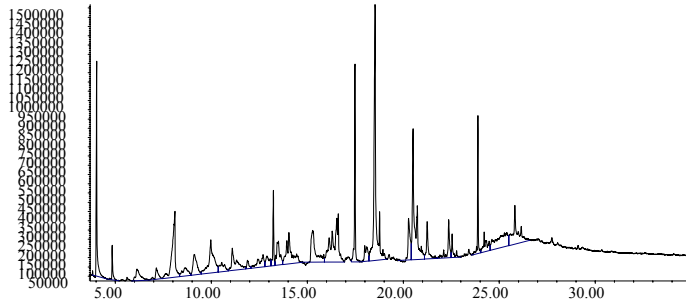
Şekil 50. Katalizörsüz ortamda elde edilen dietil eter alt fraksiyonun IR spektrumu



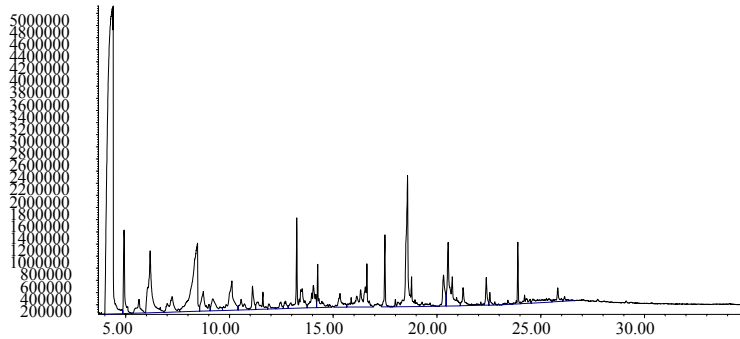
Şekil 51. Katalizörlü ortamda elde edilen dietil eter alt fraksiyonun IR spektrumu

Eter alt fraksiyonunun (Şekil 50 ve Şekil 51) FT-IR spektrumları incelendiğinde 3334 ve 3410  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin merkezlenen yayvan OH gerilim titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 50'de 2926 ve Şekil 51'de 2933  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin metil gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarına ve Şekil 50'de ise 2854 ve 2871  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin alifatik metilen gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan 1712 ve 1713  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin keton ve ester gruplarının içerdiği karbonil gruplarına ait olduğu, 1459  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise alifatik metil gruplarının asimetrik C-H bükülme titreşim bandı bulunmaktadır, 1506 ve 1510  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1264 ve 1234  $\text{cm}^{-1}$  deki piklerin (ki bu pikler yayvan ve düzensiz piklerdir) eter (C-O) gerilim titreşim bandına ait oldukları anlaşılmaktadır.

Şekil 52 ve Şekil 53'de eter alt fraksiyonuna ait GC spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar yorumlandığında elde edilen sonuçlar Tablo 41'de verilmiştir.



Şekil 52. Katalizörsüz ortamda elde edilen eter fazının GC spektrumu



Şekil 53. Katalizörlü ortamda elde edilen eter fazının GC spektrumu

Tablo 41. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz deneylerinden elde edilen eter alt fraksiyonunun GC analizleri

	Bileşik adı	% FID		Deneysel RT
		Katalizörsüz	Katalizörlü	
1	2-Butoksi-etanol	4,61	38,04	4,22
2	Benzaldehit	0,84	2,43	4,89
3	Benzil alkol	1,56	4,94	6,17
4	3,5,5-Trimetil hegzanoik asit	5,93	8,25	8,23
5	Benzoik asit	1,35	–	8,65
6	Oktanoik asit	–	1,72	8,72
7	Nonanoik asit	4,55	2,83	10,09
8	2-Metoksi 4- vinil fenol	–	0,93	10,54
9	2,6-Dimoksi fenol	2,74	0,99	11,23
10	Vanilin	0,51	0,34	12,18
11	İzoegugenol	–	0,42	12,46
12	Hidroksi toluen butilat	1,85	3,75	13,24
13	2,3,5-Trimetoksi toluen	2,33	–	13,47
14	Pentadekanol	4,30	1,79	14,05
15	Hegzadekan	–	1,49	14,25
16	2-Hidroksi, 3-etoksi benzil eter	3,92	–	15,28
17	2-Pentanon	7,70	–	16,55
18	Oktadekan	–	3,80	16,59
19	Dibutil ftalat	4,66	–	17,48
20	Bis 2 metil propil, 1,2-benzen dikarboksilik asit	–	1,51	17,49
21	Hegzadekanoik asit	13,98	7,40	18,56
22	9-Oktadekenoik asit	2,28	–	20,30
23	Oktadekanoik asit	8,96	5,68	20,81
24	9-Oktadekenamid	2,02	1,09	22,37
25	Tetrakosan	0,96	0,47	22,55
26	1-Pentakosen	–	0,21	23,39
27	Bis(2-etilhekzil) ftalat	2,97	–	24,01
28	Hegzakosan	1,65	0,59	24,23
29	8-Metil- 9-tetradekenoik asit	4,65	–	25,81
30	Oktakosan	–	0,66	25,82
<b>Toplam</b>		<b>84,32</b>	<b>89,33</b>	

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen eter alt fraksiyonların GC analizleri incelendiğinde katalizörsüz ortamda elde edilen spektrumun %84,32'si aydınlatılırken, katalizörlü ortamda ise piklerin yoğunluğu nedeniyle %89,33'ü aydınlatılabildi. Eter alt fraksiyonunun genellikle karboksilli asitler, alkoller, fenoller ve aldehitleri içerdiği tespit edildi. Katalizörsüz ortamda elde edilen ana bileşikler 2-Butoksi-etanol, 3,5,5-Trimetil hegzanoik asit, Nonanoik asit, Pentadekanol, 2-Pentanon, Dibutil ftalat, Hegzadekanoik asit, Oktadekanoik asit ve 8-Metil- 9-tetradekenoik asit iken katalizörün kullanıldığı durumda ise elde edilen ana bileşikler 2-Butoksi-etanol, Benzil alkol,

3,5,5-Trimetil Hegzanoik asit, Hegzadekanoik asit ve Oktadekanoik asit olduğu tespit edildi. Asit yüzdesinde katalizörün kullanılmasıyla azalma görülmüştür. Katalizör kullanılmasıyla, karboksilli asit yüzdelерinde belirli oranda azalma gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak biyokütlenin üst ısıl değeri 39,40 kJ/g iken katalizör kullanılmasıyla 37,10 kJ/g değerine azaldığı tespit edilmiştir.

### 3.4.6. Kloroform Alt Fraksiyonlarının Analizi

Piroliz deneylerinden elde edilen kloroform alt fraksiyonun yapısı elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC teknikleri yardımıyla aydınlatıldı.

Tablo 42 katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen kloroform alt fraksiyonun elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

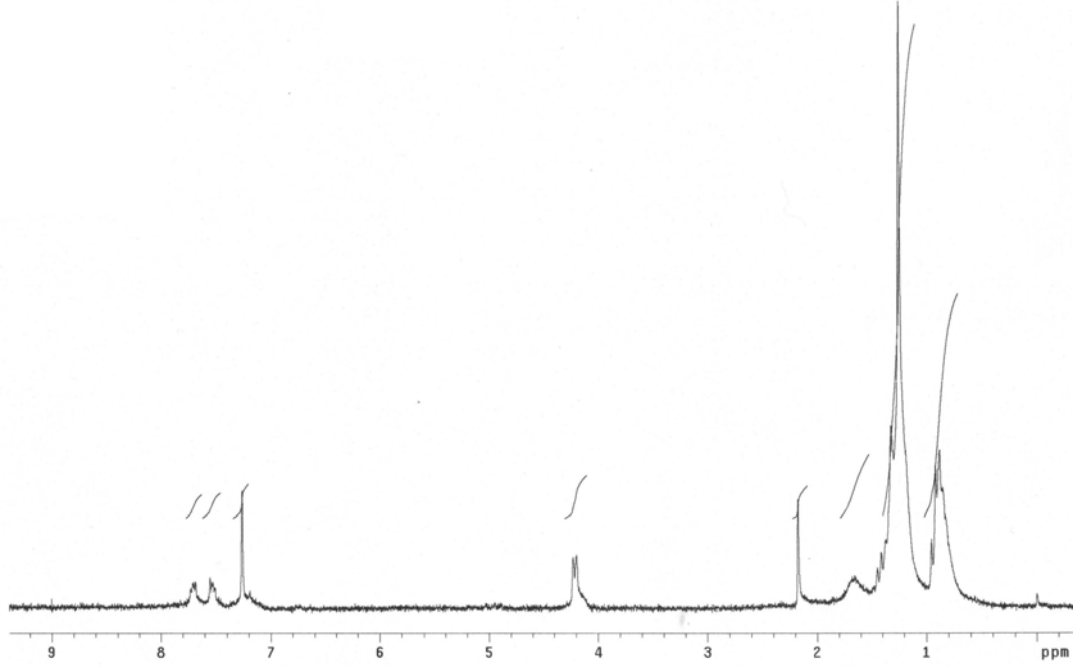
Tablo 42. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen kloroform alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları

Bileşen	Kloroform alt fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon	74,13	77,54
Hidrojen	10,82	11,75
Oksijen	16,87	10,52
Azot	0,18	0,17
H/C Molar Oranı	1,80	1,82
O/C Molar Oranı	0,18	0,10
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	36,19	39,82

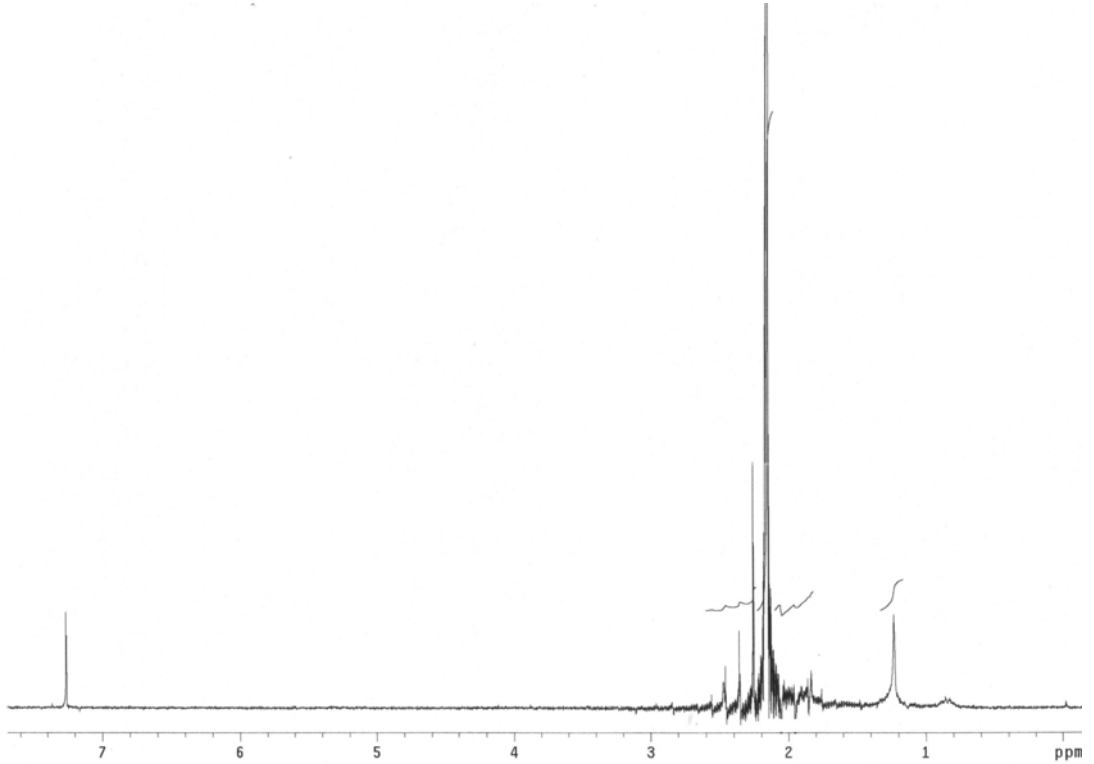
Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde elde edilen kloroform alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları incelendiğinde karbon yüzdesi katalizör kullanılmasıyla % 74,13'den % 77,54'e yükselmiştir. Hidrojen içeriği ise %10,82'den %11,75'e yükselmiştir. Bu yükselmelere paralel olarak oksijen içeriği de katalizör kullanılmasıyla %16,87'den %10,52'ye gerilemiştir. Bunların sonucu olarak ta üst ısıl değer 36,19 dan 39,82 kJ/g değerine yükselmiştir. Bu değişmelere rağmen H/C oranında gözle görülür bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir.

