

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

BİYOKÜTLEDEN HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİYOYAKIT ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa Salih BUDAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Mayıs 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLEDEN HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
BİYOYAKIT ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa Salih BUDAK

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ORGANİK KİMYA

Bu tez 25 / 05 / 2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Mustafa ARSLAN
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Mustafa
KÜÇÜKİSLAMOĞLU
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Sezen SİVRİKAYA
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mustafa Salih BUDAK

18.04.2017

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Tübitak Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü Müdürü Doç. Dr. Abdulkadir BALIKÇI'ya, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın hocam Dr. Mehmet ÜNSAL'a ve çok değerli arkadaşlarım olan Dr. Mustafa YAMAN ile Kimya Yüksek Mühendisi Mesut ER'e teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere gelmem de büyük emekleri olan canım anneme, babama ve kardeşime teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
1.1. Dünyadaki Durum	1
1.2. Türkiye Durum-Talep-Tüketim	2

BÖLÜM 2.

BİYOKÜTLE	4
2.1. Biyokütle	4
2.2. Biyokütle Kaynakları	5
2.2.1. Tarım üretimi atıkları	5
2.2.2. Orman ürünleri	5
2.2.3. Enerji bitkileri	5
2.3. Biyokütlenin Özellikleri.....	6
2.3.1. Selüloz.....	7
2.3.2. Hemiselüloz.....	8
2.3.3. Lignin	8
2.4. Biyokütlenin Önemi	9
2.5. Biyokütlenin Dönüşümü	10

2.6. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri	12
2.6.1. Yanma	13
2.6.2. Gazlaştırma	13
2.6.3. Sıvılaştırma	13
2.6.4. Piroliz	13
2.6.4.1. Hızlı piroliz	15
2.7. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler	17
2.7.1. Nem içeriği ve parçaçık boyutu	18
2.7.2. Oksijen içeriği	18
2.7.3. Anorganik içerik	19
2.7.4. Isıtma hızı ve piroliz sıcaklığı	19
2.7.5. Basınç etkisi	20
2.7.6. Katalizör etkisi	20
2.7.7. Atık yağ ısı transfer etkisi	21
2.7.8. Sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) etkisi	22
2.8. Biyokütle Piroliz Reaksiyonları	23
2.9. Biyokütle Piroliz Ürünleri	26
2.9.1. Gaz ürün	27
2.9.2. Sıvı ürün	27
2.9.3. Katı ürün	29

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Hammaddeler	31
3.2. Kullanılan Cihazlar	31
3.2.1. Gaz kromatografisi (GC)	31
3.2.2. Atomik absorpsiyon kromatografisi (AAS)	32
3.2.3. Termal analiz (TGA)	32
3.2.4. X Işını kırınımı analizi (XRD)	33
3.3. Kullanılan Kimyasallar	34
3.4. Odun Talaşının Pirolizi	34
3.4.1. Nem miktar tayini	38

3.4.2. Hammaddenin (odun talaşı) termogravimetrik analizi	38
3.4.3. Hammaddenin (odun talaşı) elementel (ultimate) analizi	38
3.4.4. Hammaddenin (odun talaşı) kısa (proximate) analizi	39
3.4.5. Kireç numunesi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) içerik analizi.....	39
3.4.6. Katalizörün içerik analizi (XRD).....	39
3.4.7. Atık yağ numunesinin fiziksel ve kimyasal analizleri	39

BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI	41
4.1. Hammaddelerin İçerik Analizleri.....	41
4.1.1. Odun talaşı numunesi.....	41
4.1.1.1. İçerik analiz sonuçları	41
4.1.1.2. Elementel (ultimate) analiz sonuçları	43
4.1.1.3. Termogravimetrik analiz (TGA) analiz sonuçları.....	44
4.1.2. Atık yağ numunesi	46
4.1.3. Kireç (sönmüş kireç) numunesi	47
4.1.4. Zeolit katalizör numunesi	47
4.2. Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar.....	50
4.2.1. Odun talaşı ve atık yağın farklı sıcaklıklarda yavaş ve hızlı pirolizi.....	50
4.2.2. Atık yağın ısı transfer etkisinin odun talaşı bozunmasına etkisi.	55
4.2.3. Atık yağın bozunmasına kireç ve katalizörün etkisi	57
4.2.4. Sönmüş kirecin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) odun talaşına katalitik etkisi.....	58
4.2.5. Katalizörün odun talaşına katalitik etkisi.....	63
4.2.6. Atık yağ ve odun talaşı oranlarının ürün verimine etkisi.....	66

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE SONUÇ	73
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Amerikan Malzeme ve Test Derneği (American Society for Testing and Material)
CP	: Centipoise
EJ	: Exajoule (1 exajoule = 10^{18} joules)
FID	: Alevli iyonizasyon dedektörü (Flame Ionization Dedector)
GC	: Gaz kromatografisi (Gas Chromatography)
H	: Hızlı piroliz
IEA	: International Energy Agency
LHV	: Alt ısı değeri (Low Heating Value)
μ L	: Mikrolitre
MT	: Milyonton
MJ/KG	: Megajoule / Kilogram
MJ/Nm ³	: Megajoule / Normal metreküp
OECD	: Avrupa Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı (Organisation for Economic Co-operation and Development)
SEC	: Seçici ayırma kromatografisi
TCD	: Termal iletkenlik dedektörü (Thermal Conductivity Dedector)
TEP	: Ton eşdeğer petrol
TGA	: Termogravimetrik analiz
TÖ	: Hammadde sıcaklığı
TR	: Referans madde sıcaklığı
ΔT	: Sıcaklık farkı
UHV	: Üst ısı değeri (Upper Heating Value)
Y	: Yavaş piroliz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Dünyada 2011 yılı birincil enerji kullanımı	2
Şekil 2.1. Biyokütlenin temel bileşenleri	6
Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.3. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler	8
Şekil 2.4. Avrupa kayınından (<i>fagus sylvatica</i>) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı.	9
Şekil 2.5. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal yöntemler ve oluşan ürünler	12
Şekil 2.6. Piroliz kimyasının basitleştirilmiş çizimi	14
Şekil 2.7. Odunun hızlı piroliz ile elde edilen gaz, organik sıvı, çar ve su dağılımının sıcaklığa bağlı değişimi	16
Şekil 2.8. Modifiye edilmiş Broido-Shafizadeh selüloz modeli	25
Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli yatay tüp fırın	34
Şekil 3.2. Katran toplama şişeleri	35
Şekil 3.3. Gaz numunesi toplama torbası (tedlar bag)	35
Şekil 3.4. Hammadde tartımları ve karışımların kroze ile tüp fırına verilmesi	36
Şekil 3.5. Odun talaşı (a) ve odun talaşı-atık yağ (b) karışımının konulduğu geniş krozeler	36
Şekil 4.1. Odun talaşı TGA analiz sonucu	475
Şekil 4.2. Ağustos 2015 tarihinde temin edilen zeolit numunesinin XRD paterni ...	47
Şekil 4.3. Kasım 2015 tarihinde temin edilen zeolit numunesinin XRD paterni	48
Şekil 4.4. Zeolit XRD kütüphanesinde verilen zeolit 4A XRD paterni	48
Şekil 4.5. Odun talaşının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu katı ürün verimleri	50
Şekil 4.6. Odun talaşının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu sıvı ürün verimleri	51

Şekil 4.7. Odun talaşının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu gaz ürün verimleri	51
Şekil 4.8. Atık yağın 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu katı ürün verimleri	52
Şekil 4.9. Atık yağın 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu sıvı ürün verimleri	52
Şekil 4.10. Atık yağın 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu gaz ürün verimleri	53
Şekil 4.11. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu oluşan katı ürün verimleri.....	55
Şekil 4.12. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu sıvı ürün verimleri	55
Şekil 4.13. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu gaz ürün verimleri.....	56
Şekil 4.14. Kireç ve katalizörün, atık yağ üzerinde katı bozunma verimine etkisi..	57
Şekil 4.15. Farklı oranlarda kireç ve odun talaşı karışımının hızlı pirolizi ile odun talaşındaki katı bozunma verimi	58
Şekil 4.16. 300°C’de odun talaşı atık yağ karışımının %4, %6 ve %34 oranında kireç ile yapılan hızlı piroliz sonucu katı, sıvı, gaz ürün verimleri.....	60
Şekil 4.17. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C’de %4 kireç ile hızlı piroliz sonucu ürün verimleri	60
Şekil 4.18. 650°C’de odun talaşı atık yağ karışımına %4, %6 ve %34 oranında kirecin katılması ile yapılan hızlı piroliz sonucu katı, sıvı, gaz ürün dağılımları	62
Şekil 4.19. %50 oranında odun talaşı ve atık yağ karışımının 650°C’de %4 oranında kireç ile hızlı piroliz ürün verimlerinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.20. Odun talaşı, kireç ve atık yağ karışımına farklı oranlarda katalizör katılması ile oluşturulan örneklerin 650°C’de hızlı piroliz sonucu ürün verimleri	64
Şekil 4.21. %4 kireç ve %5 katalizörün, düşük oranda odun talaşı ile yüksek oranda atık yağın bileşimi ile hazırlanan karışımların 650°C’de hızlı piroliz sonucu oluşan ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçları	66

Şekil 4.22. %4 kireç ve %5 katalizörün, yüksek oranda odun talaşı ile düşük oranda atık yağın bileşimi ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı piroliz sonucu oluşan ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçları	67
Şekil 4.23. Odun talaşı ile atık yağın yüksek ve düşük oranlarda birleşimi ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı piroliz sonucu ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçları	68
Şekil 4.24. %1, %2 ve %5 oranlarında katalizör ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri.....	70
Şekil 4.25. %5, %8 ve %10 oranlarında katalizör ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri.....	70