NMR spektrumları (Şekil 54 ve Şekil 55) incelendiği zaman 0,9 ppm ve 1,2 ppm'deki pikler düz zincirli yapılarıdaki metil ve metilen gruplarına ait oldukları belirlendi. 4,2 ppm civarındaki pikin ise halka birleştiren metilenlere, 2,2 ppm civarında

çıkan pikin karbonil grubuna komşu protonlara, 7-8 ppm arasındaki piklerin ise aromatik bölgedeki protonlara ait pikleri ifade ettiği düşünülmektedir.

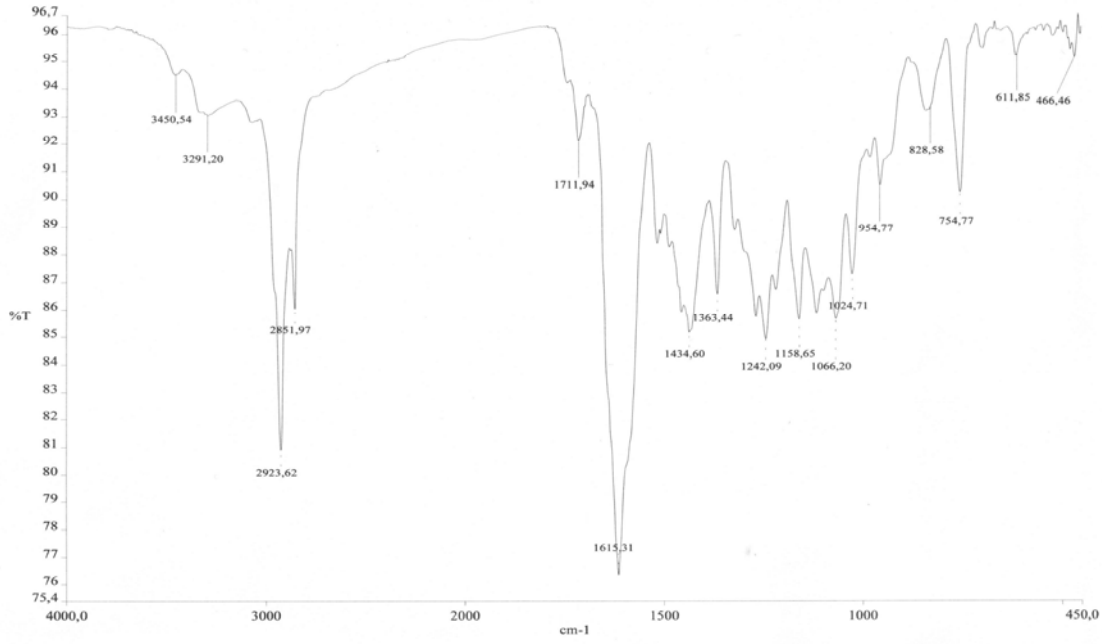


Şekil 54. Normal ortam deneylerinde elde edilen kloroform fazı  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

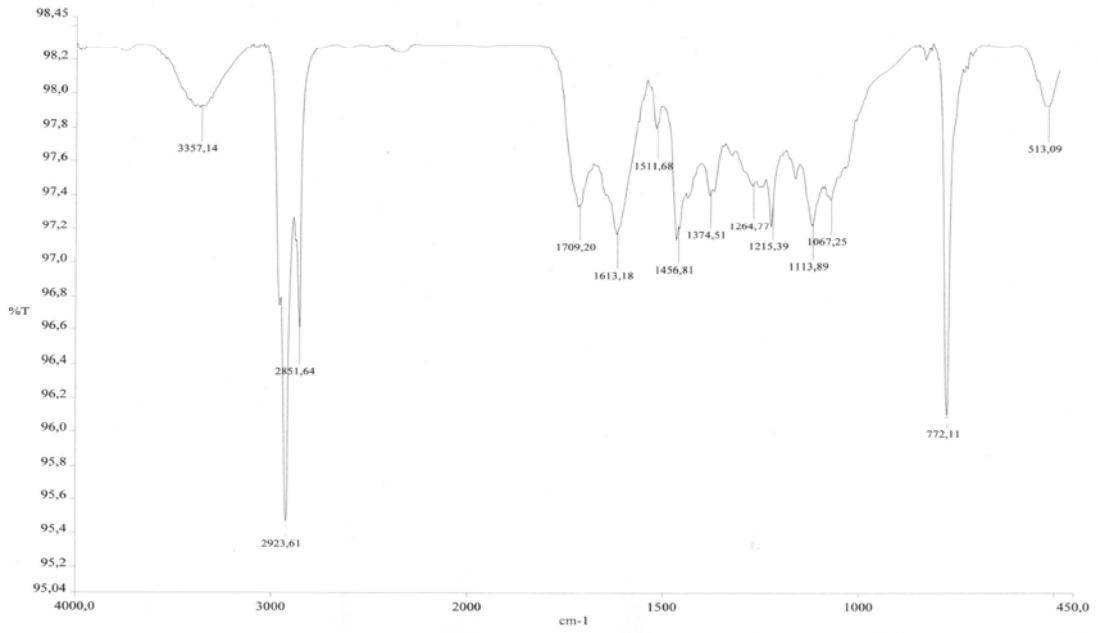


Şekil 55. Katalizörlü ortam deneylerinde elde edilen kloroform fazı  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



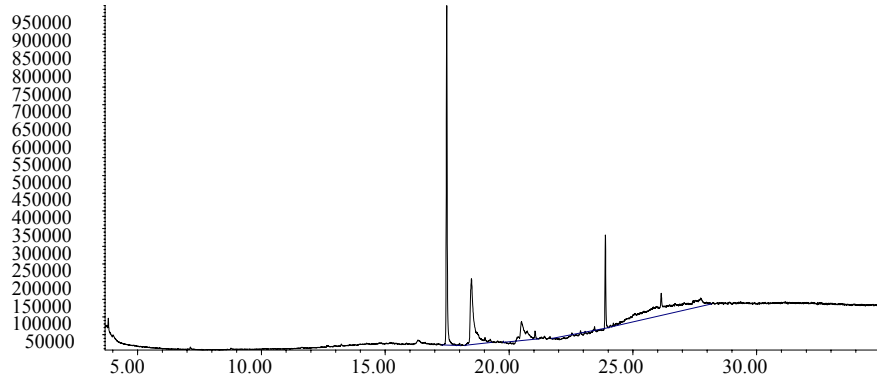


Şekil 56. Normal ortam deneylerinde elde edilen kloroform fazı FT-IR spektrumu

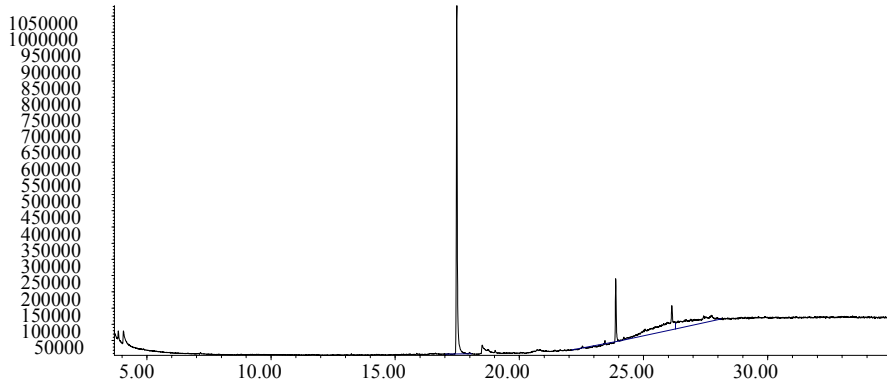


Şekil 57. Katalizörlü ortam deneylerinde elde edilen kloroform fazı FT-IR spektrumu

FT-IR spektrumları incelendiğinde (Şekil 56-57) Şekil 56'da 2923 ve Şekil 57'de 2923  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin metil gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu ve Şekil 56'da 2851 ve Şekil 57'deki 2851  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin alifatik metilen gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 57'de 3357  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pik O-H gerilim titreşim bandına aittir. Şekil 56'da 1715  $\text{cm}^{-1}$ 'de ketonun karbonil titreşim bandı, 1615  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C titreşim bandını, 1363  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise  $\text{CH}_3$  gruplarının C-H titreşim bantlarının varlığını göstermektedir. 1240  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pik ise C-O gerilme bandını göstermektedir. 772 ve 754  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler rocking bantlarına ait olan piklerdir. 1113  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik ise ketonun karbonil bükülme titreşim bandına aittir.



Şekil 58. Katalizörsüz ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonunun GC spektrumu



Şekil 59. Katalizörlü ortamda elde edilen kloroform alt fraksiyonunun GC spektrumu

Tablo 43. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz deneylerinden elde edilen kloroform alt fraksiyonunun GC analizleri

	Bileşik adı	% FID		Deneysel RT
		Katalizörsüz	Katalizörlü	
1	Bis 2- metil propil, 1,2-benzendikarboksilik asit	26,98	44,55	17,48
2	Hegzadekenoik asit	21,01	–	18,56
3	Oktadekenoik asit	5,68	–	20,81
4	Bis( 2- etilhekzil ftalat)	1,57	4,14	24,01
5	Farnesol izomer $\beta$	–	28,48	26,14
6	Farnesol izomer $\alpha$	42,29	–	26,15
7	Oleik asit	–	22,08	27,73
<b>Toplam</b>		<b>97,53</b>	<b>99,7</b>	

Katalizörsüz ve katalizörlü deneylerde elde edilen GC spektrumları (Şekil 58 ve Şekil 59) incelendiği zaman FID yüzdelere bakılınca katalizörsüz ortamın % 97,53'i aydınlatılmışken, katalizörlü ortam için bu değer % 99,70 olmuştur. Her iki sıvı üründe incelendiğinde kloroform alt fraksiyonlarında çok sayıda bileşik mevcut olmadığı gözlemlendi. Katalizörsüz ortamda beş adet bileşik belirlenirken, katalizörlü fazda dört bileşik belirlenmiştir (Tablo 43). Katalizörsüz fazda Hegzadekenoik asit ve Oktadekenoik asit mevcutken katalizörlü fazda Oleik asit görülmüştür. Katalizör kullanılmasıyla kloroform alt fraksiyonun yüzde veriminde az da olsa bir düşüş gözlemlenmiştir.

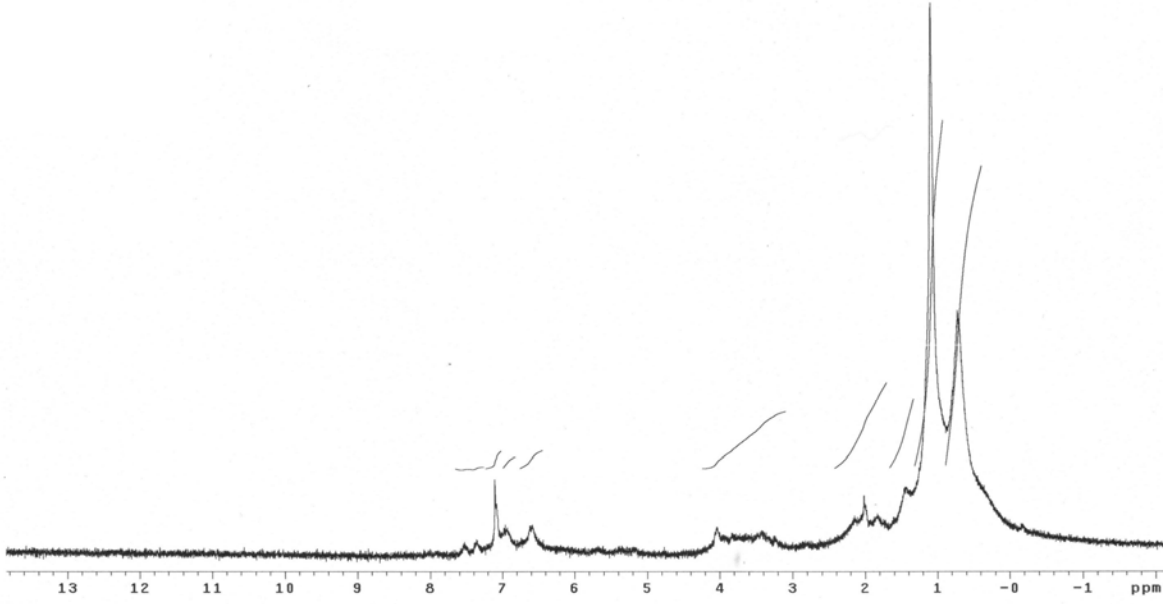
### 3.4.7. Aseton Alt Fraksiyonu

Aseton alt fraksiyonun yapısını aydınlatabilmek için bu fraksiyona sırasıyla elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC teknikleri uygulandı.

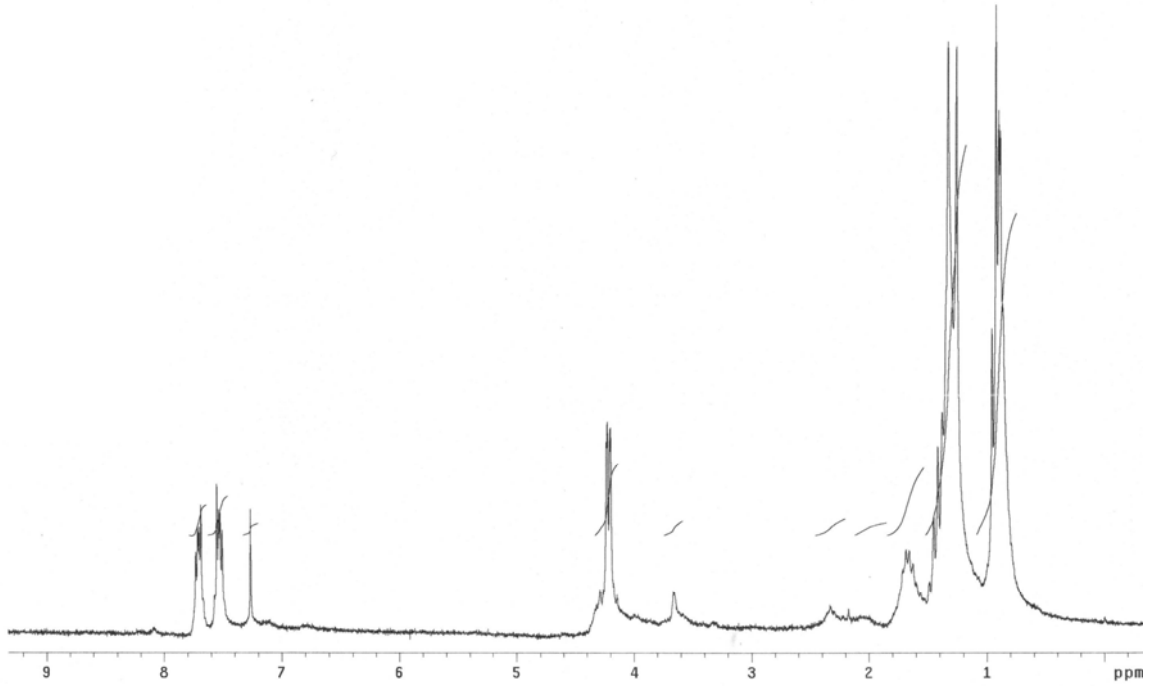
Tablo 44. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen aseton alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları

Bileşen	Aseton alt fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon	77,13	76,40
Hidrojen	10,86	11,71
Oksijen	11,44	11,49
Azot	0,57	0,40
H/C Molar Oranı	1,69	1,84
O/C Molar Oranı	0,11	0,11
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	38.52	39.27

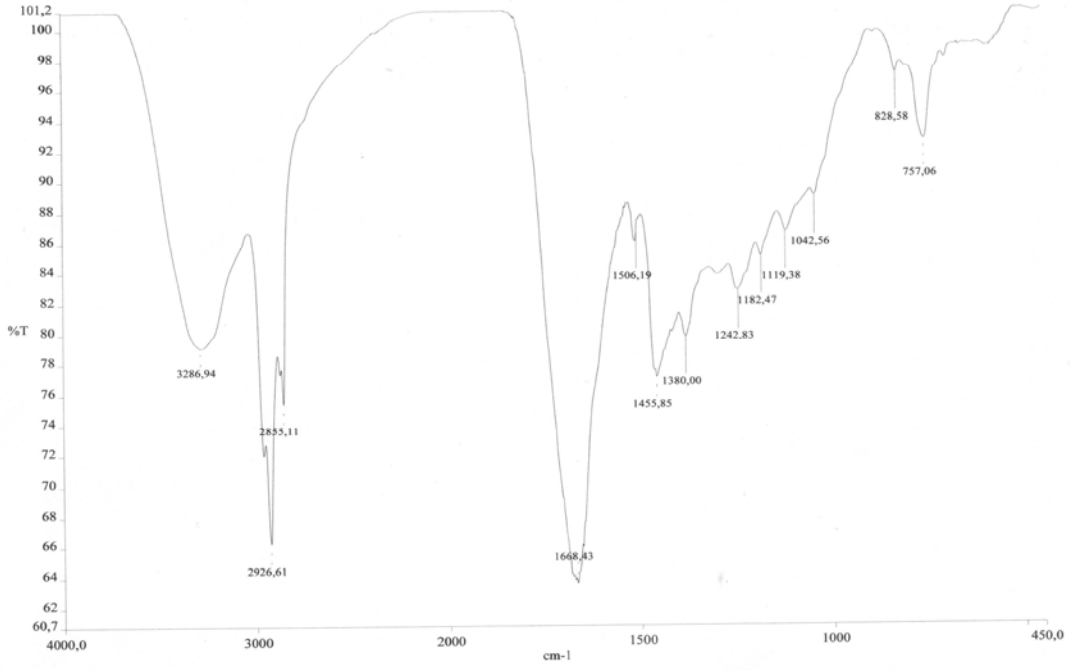
Aseton alt fraksiyonun  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 60 ve Şekil 61 de gösterilmiştir.



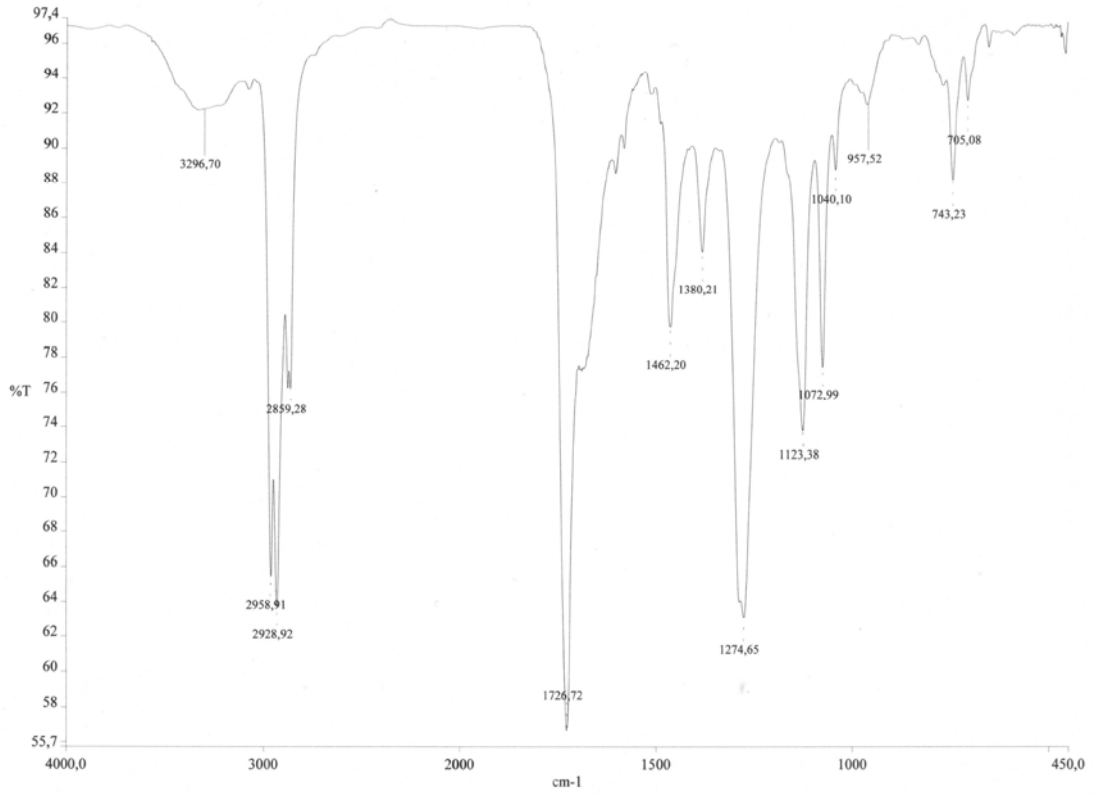
Şekil 60. Normal ortam deneylerinde elde edilen aseton fazı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 61. Katalizörlü ortam deneylerinde elde edilen aseton fazı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