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu	3
Tablo 2.1. Biyokütle türlerinin bazılarının lignoselülozik içerikleri	7
Tablo 2.2. Türkiye'de kişi başı sera gazı emisyonu 1990-2012	10
Tablo 2.3. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri ve sonucunda elde edilen ürünler	11
Tablo 2.4. Hızlı piroliz ile elde edilen biyoyakıt örneğinin elementel analizi ve su içeriği.....	16
Tablo 2.5. Hızlı piroliz ile elde edilen biyoyakıt örneğinin karakteristikleri.....	17
Tablo 2.6. Piroliz proseslerinin karşılaştırılması.....	23
Tablo 2.7. Piroliz reaksiyonlarının aktiasyon enerjileri	25
Tablo 2.8. Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması	30
Tablo 2.9. Bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtlarının içerik analizleri ve alt ısı (LHV) değerleri	30
Tablo 3.1. Atık yağa uygulanan fiziksel ve kimyasal testlerin adları, cihazların adı ve test metotları	40
Tablo 4.1. Odun talaşının kısa analiz sonuçları	42
Tablo 4.2. Odun talaşı numunesinin elementel analiz sonuçları.....	43
Tablo 4.3. Atık yağ numunesinin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları.....	46
Tablo 4.4. Sönmüş Kireç numunesinin ICP-OES analizi sonuçları	46
Tablo 4.5. Odun talaşı ve atık yağın 300°C ve 650°C'de yavaş piroliz gaz ürün yüzdeleri	49
Tablo 4.6. Odun talaşı ve atık yağın 300°C ve 650°C'de hızlı piroliz gaz ürün yüzdeleri	50
Tablo 4.7. %50 oranında odun talaşı-atık yağ karışımının 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı piroliz gaz ürün yüzdeleri	54

Tablo 4.8. Eşit oranda odun talaşı-atık yağ karışımının %4, %6 ve %34 oranında kireç ile 300°C'de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri.....	58
Tablo 4.9. Eşit oranda odun talaşı-atık yağ karışımının %4, %6 ve %34 oranında kireç ile 650°C'de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri.....	61
Tablo 4.10. Odun talaşı, atık yağ, kireç ve katalizör karışımının 650°C'de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri	63
Tablo 4.11. Farklı oranlarda odun talaşı-atık yağın, %4 kireç ve %5 katalizör ile 650°C 'de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri	65
Tablo 4.12. Odun talaşı, atık yağ ve kireç oranlarının optimum değerleri ile %1 ile %10 oranında katalizörün 650°C'de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri	69

ÖZET

Anahtar kelimeler: Odun talaşı hızlı pirolizi, katalitik depolimerizasyon, yavaş ve hızlı piroliz.

Bu çalışmada, toz formda etüvde kurutulmuş odun talaşının yavaş ve hızlı piroliz teknikleri kullanılarak katalizör, sönmüş kireç ve atık yağ eşliğinde katalitik depolimerizasyona uğratılması sonucunda sıvı ürün eldesi araştırılmıştır.

Odun talaşının lignoselülozik içerikli yapısından dolayı içeriğinde bulunan lignin selüloz ve hemiselüloz bozunma aralığını belirlemektedir. Odun talaşının nem ve uçucularından kaynaklı kütle kaybı, kalan külün elementel içeriği TGA (Termo Gravimetrik Analiz) cihazı ile ASTM (Amerikan Malezeme ve Test Tekniği) standartlarına göre belirlenmiştir. Odun talaşının kül oranının düşük olması sıvı ürün veriminin yüksek olmasına kaynak sağlamıştır.

Hızlı ve yavaş piroliz koşullarında, 300°C ve 650°C’lerde farklı oranlarda hazırlanan karışımlar ile yapılan deneylerde, atık yağ varlığında toplam sıvı ürün veriminin arttığı, katı ürün veriminin ise azaldığı görülmektedir. Atık yağ içerisinde bulunan doymuş ve doymamış hidrokarbonların, sıcaklık ile bozunarak sıvı ürün oluşumuna katkıda bulunduğu görülmüştür. Atık yağ ve talaş karışımına katalizör ve kireç eklenmesi ile sıvı ürün miktarının artmasını dolayısıyla sıvı ürün veriminin artmasını sağlamıştır.

Bu çalışmada odun talaşının katalitik bozunması işlemlerinde ısıtma hızının ve sıcaklığın yüksek olması sıvı ve gaz ürün verimlerinde artışa katı ürün veriminde ise azalmaya sebep olmuştur. Ayrıca atık yağ, kireç ve katalizörün varlığında sıvı ve gaz ürün veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir.

BIOFUEL PRODUCTION BY RAPID PYROLYSIS METHOD USING BIOMASS

SUMMARY

Keywords: Rapid pyrolysis of wood chips, catalytic depolymerization, gradual and rapid pyrolysis.

In this study, the liquid product was investigated as a result of the catalytic depolymerization of the calcined wood shavings in powder form using slow and fast pyrolysis techniques in catalyst, lime and waste oil mixture.

Due to the lignocellulosic composition of the wood chips, the content of lignin in the content determines the range of degradation of cellulose and hemicelluloses. Moisture loss due to moisture and volatile components of the wood chips, residual cloudy elemental content was determined by ASTM (American Society for Testing and Material) standards with TGA (Thermo Gravimetric Analysis) device and constant carbon value was calculated. Low ash content of wood chips provides a source of high liquid product yield.

Experiments with blends prepared at different rates at 300°C and 650°C under and gradual pyrolysis conditions show that total liquid product yield and solid product yield decrease in the presence of waste oil. It has been found that saturated and unsaturated hydrocarbons in waste oil are degraded by temperature and contribute to liquid product formation. The addition of catalyst and lime to the waste oil and sawdust mixture increases the liquid product yield and thus increases the liquid product yield.

In this study, the heating rate and the high temperature in the catalytic degradation of wood chips resulted in an increase in liquid and gas product yields and a decrease in solid product yields. It has also been observed that in the presence of waste oil, lime and catalyst, the yield of liquid and gaseous products increases.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

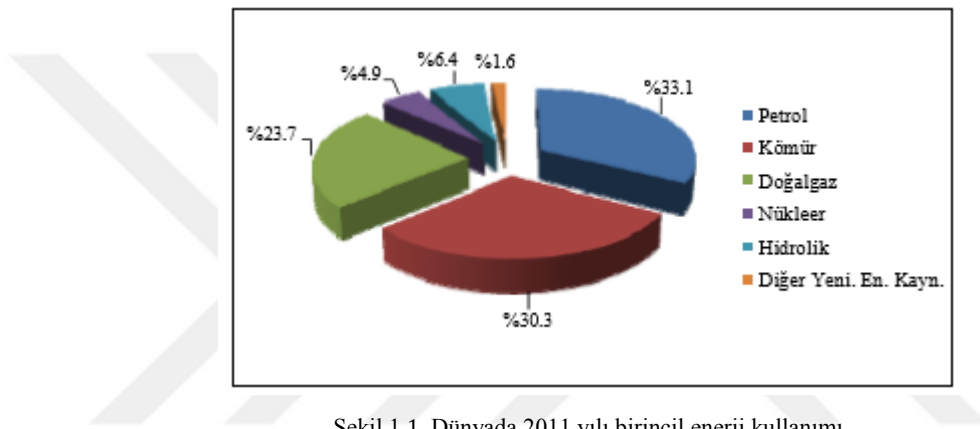
Küresel ısınmaya sebep olan karbon salınımının başlıca sebeplerinden olan fosil kaynaklardan elde edilen yakıtlara olan bağılılığı azaltmak için dünya çapında gayretli çabalar sarf edilmektedir. Diğer yandan, petrol kaynaklı yakıtların her geçen gün azalması fosil yakıtlardan biyoenerji alanına değişimi zorunlu kılmakta ve bununla birlikte sınırlı olmasına karşın birçok kullanım potansiyeli ile değerli bir kaynak olan biyokütle ve biyokütlenin değerli ürünlere dönüşüm teknolojilerine olan ilgi her geçen gün artarak devam etmektedir [1].

Sanayi devrimi sırasında kömürün bulunmasından sonra önemini kaybeden yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynakları arayışına biyokütle ile tekrar önem verilmiştir. Biyokütlenin dünyada mevcut birincil enerji ihtiyacı toplamındaki payı %10 gibi mütevazı bir düzeydedir [2]. Fakat küresel ısınma ve sürdürülebilirlik konusunda artan endişe göz önüne alındığında, bu hisse payı hızlı bir yükselme eğilimi göstermektedir [3]. Günümüzde, biyokütle enerjisi fosil yakıtlara en ümit verici alternatif olup, kömür ve petrolden sonra üçüncü en büyük birincil enerji kaynağıdır [4].

1.1. Dünyadaki Durum

Dünya nüfusunun hızla artması ve buna bağlı olarak yaşam standartlarının, teknolojik ve ekonomik gelişmelerin artmasıyla mevcut enerji kaynakları ihtiyacı tam karşılayamamaktadır. Dünya nüfusunun artışı ile birlikte enerjiye olan gereksinim hızla artmakta, mevcut kullanılabilir enerji kaynakları (petrol, kömür) giderek azalmaktadır. The World Energy Outlook projesinin sonuçlarına göre 2030 yılına kadar dünyada enerji ihtiyacı %40 artacağı, 2050 yılına kadarda petrol, kömür ve doğal gaz kaynaklarının ihtiyacı karşılamakta yetersiz kalacağı düşünülmektedir [5,6].

Dünyada kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. 2011 yılı verilerine göre dünyada birincil enerji kullanımı miktarı 12274,6 Mtep (milyon ton eşdeğer petrol) olarak gerçekleşmiştir. Şekil 1.1.'de birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynakların sırasıyla; petrol (%33,1), kömür (%30,3) ve doğal gaz (%23,7) olduğu görülmektedir. Burada diğer yenilenebilir enerji kaynakları olarak bahsedilen; rüzgar, biyoyakıt ve jeotermal enerji kaynaklarıdır. Şekil 1.1.'de dünyada 2011 yılına ait birincil enerji kullanımı payının yüzde oranları verilmiştir [7].