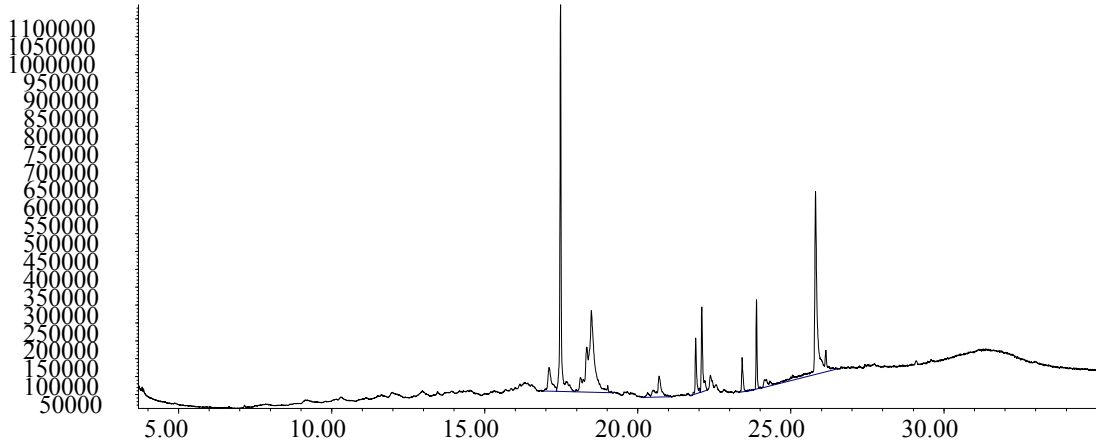


Şekil 62. Normal ortam deneylerinde elde edilen aseton fazı FT-IR spektrumu

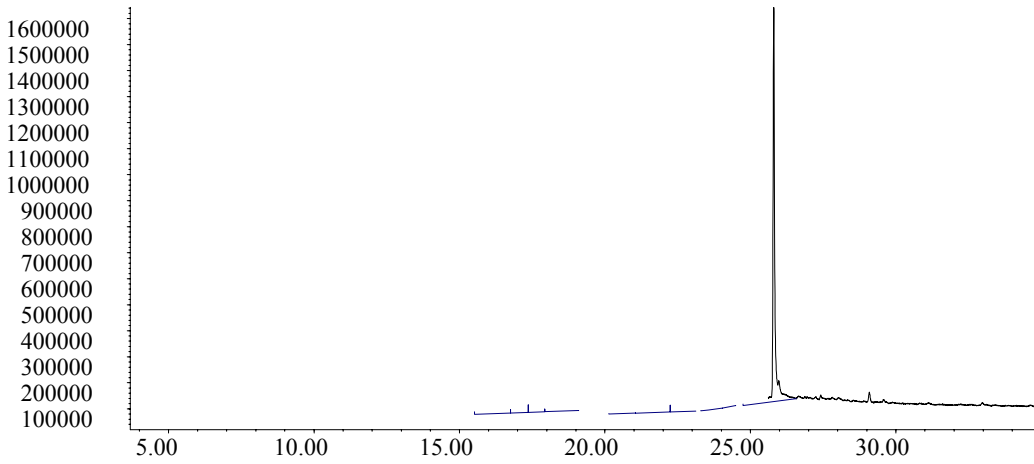


Şekil 63. Katalizörlü ortam deneylerinde elde edilen aseton fazı FT-IR spektrumu

Katalizörsüz ve katalizörlü deneyler sonucunda elde edilen aseton alt fraksiyonlarının (Şekil 60 ve Şekil 61)  $^1\text{H-NMR}$  ve (Şekil 62 ve Şekil 63) FT-IR spektrumları incelendiğinde görülen piklerin eter, toluen ve kloroform fazlarında görülen piklere benzer olduğu gözlenmiştir.



Şekil 64. Katalizörsüz ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonunun GC spektrumu



Şekil 65. Katalizörlü ortamda elde edilen aseton alt fraksiyonunun GC spektrumu

Tablo 45. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen aseton alt fraksiyonunun GC analizleri

	Bileşik adı	FID %		Deneysel RT
		Katalizörsüz	Katalizörlü	
1	2-Hidroksi, 3,5,5-trimetil siklohegzanon	4,09	–	17,12
2	Bis 2 metil propil, 1,2-benzendikarboksilik asit	23,59	–	17,48
3	Heptanal	25,56	–	18,49
4	Hegzadekanamid	–	6,40	20,68
5	Palmitamid	4,95	–	20,71
6	Azido siklohegzan	–	10,09	22,09
7	Siklohegzanamin	5,77	–	22,10
8	9-Oktadekanamid	–	9,79	22,37
9	Dokasenoik asit	2,18	–	23,42
10	Bis(2-etilheksil) ftalat	4,17	4,34	24,01
11	13-Dokasenamid	26,14	24,43	25,81
<b>Toplam</b>		<b>96,45</b>	<b>55,05</b>	

GC analizleri sonucunda katalizörsüz aseton alt fraksiyonunun % 96,45'i aydınlatılabilirken, katalizörlü aseton alt fraksiyonunun % 55,05'i aydınlatılabilmektedir (Tablo 45). Bis 2 metil propil, 1,2-benzendikarboksilik asit, Heptanal, 13-Dokasenamid katalizörsüz fazın ana bileşikleri iken, 13-Dokasenamid, Azido siklohegzan ve 9-Oktadekanamid katalizörlü fazın ana ürünleri olduğu tespit edildi.

### 3.4.8. Metanol Alt Fraksiyonu

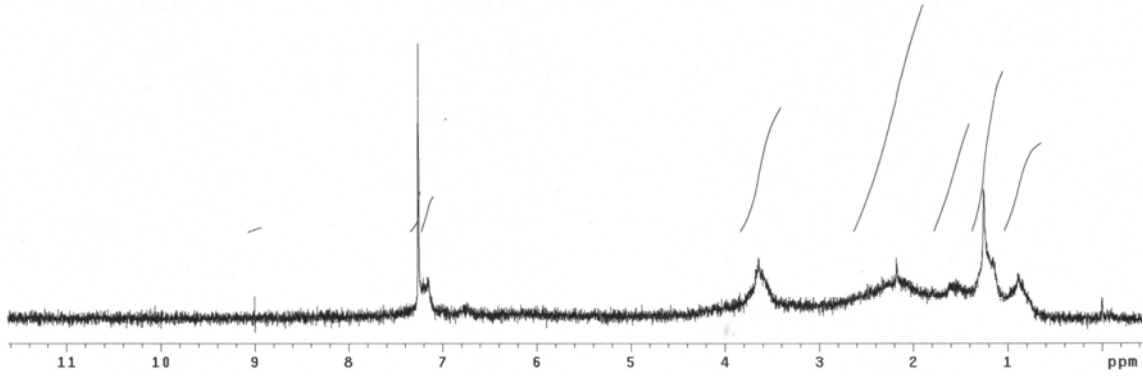
Metanol alt fraksiyonun yapısı elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC teknikleri yardımıyla detaylı olarak incelenmiştir.

Tablo 46 katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen metanol alt fraksiyonun elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 46. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinde elde edilen metanol alt fraksiyonun elementel analiz sonuçları

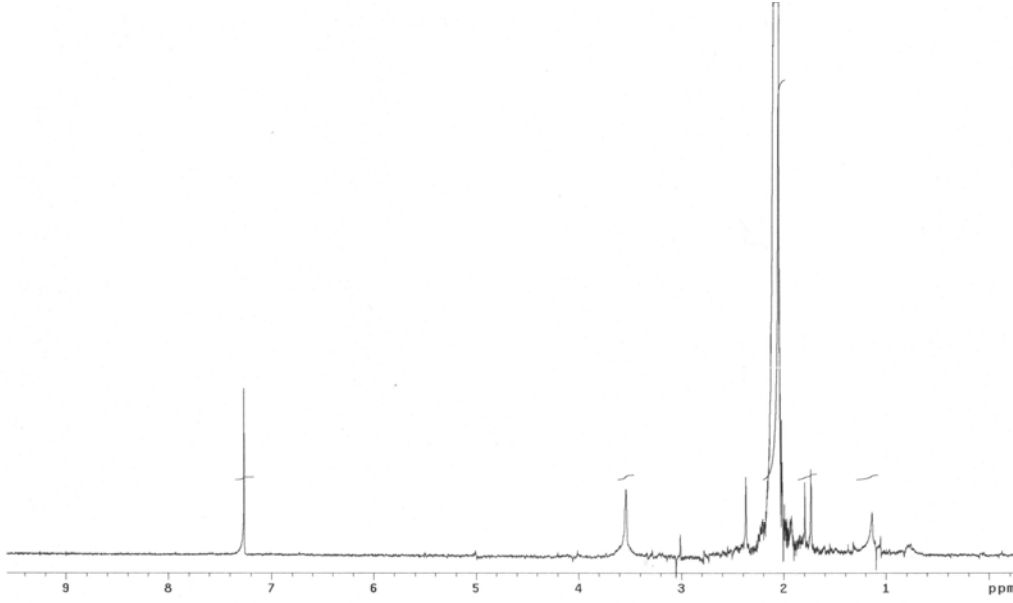
Bileşen	Metanol alt fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon	69,12	74,12
Hidrojen	9,62	10,42
Oksijen	21,17	15,17
Azot	0,57	0,29
H/C Molar Oranı	1,69	1,70
O/C Molar Oranı	0,23	0,19
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	33,27	36,57

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analizleri incelendiği zaman karbon oranının katalizör kullanılmasıyla % 69,12'den % 74,12 ye çıktığı ve hidrojen yüzdesinin % 9,62'den % 10,42'ye yükseldiği gözlenmiştir. Biyoyakıtın en polar fraksiyonlarının toplandığı metanol fazının oksijen içeriği diğer fraksiyonlardan daha fazla olduğu gözlemlendi. Fakat katalizör kullanılmasıyla bu oran % 21,17'den % 15,17'ye düştüğü belirlendi, ve bunun sonucu olarak ta üst ısıl değer 33,27 kJ/g'dan 36,57 kJ/g'a yükselmiştir.



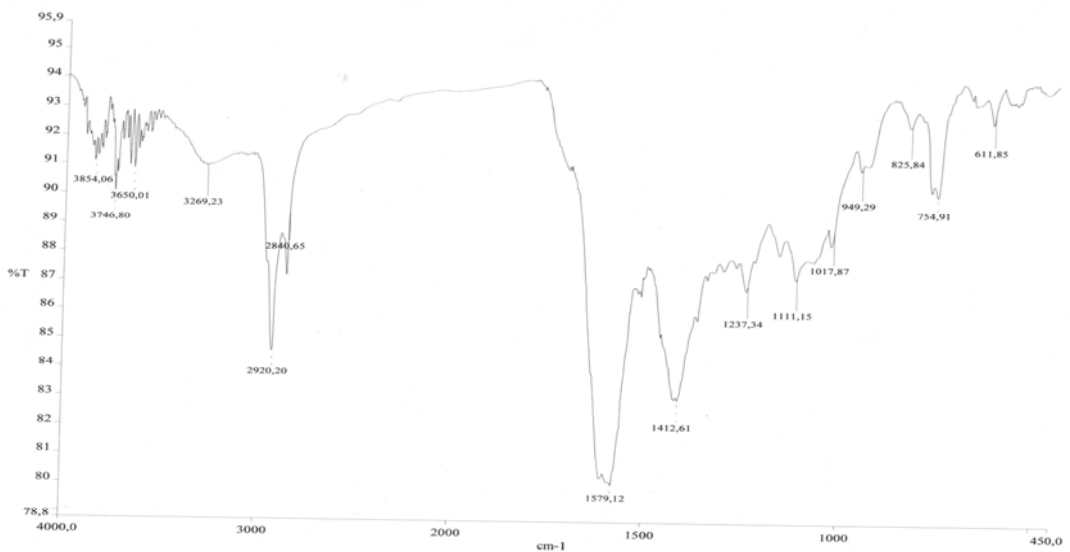
Şekil 66. Normal ortam deneylerinde elde edilen metanol fazı  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



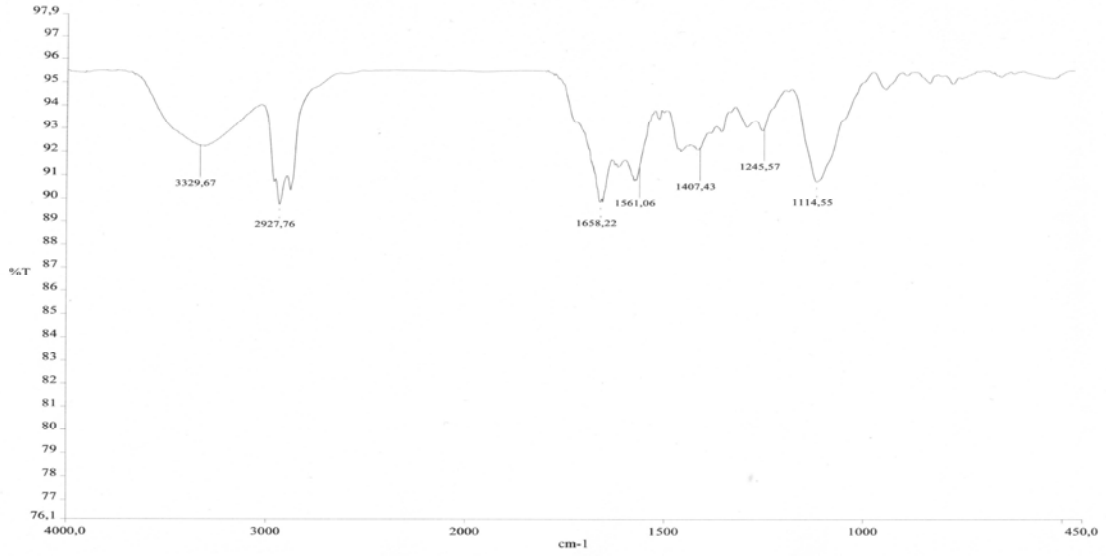


Şekil 67. Katalizörlü ortam deneylerinde elde edilen metanol fazı  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Her iki spektrum (Şekil 66 ve Şekil 67) incelendiğinde 7 ppm civarlarında gözükten piklerin aromatik halkaya, 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1,20 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 3-4 ppm arasında çıkan piklerin ise alkollere ait O-H protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir.

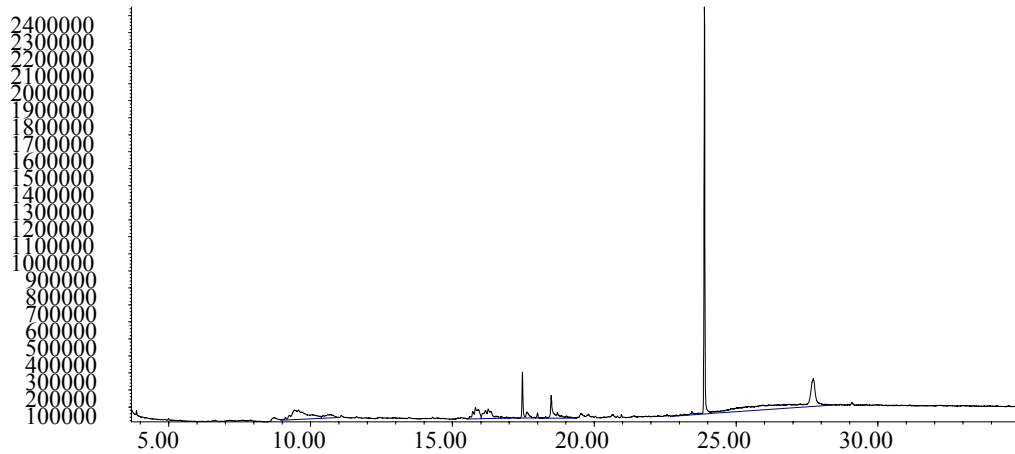


Şekil 68. Normal ortam deneylerinde elde edilen metanol fazı FT-IR spektrumu

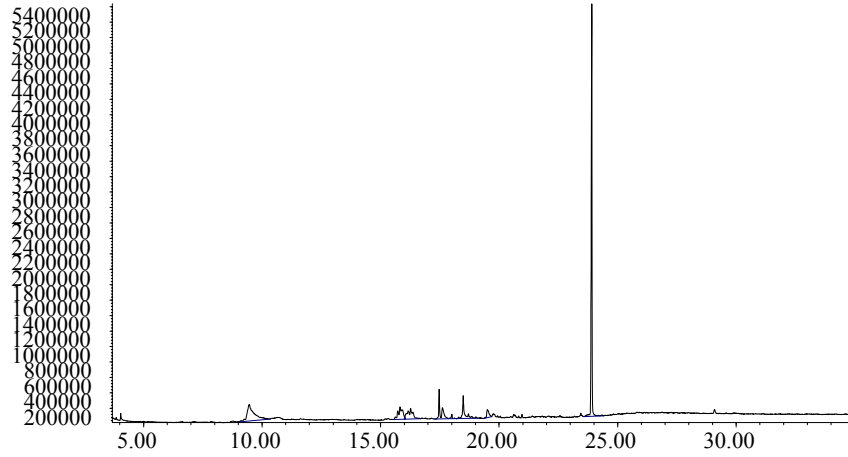


Şekil 69. Katalizörlü ortam deneylerinde elde edilen metanol fazı FT-IR spektrumu

Şekil 68 incelendiği zaman  $3269\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik O-H veya N-H grupları ile ilgilidir.  $2920$  ve  $2840\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin alifatik metil ve metilen gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir.  $1561$  ve  $1579\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları,  $1237\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilim titreşim bandı ve  $1111\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikin ise keton yada amid karbonili bükülme titreşimini göstermektedir.



Şekil 70. Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun GC spektrumu



Şekil 71. Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun GC spektrumu

Tablo 47. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen metanol alt fraksiyonlarının GC analizleri

	Bileşik adı	FID %		Deneysel RT
		Katalizörsüz	Katalizörlü	
1	Trietilen glikol	12.10	16.50	9.56
2	3-Amino-fenol	2.44	–	10.69
3	Nonil fenol	4.90	7.73	15.85
4	Dibutil ftalat	5.37	7.55	17.48
5	Metil hegzadekanoat	0.55	–	18.12
6	Ollil alkol	–	2.54	19.52
7	Bis(2-etilhekzil) ftalat	29.96	50.74	24.01
8	2,2-Dimetil 1- propanol	31.97	–	27.71
<b>Toplam</b>		<b>87.29</b>	<b>85.06</b>	

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen GC spektrumları (Şekil 70 ve Şekil 71) sonucu metanol fazının çoğunlukla alkollerden ve az miktarda fenollerden oluştuğu görülmüştür (Tablo 47). Bis(2-etilhekzil) ftalat ve Trietilen glikol her iki faz içinde ana ürün olmasına rağmen katalizörün kullanılması ile belirli oranda yüzdelere artış görüldü. 2,2-Dimetil 1- propanol katalizörsüz ortamda yüksek oranda gözlenirken katalizörün kullanılması ile artık görülmediği tespit edildi.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Fındık kupulasına nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerini belirlemek için kısa analizleri yapılmış ve % 9,86 nem, % 6,02 kül, % 70,16 uçucu madde ve % 13,96 sabit karbon içerdiği belirlenmiştir. Fındık kupulasının kısa analizleri sonucunda elde edilen nem ve kül miktarlarına bakıldığı zaman literatür bilgilerine göre fındık kupulasının biyokütle kaynağı için uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir (Mohan vd., 2006).

Benzer şekilde fındık kupulasını içerdiği bileşenleri belirlemek için bileşen analiz tayinleri yapıldı ve bu işlemler sonucunda numunenin % 30,69 selüloz, % 64,30 holoselüloz, % 33,61 hemiselüloz, % 16,14 lignin ve % 3,68 organik ekstrat içerdiği belirlenmiştir. Holoselüloz oranının yüksek olması deneyler sonucunda elde edilen piroliz sıvısının alifatik içeriğinin yüksek olması ve lignin içeriğinin yüksek olması ise aromatik içeriğin yüksek olması anlamına gelmektedir (Klas, 1998). Fındık kupulasından elde edilen bileşen analiz sonuçlarına bakıldığı zaman selüloz ve hemiselülozun toplamı olarak verilen holoselüloz miktarının yüksek olduğu ve lignin miktarının ise buna nazaran daha düşük oranlarda olduğu tespit edilmiştir.

Fındık kupulasına ayrıca elementel analiz tayinleride yapıldı. Bu tayinler sonucunda, fındık kupulasının % 51,15'inin karbon, % 5,89'unun hidrojen, % 2,12'sinin azot ve % 40,84'ünün oksijenden oluştuğu belirlenmiştir. H/C oranı 1,38 olarak belirlendi. H/C oranı 1'in altında ise katı yakıt, 1–2 arasında ise sıvı yakıt ve 4 civarında olması gaz yakıt olarak kullanılabilineceğini göstermektedir (URL1). Fındık kupulasının H/C oranı sıvı yakıt değerleri arasında olduğu için biyoyakıt olarak kullanılabilenliği düşünülmektedir.

Fındık kupulasının O/C oranı 0,60 olarak hesaplanmış ve elde edilen bu değer yakıt olarak kullanılan biyokütlelerin O/C oranlarına yakın olduğu belirlenmiştir. Fakat O/C oranının yüksek olması yakıtın enerji değerini düşmesine sebep olmaktadır (Bridgwater,2006). Fındık kupulasının üst ısıl değeri 20,55 kJ/g olarak belirlenmiştir. Bu değer fındık kupulasından elde edilen sıvı yakıtta 40 kJ/g değerlerine kadar çıktığı saptanmıştır. Bu sonuç, elde edilen biyoyakıtın petrol türevi yakıtlara (benzin için 43,8 kJ/g) yakın enerji içeriğine sahip olduğunu ve elde edilen bu yakıtın yenilenebilir bir yakıt olarak kullanılabilenliği göstermektedir (Murugesan vd, 2008). Elementel analiz sonuçlarından fındık kupulasının basit formülü  $CH_{1,38}O_{0,60}N_{0,03}$  olarak belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerde ilk olarak, katalizörsüz ortamda 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında,  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm parçacık boyutlarında ve 100, 150, 200 ve 250 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızlarında ürün verimlerinin değişimi araştırılmıştır.