Şekil 1.1. Dünyada 2011 yılı birincil enerji kullanımı

1.2. Türkiye Durum-Talep-Tüketim

Ülkemizde 1990 ile 2010 yılları arasındaki 20 yıllık süreçte birincil enerji talebi artış hızı yıllık ortalama %4,3 düzeyinde gerçekleşmiştir [8]. OECD ülkeleri içerisinde son yıllarda enerji talebi artışının en hızlı gerçekleştiği ülke olarak ülkemiz başı çekmektedir. Ayrıca son yıllarda dünyada Çin'den sonra elektrik ve doğalgazda en fazla talep artışına sahip ikinci büyük ekonomi konumuna Türkiye adını yazdırmıştır. Türkiye'nin 2008 yılındaki toplam birincil enerji tüketimi 106,3 milyon ton eşdeğer petrol (Mtep), üretimi ise 29,2 Mtep olarak kayıtlara geçmiştir. Enerji talebini karşılamakta %32'lik pay ile doğalgaz ilk sırayı alırken, %29,9 ile petrol, petrolü takiben %29,5 ile kömür izlemiş, kalan kısmı ise %8,6'lık pay ile yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Yapılan hesaplamalara ve öngörülere göre birincil enerji tüketimimizin, 2020 yılına kadar olan süreçte yıllık ortalama %4 oranında artış

göstereceği sonucunu önümüze getirmektedir [9]. Tablo 1.1.'de Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu verilmiştir.

Tablo 1.1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu [10].

Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş Kömürü (Bin ton)	11,039	2367
Linyit (Bin ton)	64,883	64,883
Doğal gaz (Milyon m ³)	16,339	312
Petrol (Bin ton)	29,661	2,551
Hidrolik (GWh)	24,01	24,01
Jeotermal + Rüzgâr (Elektrik) (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
Toplam (Bin TEP)	97,044	28,266

BÖLÜM 2. BİYOKÜTLE

2.1. Biyokütle

Biyokütle, biyolojik olarak üretilen bütün maddeleri tarif etmektedir. Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak bilinir. Biyokütle malzemeleri arasında saman, küspe, kahve kabuğu gibi tarımsal atıkların yanında talaş, ahşap, yonga ve ağaç kabuğu gibi orman atıkları yüksek enerji potansiyeline sahiptir [11].

Fosil kaynaklarının hızla azalmasıyla araştırmalar alternatif yakıtlara ve özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük araştırma potansiyeline sahip olan biyokütledir [12].

International Energy Agency (IEA)'nın tahminlerine göre 2050 yılında biyokütlenin küresel enerji ihtiyacına katkısı %25 ile %33 arasında (250 EJ) olacaktır [13].

Çevreyi koruma konusunda kömüre göre çok avantajlı ve enerji sağlama potansiyeli açısından yenilenebilir enerji giderek önem kazanmaktadır. Günümüzde organik kimyasalların eldesi ve birincil enerji kaynakları olarak petrol, doğal gaz ve kömür kullanılmaktadır. Bu fosil yakıtlar yüksek oranda kükürt, azot ve metal içeriklidir bu da atmosfere yüksek oranda SO₂ ve NO_x salınmasına sebep olmakta ve atmosferde asit yağmurları oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca kömürün ve ham petrolün yanmasıyla gaz sera etkisi yaparak küresel ısınmaya neden olan CO gazı da atmosfere salınmaktadır. Tahminlere göre atmosfere yılda 20 milyon ton CO gazı salınmaktadır ve kömür yanması sonucunda atmosfere önemli miktarda radyoaktif gazda salınmaktadır [14].

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütleden sağlanan enerjinin %65'lik kısmını orman atıkları, %33'lük kısmını ise tarımsal atıklar oluşturmaktadır [15]. Biyokütle kaynaklarından olan atıkları tarım üretimi atıkları, orman ürünleri ve enerji bitkileri olarak 3 başlık altında toplayabiliriz.

2.2.1. Tarım üretimi atıkları

1. Kereste atıkları
2. Kentsel endüstriyel atıkları
3. Hayvansal atıklar

2.2.2. Orman ürünleri

1. Kereste
2. Ağaç
3. Orman temizliğinden toplanan atıklar

2.2.3. Enerji bitkileri

1. Bitkisel harmanlar
2. Çim
3. Şeker pancarı vb. enerji bitkileri
4. Baklagiller
5. Su bitkileri (algler ve su yosunları) [11].

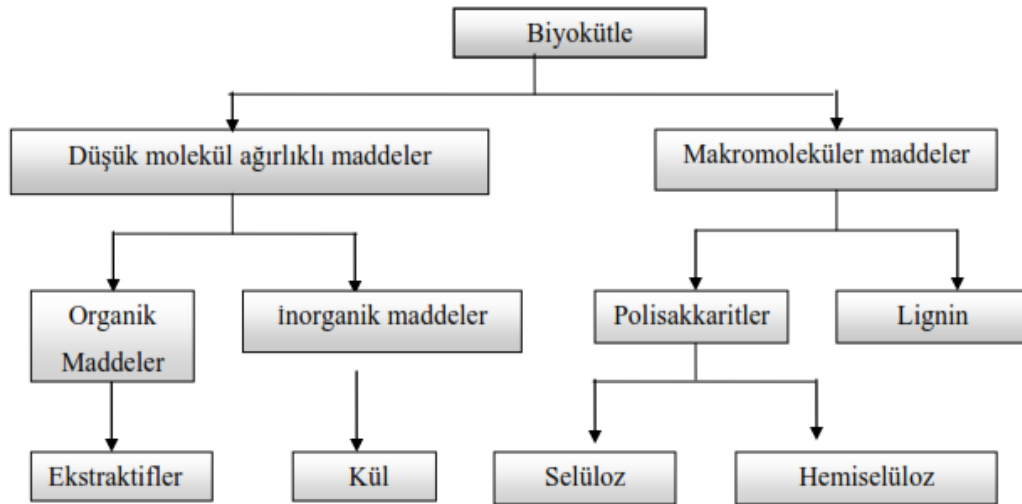
Dünya çapında tarımsal atıkların 3 milyar tonun üzerinde olduğu bilinmektedir. En çok tarımsal atıklar buğday, yulaf ve arpadan oluşmaktadır. Tarımsal atıkların dünya genelinde çok olmasına rağmen enerji olarak geri dönüşümü azdır. Örneğin Finlandiya'da yaklaşık 4 milyon ton samanın sadece 2,2 milyon tonundan enerji dönüşümü yapılabilmektedir [16].

Kenya’da ise 6 milyon tondan fazla şeker küspesinin sadece %35’lik kısmından enerji üretilmiştir. Bu enerji dönüşümü ancak ülkelerin mevcut teknolojileri ile gerçekleştirilebilmektedir [17].

2.3. Biyokütlenin Özellikleri

Biyokütlenin kimyasal bileşimi katı fosil yakıtlardan oldukça farklıdır. Odun ve diğer biyokütle kaynakları oksijen içeren organik polimer yapılardan oluşmuştur. Biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerden yüksek molekül kütlesine sahip karbonhidrat polimerler ve oligomerler, toplam biyokütlenin %65-75’ini ve lignin ise %18-35’ini oluşturmaktadır. Bunun yanında düşük molekül kütleli organik ekstraktifler ve anorganikler de biyokütlerde ağırlıkça %4-10 arasında bulunmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyokütler için en temel üç ögeyi oluşturur.

Şekil 2.1.’de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir [18]. Biyokütle kaynaklarının temel türlerinin bazılarının lignoselülozik içerikleri Tablo 2.1.’de verilmiştir.



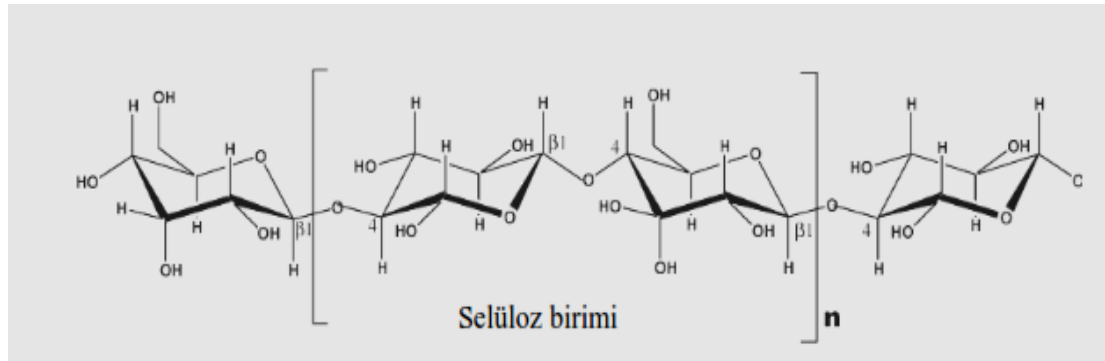
Şekil 2.1. Biyokütlenin temel bileşenleri [19].

Tablo 2.1. Biyokütle türlerinin bazılarının liginoselülozik içerikleri

Biyokütle Türü	Liginoselüloz İçeriği (%)		
	Hemiselüloz	Selüloz	Ligin
Bahçe Çimleri	40,0	32,0	4,7
Pirinç Samanı	27,2	34,0	14,2
Huş odunu	25,7	40,0	15,7

2.3.1. Selüloz

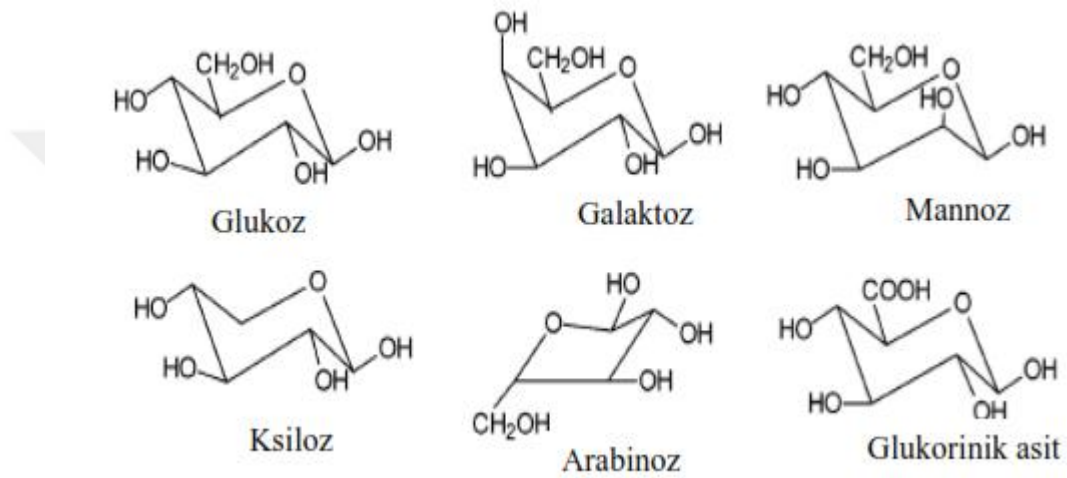
Bitkilerin hücre yapısında bulunan selüloz, bitkilerin sert ve kuvvetli olmasını sağlar. Genel olarak odunların %40-50'sini selüloz oluşturmaktadır. Selüloz, yüksek molekül ağırlığına sahip (300000 ile 500000 arasında) lineer bir polimerdir. Ayrıca selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile gösterilmektedir. Şekil 2.2.'de selülozun molekül yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı

2.3.2. Hemiselüloz

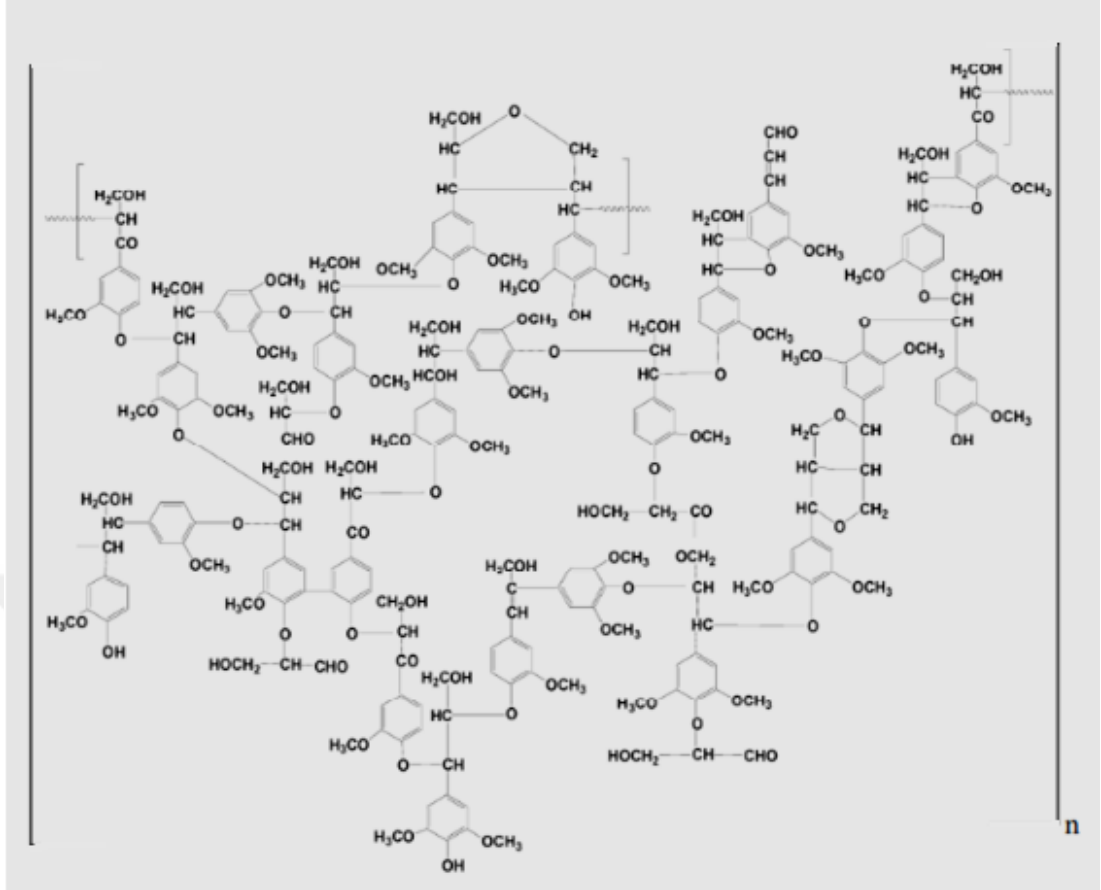
Hemiselüloz, bitki hücrelerinin duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan bir polisakkarittir. Odunların ağırlıkça %25-35'i hemiselülozdan oluşur. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz ve arabinoz gibi farklı mono sakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Hemiselüloz yapısını oluşturan bazı polimerleşmiş monosakkaritlerin karışımı Şekil 2.3.'te gösterilmiştir [18,20].



Şekil 2.3. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler

2.3.3. Lignin

Ağaca sertlik özelliği kazandıran lignin biyokütlenin ağırlıkça %18-33'ünü oluşturur. Ligninin kimyasal yapısı benzen halkaları, metoksi-, hidroksi- ve propil grupları gibi dallanmış aromatik polimerlerden oluşmaktadır. Şekil 2.4.'te Avrupa kayınından (*Fagus Sylvatica*) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı görünmektedir [18].



Şekil 2.4. Avrupa Kayınından (*Fagus Sylvania*) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı [18].

2.4. Biyokütlenin Önemi

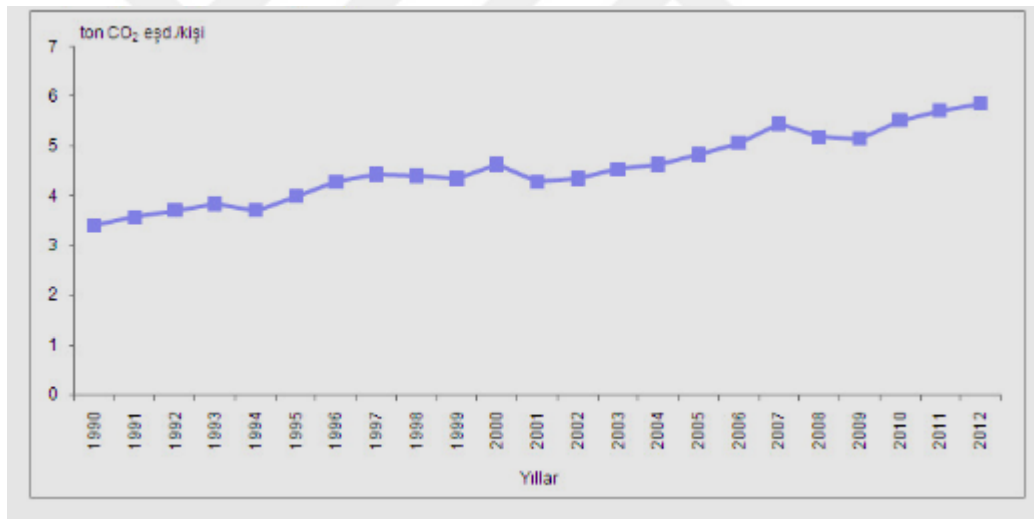
Biyokütlenin enerjiye dönüşümü proseslerinde dikkat edilmesi gereken faktörleri sıralarsak; enerjinin ekonomik olarak dönüştürülmesi, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğanın denge düzenini bozmaması, su, hava ve çevresel kirliliğe yol açmaması olarak sıralanabilir. Biyokütlenin yıllık üretiminin 220×10^{12} ton olduğu tahmin edilmektedir; bu tahmin biyokütlenin dünyada en büyük potansiyele sahip kaynaklardan biri olduğunu gösterir [21].

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütlenin kullanılmasıyla artan CO₂ emisyonunu azaltacağı bilinmektedir [22].

Türkiye İstatistik Kurumunun 2012’de yaptığı Sera Gazı Emisyon Envanteri sonuçlarına göre, 2012 yılında toplam seragazı emisyonu CO₂ eşdeğeri olarak 439,9 milyon ton (Mt) olarak hesaplandı. 2012 yılı emisyonların da CO₂ eşdeğeri olarak en büyük payı %70,2 ile enerji kaynaklı emisyonlar alırken, bunu sırasıyla %14,3 ile endüstriyel işlemler, %8,2 ile atık ve %7,3 ile tarımsal faaliyetler takip etti.

Türkiye’de yapılan ölçümlerde CO₂ eşdeğeri olarak 2012 yılı toplam seragazı emisyonu 1990 yılına göre %133,4 artış gösterdi. 1990 yılında kişi başı CO₂ eşdeğer emisyonu 3,4 ton/kişi olarak hesaplanırken, bu değer 2012 yılında 5,9 ton/kişi olarak hesaplandı. Tablo 2.2. 1990-2012 yılları arasında Türkiye’de kişi başı seragazı emisyonunu göstermektedir [23].

Tablo 2.2. Türkiye’de kişi başı sera gazı emisyonu 1990-2012 [23].



2.5. Biyokütlenin Dönüşümü

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleden sıvı yakıt, kimyasal malzemeler, elektrik ve ısı enerjisi gibi çeşitli enerji ürünleri elde edilebilir [24].

Biyokütleden dönüşüm teknikleri olan termokimyasal ve biyokimyasal süreçler incelendiğinde en çok tercih edilen termokimyasal dönüşüm tekniğidir. Bunun