Bu aşamada gerçekleştirilen deneylerin ilk grubunda piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Piroliz sıcaklığı, piroliz ürün verimlerini etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu için piroliz sıcaklığının değişmesi ile piroliz ürün verimi büyük oranda değiştirmektedir (Putun, 2001). Isıtma hızının 200 °C/dak olduğu deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisinin en iyi şekilde belirlendiği parçacık boyutu  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve sürükleyici gaz akış hızı olarak 200 cm<sup>3</sup>/dak olduğu tespit edilmiştir.. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde ise piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye çıkana kadar piroliz dönüşümünün sürekli bir artış gösterdiği, bu artışa 600 °C'ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın neden olduğu 600°C'den sonra ise gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye çıkana kadar piroliz dönüşümü % 65,00'den % 75,60'a kadar yükseldiği gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 600 °C, 200 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızında % 52,52 ile ulaşılmıştır, aynı şartlarda piroliz dönüşümü % 75,10 olurken, katı ve gaz ürün verimleri sırasıyla % 24,90 ve % 22,54 olmuştur. Çalışılan piroliz deneyleri sonucunda kullanılan reaktördeki örnek ile reaktör duvarları arasındaki en iyi ısı transferinin 600 °C'de gerçekleştiği belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen deneylerin ikinci aşamasında ise piroliz ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Bunu için sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı.  $0,250 < D_p < 0,150$  mm parçacık boyutundaki hammadde kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. 100, 150, 200 ve 250 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi ve en yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C'de % 76,90 ile ulaşılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine ise 600 °C'de % 47,95 ile ulaşılmıştır. Sürükleyici gaz akış hızının fazla olması piroliz buharlarının ikincil dönüşümlere maruz kalmadan direkt reaktör ortamından uzaklaştırılmasına neden olduğu için sıvı ürün verimini artırmaktadır. Fakat sürükleyici gaz akış hızının gereğinden fazla olması çıkan buharların soğutucu sistemde tamamen yoğunlaşmalarını zorlaştırmaktadır (Yaman, 2004). Yapılan çalışmalar sonucunda, kullanılan reaktör sistemi için en ideal sürükleyici gaz akış hızı 200 cm<sup>3</sup>/dak olarak belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen üçüncü grup deneylerde ise piroliz ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi incelemek amacıyla dört farklı parçacık boyutu kullanılmıştır ( $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm). Yapılan denemeler sonucunda parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün veriminde net bir değişim gözlenmemiştir. Hızlı piroliz deneylerinde 2 mm parçacık boyutuna kadar piroliz sıcaklığında artış gözlenirken, 2 mm parçacık boyutunun altına düştüğü zaman parçacık boyutunun değişmesiyle ürün veriminde net bir değişim olmadığı bilinmektedir (Açıkgöz vd., 2004). 600 °C sıcaklıkta  $1,00 < D_p < 0,425$  mm,  $0,425 < D_p < 0,250$  mm,  $0,250 < D_p < 0,150$  mm ve  $D_p \leq 0,150$  mm parçacık boyutları için sıvı ürün verimleri sırasıyla % 42,91, % 42,68, % 43,60 ve % 43,78 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise, katalizörün piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Alkali, toprak alkali ve metal oksitlerinin genellikle piroliz sıvı ürün verimine olumlu etkilerinin olduğu bilinmektedir (Zhang, 2006). Bu nedenle katalizör olarak ZnO seçildi. Deneyler sonucunda en uygun katalizör oranı %6 olarak belirlendi. 2 g biyokütleye % 6 oranında ZnO katalizörü ilave edilerek sıvı ürün verimi % 57,60 ile en yüksek değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bu durum diğer sıcaklıklarda benzer sonuçlar vermiştir. Deneyler sonucunda genellikle kullanılan katalizörün sıvı ürün dönüşümünü % 6' ya kadar artırdığını ve %6'dan sonra katalizör yüzdesinin daha da artırılması sıvı ürün verimini düşürdüğü gözlenmiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığı zaman katalizörsüz ortamda maksimum sıvı ürün verimi % 52,52 iken, yine aynı sıcaklıkta katalizörün ilavesi ile % 57,60' a yükseldiği gözlenmiştir. Beklendiği gibi katalizör sıvı ürün verimini artırmıştır ve bu artış % 5 civarında gerçekleşmiştir. Katalizörün kullanılması ile piroliz dönüşümünde azda olsa bir yükseliş olduğu gözlenmiştir, deney sonuçları incelendiği zaman bu artışın sıvı ürün verimindeki ve gaz ürün verimindeki artıştan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda optimum koşullarda elde edilen (600 °C, 200 cm<sup>3</sup>/dak, 0,250- 0,150 mm parçacık boyutu) piroliz sıvısının yapısını aydınlatabilmek için değişik spektroskopik ve kromatografik teknikler uygulandı. Bu amaçla katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen piroliz sıvıları bir gece pentanda bekletilerek elde edilen fraksiyonlar pentanda çözünen ve çözünmeyen olarak ikiye ayrıldı. Bu fraksiyonların piroliz sıvısı içindeki ağırlıkça yüzdeleri belirlendi. Katalizörsüz ortamda pentanda çözünen kısım ağırlıkça % 56'iken pentanda çözünmeyen kısım % 44 olarak

belirlenmiştir. Katalizörün kullanılması ile pentanda çözünen kısım % 68'e yükselirken, pentanda çözünmeyen kısım % 32'ye düştüğü tespit edilmiştir. Bu şekilde pentanda çözünen kısmın ağırlıkça yüzdesinin artması piroliz sıvısının yakıt olarak kullanılabilirliğini artırmıştır. Çünkü pentanda çözünen kısmın yüzdesinin artması piroliz sıvısının hidrokarbon içeriğinin artması anlamına gelmektedir, buda piroliz sıvısının yakıt olarak kullanılabilirliğini artırmaktadır (Murugesan vd., 2008).

Katalizörsüz ortamda elde edilen piroliz sıvısının pentanda çözünen kısmı sütun kromatografisi yöntemi kullanılarak altı farklı fraksiyona ayrıldı ve bunların ağırlıkça yüzdeleri pentan için % 24, toluen için ağırlıkça % 30, eter için % 8, kloroform için % 7, aseton için % 11 ve metanol için ise % 20 olarak belirlendi. Sonuçlardan anlaşıldığı gibi, piroliz sıvısını çoğunlukla pentan ve toluen alt fraksiyonlarından oluşmaktadır, hızlı piroliz deneyleri sonucu daha öncede benzer çalışmalardan benzer sonuçlar elde edilmiştir (Açıkgöz, 2004; Gerçel, 2002; Ioannidou vd., 2008).

ZnO katalizörün kullanılması ile pentanda çözünen kısmın alt fraksiyonlarının ağırlıkça yüzdeleri ise pentan alt fraksiyonu için % 36, toluen alt fraksiyonu için ağırlıkça % 27, eter alt fraksiyonu için % 6, kloroform fraksiyonu için % 6, aseton alt fraksiyonmu için % 10 ve metanol alt fraksiyonu için ise % 15 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlardan da görüleceği gibi katalizör kullanılması ile pentan alt fraksiyonunda belirli bir artış gözlenirken, diğer alt fraksiyonlarda ise çoğunlukla bir azalma veya net bir değişimin oluşmadığı gözlemlendi. Pentan alt fraksiyonunun yüzdesinin artması piroliz sıvısının enerji değerini daha da artırmıştır. Bunun sonucu olarakta katalizörlü ortamda elde edilen piroliz sıvısının sentetik yakıt olarak kullanılabilineceği belirlenmiştir. .

Hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneyler için piroliz işlemleri sonucunda elde edilen piroliz sıvılarından elde edilen pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarına elementel analiz uygulanarak element ve enerji değerleri belirlendi. Katalizörsüz ortamda pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımların karbon içerikleri sırası ile % 71,16 ve % 55,64, hidrojen içerikleri ise % 10,32 ve % 5,29 ve oksijen yüzdeleri ise sırasıyla % 18,15 ve % 38,19 olarak bulundu. Katalizörün kullanılması ile bu oranlar sırasıyla karbon için % 76,40 ve % 57,90, hidrojen için % 11,65 ve % 5,98 olurken oksijen için ise % 11,74 ve % 35,38 olduğu tespit edilmiştir. Pentanda çözünen kısım için katalizörün kullanılması karbon içeriğini % 71,16'dan % 76,40'a yükselmiştir. Hidrojen içeriği ise % 10,32'den % 11,74'e yükselmiştir. Karbon hidrojen ve oksijen içeriklerinin bu değişimlerinin sonucu pentanda çözünen kısmın üst ısıl değeri 35,13 kJ/g'dan 39,18 kJ/g'

kadar yükselmiştir. Üst ısıl değerdeki artışın nedenlerinden biri oksijen içeriğinin katalizörün kullanılmasıyla düşmesidir. Biyoyakıt içerisindeki oksijen miktarının fazla olması enerji değerine negatif etkisi olduğu bilinmektedir (Özbay, 1998). Bu çalışma ile de katalizörün kullanılmasıyla oksijen yüzdesinin azalması sonucu üst ısıl değer arttığı gözlenmiştir.

Pentanda çözünen kısım sütun kromatografisi ile altı farklı fraksiyona ayrıldı ve her fraksiyonun bileşimleri spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlendi. Bu amaçla katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri alındı. Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlar için elde edilen elementel analiz sonuçları incelendiğinde katalizör kullanılması ile karbon yüzdesinin % 74,60'dan % 79,54'e yükseldiği, hidrojen yüzdesinin % 11,37'den % 12,27'ye yükseldiği ve oksijen oranının ise katalizör kullanılması ile % 14,03'den % 08,19'a düştüğü gözlenmiştir. Elementel bileşimdeki bu değişmelerin sonucu olarak H/C molar oranı 1,83'den 1,97'ye yükselmiştir. Bu oran H/C oranı 2,00 civarında olan benzinin H/C oranına çok yakın olduğu için taşıt yakıtı olarak kullanılabilir (Gerçel, 2002). Enerji değerlerine bakıldığında ise, 37,98 kJ/g'dan 41,38 kJ/g'a yükselmiştir. Buda katalizörün pentan alt fraksiyonunun kalitesini artırdığını ve sıvı yakıt olarak kullanılabilineceğini göstermektedir.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen pentan alt fraksiyonların <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR ve GC teknikleri kullanılarak pentan alt fraksiyonunun bileşimi belirlendi. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda elde edilen pentan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları incelendiği zaman 2950 ile 2850 cm<sup>-1</sup>'de alifatik metil ve metilen gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme, 1463 cm<sup>-1</sup>'de alifatik CH<sub>2</sub> gruplarının makaslama titreşim bantları, 1456 cm<sup>-1</sup>'de alifatik CH<sub>3</sub> gruplarının titreşim bantları, 1637 civarlarındaki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bandını, 1377 cm<sup>-1</sup>'de alifatik CH<sub>3</sub> gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları bize pentan alt fraksiyonunun hidrokarbonlardan oluştuğunu göstermektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde ise, yukarı alanda hidrokarbonlara ait metil ve metilen gruplarının piklerini, 5 ppm civarlarında ise çifte bağa komşu protonlara ait pikleri görülmektedir. GC spektrumları incelendiği zaman katalizörlü ve katalizörsüz ortamdaki spektrumlara bakılarak pentan alt fraksiyonlarının genel olarak alkan ve akenlerden oluştuğu, katalizör kullanılması ile hidrokarbonların sayısı artmaktadır. Katalizör kullanılmasıyla daha düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oluştuğu tespit edilmiştir. Pentan alt fraksiyonunda katalizörün



kullanılması sonucu hidrokarbon bileşikleri sayısındaki bu artış nedeniyle katalizörlü pentan alt fraksiyonunun katalizörsüz pentan alt fraksiyonuna göre daha yüksek enerji değerine sahip olmasının nedeni anlaşılmıştır.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlar için elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları incelendiğinde katalizör kullanılması ile karbon yüzdesinin % 72,74'ten % 73,92'ye yükseldiği, hidrojen yüzdesinin % 9,29'dan % 10,72'ye yükseldiği ve oksijen oranının ise katalizör kullanılması ile yüzde % 16,07'den % 14,64'e düştüğü gözlenmiştir. Elementel bileşimdeki bu değişmelerin sonucu olarak H/C molar oranı % 1,53'ten % 1,74'e yükselmiştir. Bu değerde benzinin H/C oranına yaklaştığını göstermektedir. Enerji değerlerine bakıldığında ise katalizörün kullanılması ile 34,67 kJ/g'dan 36,92 kJ/g'a yükselmiştir. Bu yükseliş sonucunda katalizörün kullanılması toluen alt fraksiyonunun sıvı yakıt olarak kullanılabilirliğini artırdığı H/C oranının ve üst ısıl değerinin artmasından anlaşılmıştır.