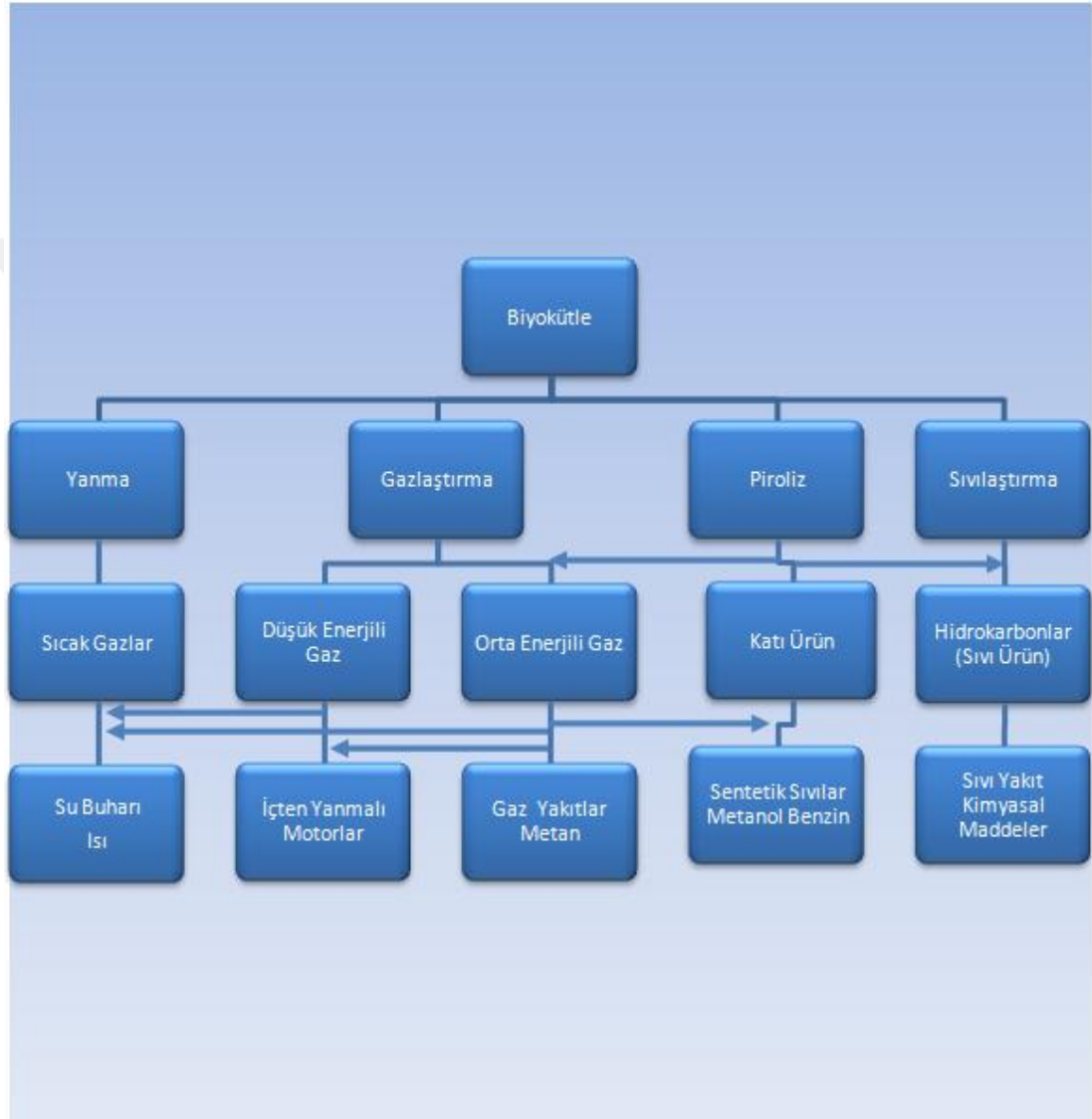
yanında mekanik ekstraksiyon tekniği ile de yararlı ürün elde edilebilir. Tablo 2.3.'de biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri ve sonucunda elde edilen ürünler verilmiştir [25].

Tablo 2.3. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri ve sonucunda elde edilen ürünler [25].

Biyokütle Kaynağı		Dönüşüm Süreci		Ürün
Ormansal Atıklar	Fiziksel İşlemler	Briktleme		Elektrik
Ağaçlar		Kurutma	Enerji	Su Buharı
Bitkiler		Ekstraksiyon		Isı
Otlar		Boyut Küçültme		Katı Ürün
Sulu Ortam Bitkileri		Karbonizasyon	Katılar	Katı Yakıt
Yosunlar	Isıl İşlemler			Aktif Karbon
Mikro Algler		Kimyasal Hidroliz		Hidrojen
Atık Biyokütle		Yanma		Hafif hidrokarbonlar
Tarımsal Atıklar		Kraking	Gazlar	Düşük Isılı Gazlar
Ormansal Atıklar		Hidrojenleme		Metan
		Piroliz		Sentetik Gaz
Endüstriyel Atıklar	Mikrobal-Biyokimyasal İşlemler	Aerobik Fermentasyon		Etanol
Evsel Atıklar		Anareobik Fermentasyon		Ester
		Biyofotoliz		Eter
		Enzimatik İşlemler	Sıvılar	Gliserid
				Yüksek Ağırlıklı Hidrokarbonlar
				Metanol
				Yağlar
				Kimyasal Maddeler

2.6. Termokimyasal Dönüşüm Teknikleri

Termokimyasal dönüşüm yöntemi gazlaştırma, piroliz, sıvılaştırma ve yanma olarak dört ana başlıkta toplanabilir. Şekil 2.5.'de biyokütleye uygulanan termokimyasal yöntemler ve oluşan ürünler gösterilmiştir [26].



Şekil 2.5. Biyokütleye uygulanan termokimyasal yöntemler ve oluşan ürünler [26].

2.6.1. Yanma

Biyokütlede uygulanan ısı işlemler içerisinde en yaygını olan yanma biyokütlede depolanmış bulunan kimyasal enerjinin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılmaktadır. Yanma nem içeriği %50'den fazla olan kaynaklarda ön kurutma işlemi gerektirdiği için çok tercih edilmemektedir.

2.6.2. Gazlaştırma

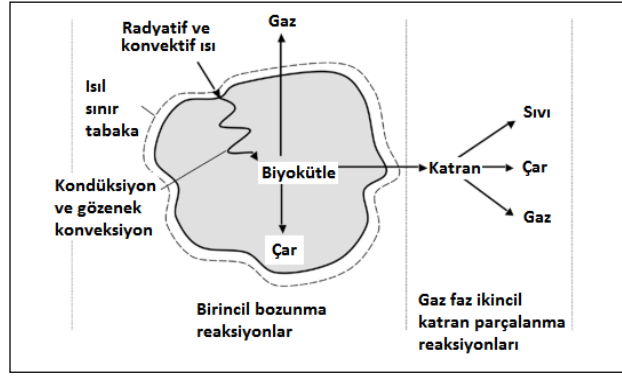
Gazlaştırma, biyokütlenin oksijensiz ortamda 700-1000°C arasında sıcaklıklara kadar ısıtılması ile yakıt amaçlı gaz ürün elde edilmesi yöntemidir [27]. Üretilen düşük ısı değerindeki gaz doğrudan yakılabilir, gaz motorları veya gaz türbinlerinde kullanılabilir.

2.6.3. Sıvılaştırma

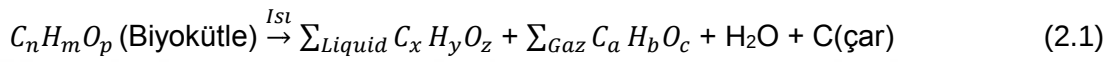
Sıvılaştırma işlemi düşük sıcaklık ve yüksek basınçlı hidrojen kullanılarak biyokütleden sıvı hidrokarbon elde etme işlemidir. Fakat yüksek basınç ve hidrojen kullanımı maliyet açısından dezavantaj gerektiğinden tercih edilen bir yöntem değildir [25].

2.6.4. Piroliz

Piroliz, oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıklarda organik maddenin termokimyasal bozunmasıdır. Piroliz sırasında kimyasal kompozisyon ve fiziksel faz aynı anda ve geri dönülmez şekilde değişmektedir. Piroliz sonucunda biyokütlede meydana gelen fiziksel ve kimyasal bozunmalar Şekil 2.6. ve Reaksiyon 2.1.'de gösterilmeye çalışılmıştır [28].



Şekil 2.6. Piroliz kimyasının basitleştirilmiş çizimi [28].



Biyokütle pirolizi ile oluşan ürünlerin verim karakteristiğini hammaddenin cinsi ve uygulanan piroliz yöntemleri belirler. Hammadde içeriğine bakıldığında nem içeriği, selüloz-lignin oranı, içerdiği anorganik bileşenler ve parçacık boyutu pirolizin veriminde en önemli etkenlerdendir.

Bir biyokütle çevrim prosesinin verimliliğini öngörebilmek için, biyokütle içerisinde bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarlarının belirlenmesi önem taşımaktadır. İlk yaklaşım olarak, çoğu lignoselülozik yapının kütlece %40-80 selüloz, %15-30 hemiselüloz ve %10-25 lignin içerdiği kabul edilebilir. Bu miktarlar deneysel olarak TGA analizi ile kısmen belirlenebilmektedir, ancak bu sonuçlar, çözücü ekstraksiyon metodu ile belirlenen miktarlar ile karşılaştırılarak daha kesin sonuçlar elde edilmelidir. Literatürde yapılan çalışmalardan bilindiği üzere, odunsu biyokütlelerde, inert atmosfer altında, 30-220°C aralığında nemin uzaklaşması ile ağırlık kaybı oluşmakta, 220-315°C sıcaklık aralığında baskın olarak hemiselüloz, 315-400°C ise selüloz ve 350-450°C'de aralığında ise lignin bozunması gerçekleşmektedir [29].

Oksijensiz ortamda ısıtılarak maddenin termal ayrışması ile farklı enerji formlarına dönüştürülmesinde kullanılan piroliz, termokimyasal dönüşüm teknolojileri arasında son derece önemli bir yere sahiptir [30]. Pirolizin klasik çalışma aralığı 300-600°C aralığında olup bu sıcaklıkların ve ısıtma hızlarının değişimi ile Slow Piroliz, Fast

Piroliz, Flash Piroliz olmak üzere üç farklı çalışma tekniği vardır [3]. Biyokütleden yakıt ve kimyasal ürünler elde etmenin ana yolu Fast (Hızlı) pirolizdir. Bu proses ile kuru biyokütleden %70-80 verim aralığında, düşük maliyetli, taşınması/stoklanması kolay ve yüksek enerjili biyoyakıt elde edilir [31].