Elde edilen toluen alt fraksiyonlarının FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC sonuçlarına göre, toluen alt fraksiyonunun 60'a yakın farklı bileşikten oluştuğu, bu bileşiklerin genellikle aromatik yapıya sahip olduğu ve bu aromatik bileşiklerinde genellikle fenolik bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Fenolik bileşiklerin odunun bileşiminde bulunan ligninin parçalanmasından oluştuğu düşünülmektedir (Mohan, vd., 2006; Yang, vd., 2006). Ayrıca aromatik bileşiklerin dışında hidrokarbonları ve organik asitlerinde bulunduğu bilinmektedir (Czernik ve Bridgwater, 2004). Benzer sonuçlar çalışmalarımızdan elde edilen toluen alt fraksiyonlarında da gözlenmiştir. Katalizörün kullanılması fenolik bileşiklerin yüzdesinde azalmaya neden olmuştur ve bunun sonucunda da katalizörün yükselmesi üst ısıl değerinde bir artışla sonuçlanmıştır.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlarda elde edilen eter alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları incelendiğinde katalizör kullanılması ile karbon yüzdesinin % 78,97'den % 76,43'e düştüğü, hidrojen yüzdesinin % 10,92'den % 10,63'e düştüğü ve oksijen oranının ise katalizör kullanılması ile yüzde % 9,87'den % 12,54'e yükseldiği gözlenmiştir. Elementel bileşimdeki bu değişmelerin sonucu olarak H/C molar oranının da gözle görülen bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Enerji değerlerine bakıldığında ise katalizörün kullanılması ile üst ısıl değer 39,40'dan 37,91 kJ/g'a düştüğü tespit edilmiştir. Bu düşüşün katalizörün kullanılmasıyla eter alt fraksiyonunun oksijen yüzdesinin artmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Eter alt fraksiyonlarının FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC sonuçları incelendiği zaman 30'a yakın bileşik içerdiği belirlenmiştir. Eter fraksiyonunun genellikle karboksilli asitlerden, az miktarda aromatik bileşiklerden, hidrokarbonlardan, ketonlardan ve eterlerden oluştuğu tespit edilmiştir. Katalizörün kullanımı ile elde edilen eter alt fraksiyonunun organik asit içeriğinin katalizörsüz duruma göre daha az olduğu ve azda olsa alifatik bileşiklerde bir artış olduğu tespit edilmiştir.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlar için elde edilen kloroform alt fraksiyonların elementel analiz sonuçlarına göre katalizör kullanılması ile karbon yüzdesinin % 74,13'ten % 77,54'e yükseldiği, hidrojen yüzdesinin % 10,82'den % 11,75'e yükseldiği ve oksijen oranının ise katalizör kullanılması ile % 6,87'den % 10,52'ye yükseldiği gözlenmiştir. Elementel bileşimdeki bu değişmelerin sonucu olarak H/C molar oranı % 1,80'den % 1,82'e yükselmiştir. Enerji değerlerine bakıldığı zaman ise katalizörün kullanılması ile 36,19 kJ/g'dan 39,82 kJ/g'a yükseldiği tespit edilmiştir. Oksijen miktarındaki azalmanın organik asitlerdeki azalmadan ve su miktarındaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Kloroform alt fraksiyonlarının FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC sonuçları incelendiği zaman yedi bileşik içerdiği belirlenmiştir. Bu bileşiklerin ise çoğunluğunun karboksilli asitlerden oluştuğu belirlenmiştir. Katalizörün bu asitlerin miktarlarını düşürdüğü gözlenmiştir. Katalizörün kullanılması ile hegzadekanoik ve oktadekanoik asitin gözlenmediği ve bunların yerine oleik asidin gözlendiği tespit edilmiştir.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlar için elde edilen aseton alt fraksiyonların elementel analiz sonuçları incelendiği zaman katalizör kullanılması ile karbon yüzdesinin % 77,13'den % 76,40'a düştüğü, hidrojen yüzdesinin % 10,86'dan % 11,71'e yükseldiği ve oksijen oranının ise katalizör kullanılması ile yüzde % 11,44'ten % 11,49'a yükseldiği gözlenmiştir. Elementel bileşimdeki bu değişmelerin sonucu olarak H/C molar oranı % 1,69'dan % 1,84'e yükselmiştir. Enerji değerlerine bakıldığı zaman ise katalizörün kullanılması ile 38,52 kJ/g'dan 39,27 kJ/g'a yükselmiştir.

Aseton alt fraksiyonlarının FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC sonuçları incelendiği zaman onbir farklı bileşik içerdiği belirlenmiştir. Genellikle bu bileşiklerin karboksilli asit ve amidlerden oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca aldehitlerde gözlenmiştir.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamlar için elde edilen metanol alt fraksiyonların elementel analiz sonuçları incelendiği zaman katalizör kullanılması ile karbon yüzdesinin % 69,12'den % 74,12'ye yükseldiği, hidrojen yüzdesinin % 9,62'den % 10,42'ye

yükseldiği ve oksijen oranının ise katalizör kullanılması ile yüzde % 21,17'den % 15,17'ye düştüğü gözlenmiştir. Elementel bileşimdeki bu değişmelerin sonucu olarak H/C molar oranı % 1,69'dan % 1,70'e yükselmiştir. Enerji değerlerine bakıldığı zaman ise katalizörün kullanılması ile 33,27'den 36,57 kJ/g'a yükselmiştir. Bu yükselişin nedeni ise karbon ve hidrojen yüzdesindeki yükselmeye ve oksijen yüzdesindeki düşmeye bağlı olabileceği sanılmaktadır.

Metanol alt fraksiyonlarının FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC sonuçları incelendiği zaman sekiz farklı bileşik içerdiği belirlenmiştir. Bu bileşikler genellikle alkollerden oluşan polar bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca az miktarda da fenolik bileşikler içerdiği gözlenmiştir.

Piroliz sıvısının karakterizasyonu sonucu elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıvısının genellikle alkanlar ve aklenler, aromatik bileşikler, fenoller, karboksilli asitler, esterler, alkoller, aldehitler ve azotlu bileşiklerden oluştuğu gözlenmiştir. Alkanlar ve aklenlerin genellikle diğerlerine göre daha apolar olan pentan, toluen ve eter fazlarında esasende pentan fazında gözlendiği tespit edilmiştir. Pentan fazının budenli hidrokarbonları içermesi enerji değerinin diğer fraksiyonlarla kıyaslandığında daha fazla olmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak pentan fazının petrol türevi yakıtlara çok yakın özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle pentan fazı direkt olarak petrol türevi yakıtların yerine kullanılabilineceği söylenebilir.

Fenolik bileşiklerin ise pentan fazı hariç tüm fazlarda gözlendiği tespit edilmiştir. Katalizörün azda olsa fenolik bileşiklerin sayısını azalttıkları gözlenmiştir. Toluen fazı aromatikliğin en fazla görüldüğü faz olarak tespit edilmiştir. Toluen fazının H/C oranına bakıldığı zaman pentan fazına göre daha düşük H/C oranına sahip olduğu gözlendi ve bu nedenle de pentan fazına göre sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği düşük olmasına rağmen yinede sıvı yakıt olarak kullanılabilineceği ve enerji değerinin yeterince yüksek olduğu tespit edilmiştir. En yüksek polar yapılı bileşiklerin ise metanol fazında görüldüğü ve genellikle alkollerden ve az miktarda da fenollerden oluştuğu tespit edilmiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinden elde edilen alt fraksiyonların tamamından oluşan pentanda çözünen kısmın yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda sıvı yakıt olarak kullanılabilineceği tespit edilmiştir. Pentanda çözünmeyen kısım ise asfaltenlerden olduğu ve yapısının aydınlatılması zor olduğu için motorlarda, kazanlarda, güç santrallerinde kullanımı zararlara neden olacağı için sıvı yakıt olarak kullanımı pek uygun olmadığı tespit edilmiştir.

Katalizörün kullanılmasıyla elde edilen sıvı ürünlerin alt fraksiyonları incelendiği zaman H/C oranları genellikle 1,53 ile 1,97 arasında olduğu için ve enerji değeri petrol türevi yakıtlara yakın olduğu için sıvı yakıt olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

## 5. ÖNERİLER

Nüfus artışının yanında teknolojik imkânların hızla artması sonucu; günlük hayatta kullanılan araçlarda yaygınlaşmakta ve buna bağlı olarak enerji tüketimi de gittikçe artmaktadır. Enerji tüketiminin hızlı bir şekilde artması nedeniyle mevcut olan fosil yakıtlar talebi karşılayamamakta ve ayrıca bu fosil yakıtların kullanımı sonucunda çevre kalitesi de gittikçe kötüleşmektedir.

Bu nedenle günümüz dünyasında fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımları teşvik edilmektedir. Gerçekleştirilen bu çalışmada biyokütle'den yenilenebilir sıvı yakıt elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için fındık kupulası biyokütle örneği olarak seçildi ve bundan elde edilen sıvı ürünler ve sıvı ürünlerin bileşimleri ile bu sıvı ürünlerin verimlerine hangi parametrelerin ne oranda etki ettikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, sıvı ürün eldesi laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilerek endüstriye yönelik daha ileri çalışmalar için bu tip veya daha ileri düzeyde piroliz sistemleri fındık kupulasından sıvı yakıt eldesi için kullanılabilineceği düşünülmektedir.

Ayrıca fındık kupulasından elde edilen 100'den fazla organik maddeden özel kimyasal maddeler elde edilebileceğinden fındık kupulası kimyasal madde eldesi için bir hammadde olarak kullanılabilir.

Sonuç olarak, bu biyokütle kaynağından elde edilen sıvı ürünün enerji sorunlarına bir alternatif olacağı petrol eşdeğeri olarak ve kimyasal hammadde olarak da kullanılabilineceği saptanmıştır.

Bu çalışmanın ileride yapılacak olan pirolizle ilgili çalışmalarımıza katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Daha farklı biyokütle kaynakları kullanılarak daha farklı piroliz sistemlerinde, örneğin ısıtma hızının, örnek ve reaktör duvarı arasındaki ısı transferinin ve reaktör şeklinin daha farklı olduğu sistemlerde fındık kupulasından elde edildiğinden daha iyi sıvı ürünler elde edilebileceği düşünülmektedir.

Hızlı pirolizin esas amacı petrol türevi yakıtlara eşdeğer sıvı yakıt elde etmek olduğu için sıvı ürün veriminin olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Bu çalışmada elde edilen piroliz sıvısının kalitesinin yapılan deneyler sonucunda iyi derecede olduğu belirlenmesine rağmen sıvı ürün verimi istenilen düzeyde olmadığı için, bu sistemin daha fazla sıvı ürün elde edebilmek için modifiye edilmesi gerekmektedir.

Ayrıca bu çalışmada hızlı piroliz sonucu elde edilen gaz ürünlerin içerikleri belirlenmemiştir. Bundan sonraki çalışmalarda gaz ürünlerin bileşimleri ve özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılması düşünülmektedir. Katı ürünler içinse prosesin enerjisini sağlamakta yardımcı madde olarak kullanılabilmesi için reaktörün yeniden düzenlenmesi amaçlanmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- Açıkgöz, C., Onay, O. ve Kockar, O.M., 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 417-429.
- Adam J, B.M.ve Me'sza'ros, E., 2005. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. Fuel, 84,1494-502.
- Adjaye J.D. ve Bakhshi N.N., 1995, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis of bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts, Fuel Process. Technol., 45, 161-183.
- Akmandor, I.S., Şekerci, E., El-Farra, M. ve Albasan, H.C., 2009. Türkiye'nin rüzgar enerjisi güç tahmini ve yerli türbin üretimi, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 120-124.
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M.E., Bouzga, A. ve Stöcker, M., 2006. Evaluation of various types of AL-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, Fuel, 85, 2202-2212.
- ASTM, 1983. Standart test method for moisture content of wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M. D., USA, D 2016-74.
- ASTM, 1983. Standart test method for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel-3,, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M. D., USA, E 897-82.
- Ataseven, M.S. ve Ataseven, S., 2009. Yoğunlaştırılmış güneş enerjisi teknolojileri, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 175-178.
- Ateş, F., Pütün, A. E. ve Pütün, E., 2005. Catalytic pyrolysis of perennial shrub, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73, 299-304.
- Ates, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts, Energy Conversion and Management, 46, 421-432
- Ateş, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, Fuel, 85, 1851-1859.
- Becidan, M., Skreiberg, Q. ve Hustad, J.E., 2007. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 207-213.

- Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M., 2002. Fixed-bed pyrolysis safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, Renewable Energy, 26, 21-32.
- Bilgen, S., Keles, S. ve Kaygusuz, K, 2007. The role of biomass in greenhouse gas mitigation, Energy Sources, Part A, 29, 1243-1256.
- Bilgen, S., Keleş, S., Kaygusuz, A., Sarı, A. ve Kaygusuz, K, 2008. Global warming and renewable energy sources for sustainable development: A case study in Turkey, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 372-396.
- Bohn, M.S. ve Benham, C.B., 1984. Biomass pyrolysis with an entrained flow reactor, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 355- 363.
- Boran, S., 2003. Antrakinon Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol veya Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Boyle, G., 1996. Renewable Energy; Power for a Sustainable Future, Oxford University Press, United Kingdom.
- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry, Vol: 1-2, Interscience Publishers, New York.
- Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.
- Bridgwater, T., 2006. Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768.
- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry, Vol:1-2, Interscience Publishers, New York.
- Casey J.P., 1961. Pulp and Paper Second Edition, Interscience Publishers Inc., New York, 2.
- Czernik, S. ve Bridgwater, A.V., 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, Energy&Fuels, 18, 590-598.
- Debdoubi, A., El amarti, A., Colacio, E., Blase, M.J. ve Hajjaj, L.H., 2009. The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis, Int. J. Energy Res, 30, 1243- 1250.
- Demirbaş, A., 2004. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 803-815.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J. ve Gonzales&maria J., Moreno, J.F., 1997. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues, J. Chem. Tech. Biotechnol., 70, 400- 410.



- Eren, E., 2009. Jeotermal enerji bugün ve yarın, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 68-71.
- Fagbemi, L., Khezami, L. ve Capart, R., 2001. Pyrolysis Products from Different Biomasses, Applied Energy, 69, 293-306.
- Gani, A. ve Naruse, I., 2007. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, Renewable Energy, 32, 649-661.
- Garcia, L., Salvador, M.L., Bilbao, R. ve Arauzo, J., 1998. Influence of calcination and reduction conditions on the catalyst performance in the pyrolysis process of biomass, Energy&Fuels, 12, 139- 143.
- Garcia, L., Salvador, M.L., Arauzo, J. ve Bilbao, R., 2001. Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58, 491-501.
- Gerçel, H.F. ve Pütün, E., 2002. Fast pyrolysis on sunflower-press bagasse: Effect of sweeping gas flow rate, Energy Sources, 24, 451-460.
- Gerçel, H.F., 2002. Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse, Bioresource Technology, 85, 113-117.
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxseno, R.C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 504-517.
- Guo, X.X., Yan, Y.J. ve Ren, Z.W., 2003. The using and forecast of catalyst in biooil upgrading, Acta Energetica Solaris Sin., 124, 206-212.
- Haykırı-Acma, H., Yaman, S. ve Kucukbayrak, S., 2006. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed, Renewable Energy, 31, 803-810.
- Huş, S., Tank, T. ve Göksel, E., 1975. Türkiye (Tarsus Karabucak)'de yetişen okaliptüs türü odunlarının morfolojik yönden etüdü ve yarıkimyaal selülozunun kağıt sanayinde değerlendirilme imkanları, TÜBİTAK Yayınları, 275.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E.V., Papazisi, K.M., Lappas, A.A. ve Attanassiou, C., 2009. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 750-762.
- Kaygusuz, K. ve Keleş, S., 2009. Use of Biomass as a Transitional Strategy to a Sustainable and Clean Energy System, Energy Sources, 31, 86-97.
- Keleş, S., Bilgen, S. ve Kaygusuz, K., 2009. Türkiye'nin enerji açılımları, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 290.

- Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA.
- Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2000. Fix-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, Energy Sources, 22, 913-924.
- Lede, J., Broust, F., Ndiaye, F.T. ve Ferrer. M., 2007. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, Fuel, 86, 1800-1810.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K., 2004. Resource on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, Biomass and Bioenergy, 26, 455-462.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54.
- Meier, D. ve Faix, O., 1999. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review, Bioresource Technology, 68, 71-77.
- Meng, X., Xu, C., Gao, J. ve Li, L., 2005. Studies on Catalytic Pyrolysis of Heavy Oils: Reaction Behaviours and Mechanistic Pathways, Applied Catalysis, 294, 168-176.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848 – 889.
- Nokkosmaki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppamaki, E.A. ve Krause, A.O.I., 1998. A novel test method for cracking catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 44, 193-204.
- Olazar, M., Aguado, R., Bilbao, J. ve Barona, A., 2000. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with HZSM-5 catalyst, Reactors, Kinetics and Catalysis, 46, 1025-1033
- Onay, O. ve Koçkar, O.M., 2003. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, Renewable Energy, 28, 2417-2433.
- Onay, O., 2007. Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well swept fixed bed reactor, Fuel, 86, 1452-1460
- Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Bio-oil production from rapid pyrolysis of coottonseed cake: product yields and compositions, Int. J. Energy Res., 30, 501-510.
- Pütün, A.E., Ozcan, A., Gercel, H.F. and Putun, E., 2001. Production of biocrudes from biomass in a fix-bed tubular reaktor: product yields and compositions, Fuel, 1371-1378.

- Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F. ve Pütün, E., 2001. Production of biocirudes from biomass in a fixed- bed tubular reactor: product yields and compositions, Fuels, 80, 1371-1378.
- Pütün, A.E., Apaydın, E. ve Pütün, E., 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, Energy, 29, 2171-2180.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, Fuel Processing Technology, 86, 1207-1219.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E. ve Pütün, E., 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions, Fuel Processing Technology, 87, 25-32.
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Putun, A.E., 2006. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effect of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate, Bioresource Technology, 97, 701-710.
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Putun, A.E., 2006. Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere, Biomass and Bioenergy, 30, 592-598.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. ve Ying, X., 2007. Rewiev of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, Energy Conversion and Management, 48, 87-92.
- Rydholm, S.A., 1965. Pulping Processes, Interscience Publishers, New York.
- Samolada, M.C., Papafotica, A. ve Vasalos, I.A., 2000. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis, Energy&Fuels, 14, 1161-1167.
- Scott, D.S., Piskorz, J. ve Rediein, D., 1985. Liquid products from the continuous flash pyrolysis of biomass, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 581- 588.
- Sensöz, S., 2003. slow pyrolysis of wood barks from *Pinus Brutia* Ten. And product compositions, Bioresource Technology, 89, 307–311.
- Sensöz, S. ve Angın, D., 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed pres cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the products yields, Bioresource Technology, 99, 5492-5497.
- Sensöz, S. ve Angın, D., 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed pres cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils, Bioresource Technology, 99, 5498-5504.
- Shuangning, X., Weining, Y. ve Li, B., 2005. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor, Biomass and Bioenergy, 29, 135-141.

- Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., Kakaras, E. ve Sakellariopoulos, G., 2006. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3791-3799.
- Strezov, V., Evans, T.J. ve Hayman, C., 2008. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal, Bioresource Technology, 99, 8394-8399.
- Şenol O.I, Viljava T.R ve Krause A.O.I., 2005. Hydrodeoxygenation of methylesters on sulphided NiMo/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Catal. Today, 100, 331-5.
- TAPPI Standarts, 1979. Official Test Methods and Provisional Test Methods, Technical Association of the Pup and Paper Industry Atlanta, USA.
- Tank, T., 1978. Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin Nötral Sülfid Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile değerlendirilme İmkanları, İ. Ü. Orman Fakültesi, 231.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang, Y.M., 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 98, 22-28.
- Tugrul, A.B., 2009. Türkiye'nin enerji açılımları, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 15-17.
- URL1. [http://ourworld.compuserve.com/homepages/tmodis/Mar19\\_01.htm](http://ourworld.compuserve.com/homepages/tmodis/Mar19_01.htm), 07Mayıs 2009.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 97, 569-576.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2007. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79, 147-153.
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G. ve Politi, L., 1999. Catalytic upgrading of Pyrolytic oils to fuel over different zeolites, Fuel, 78, 1147- 1159.
- Yamaguchi, Y., Fushimi, C., Tasaka, K., Furusava, T. ve Tusutsumi, A., 2006. Kinetik study on the pyrolysis of cellulose using the novel continuous cross-flow moving bed tipe differantiel reactor, Energy&Fuels, 20, 2681-2685.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, Energy Conversion and Management, 45, 651-671.
- Yang, C., Lu, X., Lin, W., Yang, X. ve Yao, J., 2006. TG-FT-IR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, Chem. Res. Chinese U., 22, 524-532.
- Yang, H., Yan, N., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H. ve Liang, D.T., 2006. In-dept investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose ve lignin, Energy&Fuels, 20, 388-393.

- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H. ve Liang, D.T., 2006. Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, Combustion and Flame, 146, 605-611.
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. ve Yüksel, M., 2007. Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes: Characterization of Pyrolysis Products, Fuel Processing Technology, 88, 942-947.
- Yücel, F.B., Enerji Ekonomisi, 1. Basım, Febel Ltd. Şti., Ankara, 1994.
- Zansi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E., 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biomass&Bioenergy, 23, 357-366.
- Zhang, S.P., Yan, Y.J. ve Ren, Z.W., 2001. Analyses of liquid product obtained by fast pyrolysis of biomass, J. Chin. Sci. Tech., 27, 666-668.
- Zhang S.P., Yan Y., Li T. ve Ren, Z., 2005. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. Bioresour Technol., 96,545-50.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. ve Xu, Y., 2006. Upgrading bio-oil over different solid catalysts, Energy&Fuels, 20, 2717- 2720.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G., 2008. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, Bioresource Technology,
- Zhong, C. ve Wei, X., 2004. A Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood, Energy, 29, 1731-1741.
- Wang, S.R., Luo, Z.Y. ve Tan, H., 2004. The analyses of characteristics bio-oil produced from biomass flash pyrolysis, J. Eng. Thermophys, 25, 1049-1052.
- Williams, P.T. ve Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic of rice husks, Energy, 25, 493-513.
- Worasuwannarak, N., Sonabe, T. ve Tanthapanichakoon, W., 2007. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78, 265- 271.
- Xianwen, D., Chuangzhi, W., Haibin, L. ve Yong, C., 2000. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor, Energy&Fuels, 14, 552-557.

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Trabzon'da doğdu. İlkokulu Toklu İlkokulu, ortaokulu Mehmet Akif Ersoy İlköğretim Okulu ve lise tahsilini Trabzon Fatih Lisesinde tamamladı. 1994–1995 eğitim öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 1998 yılı yaz döneminde bu bölümden Kimyager unvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Eylül döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 1999–2000 yılları arasında askerlik görevini tamamladıktan sonra 2000 yılından itibaren yüksek lisans eğitimine devam ederek 2003 yılında yüksek lisansını tamamladı ve aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2009 yılında doktora eğitimini tamamladı. Halen Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Kimya Bölümünde 50/d kadrosunda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iyi derecede İngilizce bilmektedir.