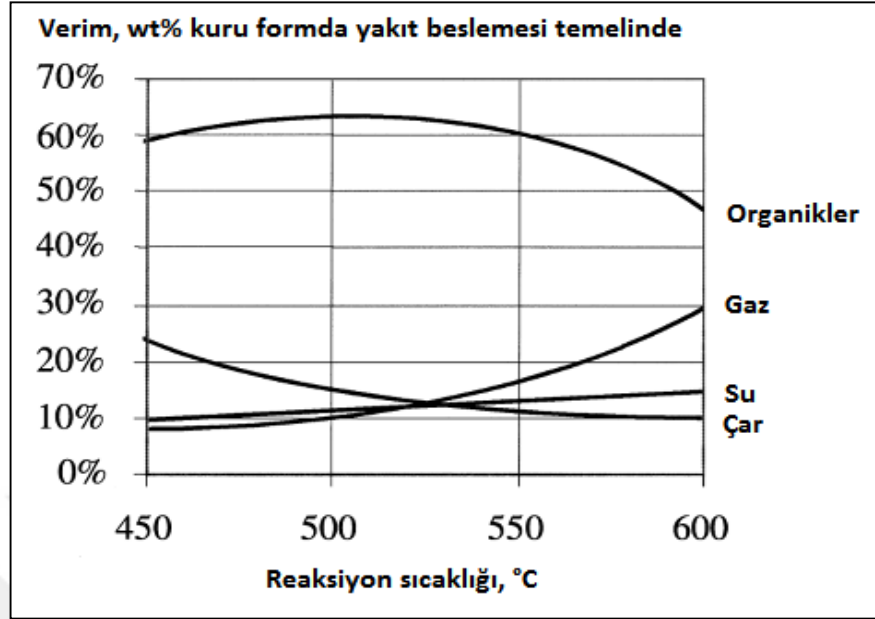
2.6.4.1. Hızlı piroliz

Biyokütleden elde edilmek istenen sıvı ürün veriminin yüksek olması istendiğinde hızlı piroliz tercih edilen kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin uygulanması için gerekli bazı koşullar şöyle sıralanabilir:

1. Yüksek ısıtma hızları ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C/dak}$),
2. Öğütülmüş biyokütle (parçacık boyutu $<1\text{ mm}$),
3. İyi bir sıcaklık kontrolü (500°C),
4. Piroliz buharlarının ani soğutulmasıdır. Bu piroliz tekniği ile elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oranlarda oksijenli bileşikler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerdiği görülmektedir. Bu nedenle sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılmalarından önce karakterize edilmeleri ve yakıt kalitelerinin artırılması gerekmektedir [32].

Hızlı piroliz prosesi, gıda aromaları, özel kimyasallar ve yakıt üretimi için geliştirilmiştir. Ticari prosesler de piroliz buharlarının reaktörde kalış zamanı 30-1500 milisaniye arasında olup, reaktör sıcaklığı 500°C civarındadır. Organik buharların kalma zamanının ve proses sıcaklığının kontrolü ile kimyasal öneme sahip bir çok ara ürün, daha fazla bozunmadan, muhafaza edilebilmektedir [28-39]. Şekil 2.7.'de odunun hızlı pirolizi ile elde edilen yapıların sıcaklık ile değişimi gösterilmiştir [33].

Biyoçar, piroliz sonucu oluşan katı kalıntıdır. Yüksek oranda ($\sim\%85$) karbon içerir, bazı oksijen ve hidrojen birleşikleri içerebilir. Kömür aynı zamanda biyoçar olarak da bilinir, orta derece sıcaklıkta tercih edilen bir üründür. Termodinamik denge hesaplaması, çoğu biyokütlenin çar veriminin %35'den fazla olmayacağını gösterir [28].



Şekil 2.7. Odunun hızlı piroliz ile elde edilen gaz, organik sıvı, çar ve su dağılımının sıcaklığa bağlı değişimi [33]

Hızlı piroliz sonucu sıvı ürün, ağırlıkça %75-80 polar organik bileşiklerden ve %20-25 sudan oluşan bir biyoyakıttır. Hızlı piroliz sonucu beslenen kuru biyokütlenin maksimum %80'i kadar bir verimle biyoyakıt ve yan ürün olarak biyoçar elde edilmektedir. Proseste açığa çıkan gaz ürünler de sürecin kendi içerisinde enerji üretiminde değerlendirilmekte olup, herhangi bir atık oluşumu söz konusu değildir. Tablo 2.4.'de hızlı piroliz ile elde edilen örneğin elementel analizi ve su içeriği verilmiştir. Ayrıca yine Tablo 2.5.'de hızlı piroliz ile elde edilen karakteristikleri verilmiştir [33].

Tablo 2.4. Hızlı piroliz ile elde edilen biyoyakıt örneğinin elementel analizi ve su içeriği

Bileşen	% Ağırlık
Su	20-30

Karbon	44-47
Hidrojen	6-7
Oksijen	46-48
Azot	0-0,2
Kükürt	<0,01

Tablo 2.5. Hızlı piroliz ile elde edilen biyoyakıt örneğinin karakteristikleri

Analiz	Karakteristik
pH	2,5
Spesifik yoğunluk	1,2
Üst ısı değeri	22,5 MJ/kg
Alt ısı değeri	17,0 MJ/kg
Viskozite	30-200 cp.
Akma noktası	-23 °C

2.7. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler

Biyokütle numunelerinin içerdikleri nem miktarı oldukça önemlidir ve numunenin tüm mekanik ve fiziksel özelliklerini etkiler. Numunenin nem içeriği, yanabilir içeriğin yerine geçeceğinden ısı değeri azalmaya neden olmaktadır. Piroliz ünitesine beslenecek biyokütlenin nem oranının, öncelikle buharlaşma ısısı nedeni ile sistemin ısı dengesine olumsuz etkisi olmaktadır. Beslemede problemlerin yaşanmaması için nem içeriği %10-15'in altında olmalıdır.

Sabit karbon, odun talaşının uçucu madde içeriği uzaklaştıktan sonra kalan katı yakıt olarak tanımlanmaktadır. Büyük bir kısmını karbon oluşturmakla birlikte gazlarla birlikte uzaklaşmayan bir miktar hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içermektedir. Sabit karbon numunenin ısı değeri hakkında yaklaşık bir tahmin verebilmektedir.

Nem ve uçucu madde çıkışından sonra kalan çarın en önemli bileşeni olan sabit karbonun doğası termal bozunum performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve fiziksel veya kimyasal özelliklere bağlı olarak değişebilir. Yoğunluk, ufalanma/sertlik, reaktivite gibi özellikleri temel olarak hammaddeye bağlıdır. Ancak basınç, numune ısıtılma hızı ve çıkılan son sıcaklık da sabit karbon yapısı üzerinde etkilidir [40].

Biyokütle pirolizi ile oluşan ürünlerin verim karakteristiğini hammaddenin cinsi ve uygulanan piroliz yöntemleri belirler. Hammadde içeriğine bakıldığında nem içeriği, selüloz-lignin oranı, içerdiği anorganik bileşenler ve parçacık boyutu pirolizin veriminde en önemli etkenlerdendir.

2.7.1. Nem içeriği ve parçacık boyutu

Nem içeriği ile parçacık boyutu birbirini etkileyen parametrelerdir. Biyokütlenin pirolizinde kullanılan hammaddenin bileşiminin yanında; aynı zamanda fiziksel yapısı, parçacık boyutu vb. faktörler nedeniyle heterojen bir yapıya sahiptirler. Heterojen yapıda etkin rol oynayan parçacık boyutu, hammaddeye uygulanan öğütme ve eleme gibi ön işlemlerle homojen yapıya yaklaştırılabilir. Nem içeriği ise ön kurutma ile de istenilen düzeye indirebilir. Hammadde de bulunan nemin uzaklaştırılması fazla enerji gerektirdiği gibi nemin uzaklaşması sırasında gereken enerji istenilen piroliz sıcaklığına ulaşmayı geciktirir. Hammaddeye uygulanan pirolizde ısıtma hızının yavaş, parçacık boyutunun ise küçük seçildiği koşullarda nem, temel piroliz reaksiyonlarının başlamasından önce uzaklaşır ve böylelikle piroliz reaksiyonlarını etkilemez. Büyük parçacık boyutlarındaki (çapları 20cm'den büyük) hammaddelerin pirolizi isteniyor ise yüzeyde bulunan nem uzaklaşmasına rağmen iç bölgelerde bulunan nem ancak piroliz reaksiyonları ile birlikte uzaklaşır ve katı yüzeyinde kırılmalara yol açar [41].

2.7.2. Oksijen içeriği

Piroliz sıvılarının oksijen içeriği yüksek olup ağırlıkça %35-40 oranında değer almaktadır. Bu yüksek oksijen yüzdesi biyokütle pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün enerji içeriğinin düşmesine sebep olmaktadır.

Biyokütle sıvı ürünün enerjisi alışılagelen yakıtlardan yaklaşık %50 daha düşük değere sahiptir. Kuru veya düşük nem içeriğine sahip bir biyokütleden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 16-25 MJ/kg arasında değişmektedir. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünün düşük pH değerinde olması; sıvı ürünün organik asitler içermesinden kaynaklanır ve bu durum korozyona neden olmaktadır. Sıvı ürünün bozunması 100°C sıcaklık değerinde veya daha yüksek sıcaklıklarda, polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca ortamda bulunan hava bozunmaya neden olmaktadır [42].

2.7.3. Anorganik içerik

Piroliz sırasında hammaddelerin anorganik içerikleri dehidrasyon ve katılaşma tepkimelerini hızlandıran bir etkiye sahiptir. Bu durum piroliz işlemi sırasında katı ürün oluşumunu artırırken, katran oluşumunu azaltır. Dolayısıyla piroliz ürün verimini etkileyen parametreler içinde anorganik içeriğin de önemi büyüktür [43].

2.7.4. Isıtma hızı ve piroliz sıcaklığı

Piroliz koşullarından pirolizi etkileyen önemli faktörlerden bir diğeri ısıtma hızı ve sıcaklıktır. Isıtma hızı ve piroliz sıcaklığı piroliz koşullarını oluşturur. Örneğin yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen pirolizde gaz ürün verimi artarken, düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızlarında ise katı ürün verimi artış gösterir. Biyoküteller genellikle 150°C'ye kadar dayanıklılık gösterip, bu sıcaklığa kadar sadece dehidrasyon ile içeriğindeki nem uzaklaşır. Selülozik yapıların bozunması 300°C dolaylarında başlar ve 350°C'den sonraki sıcaklıklarda yüksek karbon içerikli katı ürün oluşmaya başlar. Sıcaklık 450°C olduğunda ise sıvı ürün verimi yükselir. Sıcaklık 700°C'lere geldiğinde gazlaşma tepkimelerinde artış görüldüğünden katı ve sıvı ürün verimleri azalırken gaz ürün verimi artar [41,44].

2.7.5. Basınç etkisi

Piroliz veriminde basıncın uçucu verimine etkileri vardır. Yüksek basınç verimi düşürürken, düşük basınç verimi artırır. Bununla birlikte yüksek basınç kraking reaksiyonlarını artırır ve bunun sonucunda uçucu hidrokarbon gazlarının artmasına sebep olur. Bunun tersi durum da reaksiyon gerçekleştiğinde düşük basınçlarda katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır. Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına hidropiroliz denir. Hidropiroliz uçucu madde miktarını artırır ve bu düşük molar kütleli hidrokarbonların verimi de paralel olarak artar. Hidropiroliz termal dekompozisyona hidrojenin katılımı olarak tanımlanır. Diğer deyişle Char'ın hidrojenle gazlaştırılması anlamına gelmektedir. Hidrojen primer uçucularla ve bozunan organik maddeyle hızla reaksiyona girer. Kömür pirolizi sırasında hidrojenin en yüksek reaktiviteye ulaştığı sıcaklık olan 800°C civarında birkaç saniyelik bir reaksiyon süresi gözlemlenir. Uçucu madde veriminin artması sonucunda serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile kararlı hale gelerek yeniden polimerize olması ile char oluşturmamalarına bağlanabilir.

2.7.6. Katalizör etkisi

Hızlı pirolizden elde edilen ürünlerin, katalizör kullanımı ile daha yararlı ikincil ürünlere dönüştürülebilmesi mümkündür. Doğal katalizörlerin kullanılması sonucunda yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri kullanıldığında piroliz buharları katalitik olarak parçalanıp, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir [45].

Zeolitler, kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Zeolitler alüminyum ve silis içeren minerallerin çeşitli reaksiyonları sonucu oluşmuştur. Son yıllarda kullanımı hızla artan zeolitler önemli endüstriyel hammaddeler arasındadırlar. İyon değişimi ve adsorpsiyon yapabilme özelliklerinin yanı sıra katalizör olarak da kullanılabilmeleri zeolitlerin

değerini daha da arttırmaktadır. Zeolitler, enerji, tarım ve hayvancılık, madencilik ve metalurji, inşaat, deterjan, kâğıt sanayi, vs. gibi çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır.

Dünyada son yıllarda artan nüfusla gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik yenilenebilir kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömürün gazlaştırılmasında, azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gazın saflaştırılmasında, karbondioksitin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır [46].

Çam talaşının katalitik pirolizini 650 ve 700 °C’de laboratuvar şartlarında akışkan yatak reaktör kullanarak deneysel çalışma yapılmıştır. Ni-Al katalizörleri 750°C’de 3 saat süreyle kalsine işlemine tabi tutulmuştur. Katalizör/biyokütle akış hızı oranının ürün dağılımı üzerine ve gaz ürün kalitesine etkisi incelenmiştir. Katalizör/biyokütle oranının artmasıyla toplam gaz ürün verimi artmış, sıvı ürün verimi azalmıştır. Katalizör/biyokütle oranı arttığında ise CO₂, CH₄ ve C₂ gaz ürünleri azalırken, H₂ ve CO gaz ürünlerinin arttığı gözlenmiştir. Belirli katalizör/biyokütle oranı şartlarında reaksiyon süresince, H₂ ve CO gaz ürünleri azalırken, CO₂, CH₄ ve C₂ gaz ürünleri arttığı gözlenmiştir [47].

2.7.7. Atık yağ ısı transfer etkisi

Atık yağ, ham yağdan rafine edilen herhangi bir yağın veya herhangi sentetik yağın sanayide veya sanayi dışı alanlarda özellikle yağlama amacı ile belli bir süre kullanımı nedeniyle kimyasal ve fiziksel safsızlıklarca kirletilmesi sonucu oluşan veya orijinal özelliğini kaybeden yağdır. Atık yağ tipleri aşağıda sıralanmıştır:

1. Kullanılmış taşıt yağları (benzinli motor, dizel motor, şanzıman ve diferansiyel, transmisyon, iki zamanlı motor, hidrolik fren, antifiriz, gres ve diğer özel taşıt yağları);

2. Endüstriyel yağlar (hidrolik sistem, türbin ve kompresör, kızak, açık-kapalı dişli, sirkülasyon, metal kesme ve işleme, metal çekme, tekstil, ısı işlem, ısı transfer, izolasyon ve koruyucu, pas ve korozyon, izolasyon, trafo, kalıp, buhar silindir, pnömatik sistem koruyucu, gıda ve ilaç endüstrisi, genel amaçlı, kağıt makinesi, yatak ve diğer özel endüstriyel yağları ve endüstriyel gresleri);
3. Kalınlaştırıcı, koruyucu, temizleyici ve benzeri amaçlar ile kullanılmış ve kontamine olmuş yağ ürünleri.

Atık yağlar, kullanıldığı yere bağlı olarak değişen miktarlarda kurşun, çinko, baryum, kadmiyum, civa, krom, arsenik ve vanadyum gibi ağır metaller de içerebilmektedirler [48].

Söz konusu atık yağ 3 amaç doğrultusunda kullanılmaktadır. Bunlar,

1. Katı halde olan talaş, kireç ve katalizörün süreç içinde sürüklenmesi (pompaj) için bir süspansiyon sıvısı olarak kullanılır.
2. Akışkan ve ısı iletim özelliğinden dolayı ısı transfer elemanı olarak kullanılır. Ayrıca ısının homojen olarak katı malzemeye yayılmasını sağlar.
3. Atık yağın kaynama noktası reaksiyon esnasında oluşan biyo yağlara göre yüksek olduğu için distilasyonla kolay ayrılma sağlar.

2.7.8. Sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) etkisi

Kireç proses suyundaki çözünmüş tuzların yüksek konsantrasyonuna bağlı olarak, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin parçacık yüzeyinden difüzyonu yavaşlar ve yüzeyin üzerinde reaksiyonların hızını azaltır ve reaksiyonların gözeneklerin içinde gerçekleşmesine neden olur [49].

2.8. Biyokütle Piroliz Reaksiyonları

Biyoyakıt amaçlı piroliz sıvısı üretim verimi iki şekilde değişmektedir:

1. 500°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda buhar fazdaki organik bileşiklerin ikincil bozunması

2. 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda buhar fazdaki organik bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonlarına maruz kalması

Reaktörde düşük kalma zamanlarında, gelişigüzel bağ açılması ve lignin makromolekülleri arasındaki etkileşim nedeniyle, lignin bileşiği tam olarak depolimerize olamamakta ve daha az homojen sıvı ürün ele geçmektedir. Yüksek kalma zamanlarında ise birincil organik buharlar ikincil ürünlere parçalanmakta ve sıvı yakıt üretim verimi azalmaktadır. Biyoyakıt özellikleri de olumsuz yönde etkilenmektedir. Seçici Ayırma Kromatografi (SEC, Selective Exclusion Chromatography) ile yapılan sıvı ürün analizleri, reaktör konfigürasyonu ile ısı transferinin sıvı ürün ortalama molekül ağırlığı üzerinde etkin parametreler olduğunu göstermektedir [50].

Oluşan organik buharların çar ile teması da, çarın katalitik etkinliğinden dolayı, ikincil reaksiyonların oluşumunu arttırmaktadır. Piroliz proseslerinin koşulları ve ürün verimleri Tablo 2.6.'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir [37].

Tablo 2.6. Piroliz proseslerinin karşılaştırılması

Proses	Karbonizasyon	Yavaş Piroliz	Sıvı Üretimi için Hızlı Piroliz	Gaz Üretimi için Hızlı Piroliz
Sıcaklık, °C	300 - 500	400 - 600	450 - 600	700 - 900
Basınç, bar	1	0.1 - 1	1	1

Gaz Ürün				
Verim, %kuru besleme	-	60'a kadar	30'a kadar	80'e kadar
LHV, MJ/Nm ³	2.5 - 5.5	4.5 - 9	9 - 18	13.5 - 18
Sıvı Ürün				
Verim, %kuru besleme	25'e kadar	30'a kadar	70'e kadar	20'e kadar
LHV, MJ/kg (kuru ürün)	18	18	22	20
Katı Ürün				
Verim, %kuru besleme	40'a kadar	30'a kadar	15'e kadar	15'e kadar
LHV, MJ/kg	29	29	29	29

Pirolizin hızlı mı yoksa yavaş mı olduğunu reaksiyon süresi-ısıtma hızı ilişkisi belirlemektedir. Biyokütleyi piroliz sıcaklığına ısıtmak için gereken süre, reaksiyon süresinden uzun ise yavaş piroliz, tersi durum da hızlı piroliz olarak bilinmektedir [32].

Yavaş piroliz: $t_{ısıtma} > t_{reaksiyon}$

Hızlı piroliz: $t_{ısıtma} < t_{reaksiyon}$

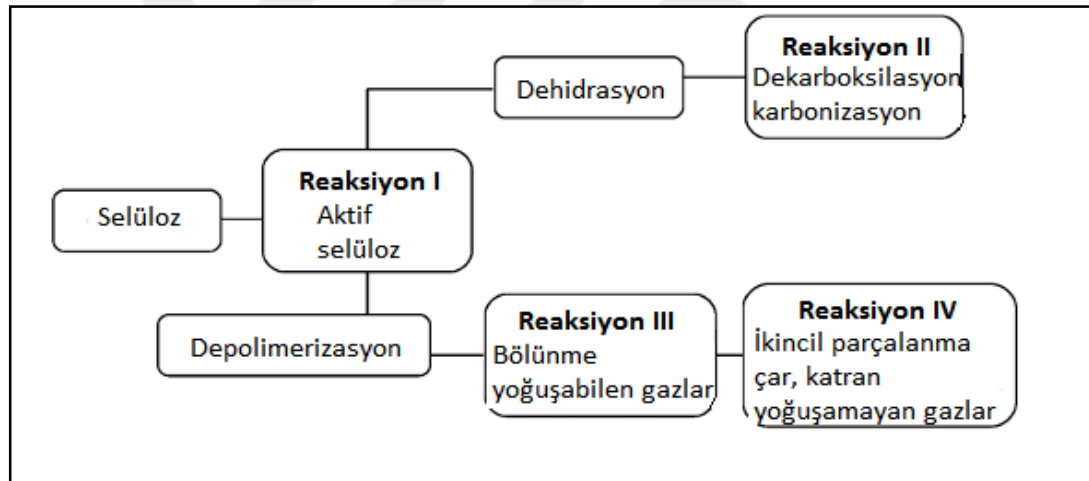
Biyoyakıt içinde bulunan bileşikler beş kategoride bulunmaktadır:

1. Hidrooksialdehitler
2. Hidrooksiketonlar
3. Şeker bileşikleri ve susuz şeker bileşikleri
4. Karboksilik asitler
5. Fenolik bileşikler [51].

Modifiye edilmiş Broido-Shafizadeh selüloz modeline göre önce reaksiyon sıcaklığında sıvı fazda, fakat ortam sıcaklığında katı fazda olup, çok kısa ömürlü bir ara ürün olan aktif selüloz oluşmaktadır. Şekil 2.8.'de gösterilen Reaksiyon II ile gerçekleşen dehidrasyon reaksiyonu düşük sıcaklık ve yavaş ısıtma hızlarında gerçekleşirken, depolimerizasyon reaksiyonu (Reaksiyon III) ise yüksek ısıtma hızlarında gerçekleşmektedir.

Reaksiyon II, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve karbonizasyon adımlarını içermekte ve sonucunda çar, H₂O, CO₂ ve CO üretilmektedir. 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızında gerçekleşmektedir [52,53].

Reaksiyon III, depolimerizasyon ve bölünme adımlarını içermekte olup, katran ve yoğunlaşabilen gazlar oluşmaktadır. Levoglukosan, bu reaksiyon zincirinde üretilen önemli bir ara üründür [20]. Yüksek ısıtma hızları ve 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlardır [52,53]. Yoğunlaşabilen organik buharlar, eğer reaktörden hemen tahliye edilebilirse, biyoyakıt ya da katran olarak yoğunlaşmaktadır. Öte yandan oluşan organik buharların reaktörde biyokütle ile temasına izin verilirse Reaksiyon IV üzerinden ikincil reaksiyonlar başlamakta olup, çar, katran ve yoğunlaşmayan gaz ürünleri parçalanmaktadır. Reaksiyon IV, yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle, ancak yüksek sıcaklık ve uzun kalma sürelerinde gerçekleşmektedir. Piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri Tablo 2.7.'de verilmektedir [54-57].



Şekil 2.8. Modifiye edilmiş Broido-Shafizadeh selüloz modeli

Tablo 2.7. Piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

Reaksiyon: $\frac{dm}{dt} = A_i(V_i^3 - V_i)e^{\frac{-E}{RT}}$	A_i (s ⁻¹)	E_i (kJ/mol)
I-İlk bozunma (aktif selüloz)	2.8×10^{19}	243
II-Dehidrasyon (çar ve gaz)	1.31×10^{10}	153
III-Depolimerizasyon (katran)	3.16×10^{14}	198
IV-İkincil parçalanma (gaz, çar)	4.28×10^6	107.5

2.9. Biyokütle Piroliz Ürünleri

Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen ürünler genel olarak iki grupta incelenirler. Birincisi karbon içeriği bakımından zengin olan katı ürün, ikincisi de yoğunlaşabilen veya gaz ürün olarak alınan piroliz ile biyokütleden ayrılan uçuculardır. Katı, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları kullanılan biyokütleye uygulanan piroliz koşullarına göre farklılık gösterir [41].

Biyokütle bileşiminin oldukça karmaşık bir yapıdan oluşması, piroliz sonucunda herbir biyokütleden elde edilen ürünlerin bileşiminde farklılık olmasına sebep olmaktadır. Fakat biyokütlenin ağırlıklı olarak lignin, hemiselüloz ve selülozden oluştuğu düşünüldüğünde, oluşan ürünlerin sınıflandırılması kolaylaşır. Hemiselüloz 220–320°C arasında, selüloz 250–360°C arasında ve lignin 180–500°C arasındaki değerlerde bozunurlar. Selüloz biyokütle içeriğinde ağırlıkça en yüksek yüzdeye sahip olması dolayısıyla bozunması konusunda daha fazla çalışma yapılmasına neden olmuştur. Selülozun pirolizi sonucunda oluşan katı ürünün yanında kimyasal ürünler olan CO, CO₂, levoglukosan, H₂, aldehytler, organik asitlerde mevcuttur. Polimerik yapıda olan Hemiselülozun bozunması sırasında ilk olarak suda çözünebilir parçalara bölünür ve daha sonra çok kısa zincirlere veya monomerik yapılara bölünür. Hemiselülozun pirolizi sonucunda elde edilen ürünler selüloz pirolizi sonuçları ile kıyaslandığında daha fazla gaz ürün, daha az katran oluştuğu gözlemlenmiş ve ayrıca levoglukosan oluşmadığı da kayıt altına alınmıştır. Piroliz sonucu oluşan sıvı üründe formaldehit, asetik asit ve 2-furaldehit en öne çıkan yapılardır. Üçüncü bileşen olan ligninin ise 180–500°C arasında ısı bozunması gerçekleşir ve lignin katı ürün oluşumunda büyük rol almaktadır. Ligninin pirolizi sırasında oluşan uçucular metanol, fenoller, asetik asit ve aseton gibi bileşikler olup bunların yanında CO, metan ve etan gibi gaz ürünlerde elde edilir [57].

Piroliz ile oluşan sıvı ürün kolaylıkla taşınabilir olduğu için genellikle hedef üründür. Katı ürün ise, hem sıvı ürün veya suyla karıştırılarak karışım halinde yakıt olarak kullanılabilir hem de doğrudan briket şeklinde kullanılabilir. Gaz ürün ise çeşitli

hidrokarbonlardan oluşur ve yüksek ısı değere sahiptir. Sıvı ve katı ürünlerin de yığın yoğunlukları ve ısı değerleri yüksektir [58].

2.9.1. Gaz ürün

Biyokütle pirolizinden yüksek oranda elde edilen gaz ürünler CO, CO₂, H₂, CH₄ gibi değerli gazlar olup az miktarlarda da olsa C₂H₄, C₂H₆ oluşur. Piroliz sonucunda elde edilen gaz ürünün üst ısı değeri yaklaşık 15-22 MJ/m³ değerine sahiptir. Genel olarak biyokütlenin kükürt içeriği olmadığından dolayı piroliz sonucunda SO_x gibi çevreye zararlı ürünler oluşmaz [59].

Gaz üründen elde edilen ısı değeri, biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca, gazlaştırma sürecinde hammaddenin kurutulması işlemlerinde, güç santrallerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilir [44, 60].

2.9.2. Sıvı ürün

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyo-yag, katran, piroliz yağı, piroliz sıvısı gibi isimlerle adlandırılır. Piroliz ürünleri arasında sıvı ürün rahat kullanımı nedeniyle en çok tercih edilenidir. Taşınma ve depolama maliyeti çok düşüktür. Elementel bileşimi açısından sıvı ürün biyokütle ile benzerlik gösterir. Sıvı ürünün ısı değeri 25-30 MJ/kg civarlarında olup, biyokütlenin ısı değerinden yüksektir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün (katran) koyu kahverengi, viskozitesi yüksek, oksijenli bileşikler içeren organik bir sıvıdır. Ayrıca sıvı ürün polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağ asitleri, karbonik bileşikler gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar da içerir. Bu karmaşık yapının nedeni ise biyokütlerde bulunan ligninin kontrolsüz şekilde bozunmasından kaynaklanan fenolik bileşiklerdir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) tam yanma olmaması sonucunda oluşan, iki ile beş aromatik halkanın birleşiminden meydana gelen, insan sağlığı için tehlikeli kanserojen etkilere neden olan bileşiklerdir [31,61].

Sıvı ürünü daha detaylı inceleyecek olursak katranı oluşturan organik bileşikler su, guaiacoller, kathekoller, syringoller, vanilin, furankarboksialdehitler, eugenol ve izoeugenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitler olarak sıralanabilir. Ayrıca, hidroksialdehitler, hidroksiketonlar ve fenolik bileşikler katranın kimyasal yapısının büyük bir kısmını meydana getirir. Katranda bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı selülozun pirolizi sonucunda oluşurlar [18].

Oluşan oligomerik bileşiklerin molekül ağırlıkları 60 ile 300 arasında değişir. Bu molekül ağırlıklarını etkileyen parametreler ısıtma hızı, reaksiyon süresi, parçacık boyutu, sıcaklık ve kullanılan biyokütlenin içeriği sayılabilir. Katranın kimyasal analizinin tam olarak yapılması imkansızdır. Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC/MS) oluşan bileşiklerin dağılımlarının belirlenmesi için kullanılan yaygın yöntemlerden birisidir [62, 63].

Ancak bu yöntem tüm oligomerik bileşiklerin tanınması için tek başına yeterli gelmemektedir. Bu durumda genellikle yüksek basınç sıvı kromatografisi elektrospray kütle spektroskopisi (HPLC/ES-MS) kullanılır [18].

Biyokütledeki oksijen miktarının yüksek olması (%40 civarında), hammadde neminden gelen ve reaksiyonlar sonucunda oluşan bir miktar su içermesi, piroliz ile elde edilen sıvı ürününün geleneksel yakıtlar kadar rahat kullanılmasını engellemektedir. Oksijen organik asit, alkol, aldehit, keton ve fenol biçimlerinde bulunur. Sıvı üründen içeriğinde bulunan oksijenin yükseltgenmesi ve suyun uzaklaştırılması gerekir ki geleneksel yakıtlara benzer sıvı ürünler elde edilebilsin. Sıvı ürün içerisinde hidrojen miktarının azalması aromatik bileşenlerin miktarını arttıran bir etkidir. Petrol türevi yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürününü düşük oranda kükürt içermesi ayrıca vanadyum ve nikel içermemesi çevre ile barışık bir yakıt olarak öne çıkmaktadır. Ancak yine de sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılması durumunda açığa çıkacak gazlar çevreye zararlı ve kirlетici gazlardır [31].

Piroliz ürünleri arasında yer alan su, piroliz reaksiyonları sonucu biyokütle içinde yer alan neminde etkisiyle oluşur. Oluşan su fazı oldukça fazla oranda organik madde içerir. Bu sebeple proses tasarımlarında göz önünde bulundurulması gereken önemli bir unsurdur. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünün içerisindeki su, sıvının ısıl değerini ve viskozitesini düşürür, asitlik değerini etkiler. Sıvı ürün içinde bulunan suyun buharlaştırılması veya damıtılması ve ölçülmesi imkânı bulunmamaktadır. Çünkü suyun buharlaşma sıcaklığı 100°C civarında olup bu sıcaklık değerlerinde sıvı ürünlerde fiziksel ve kimyasal değişimler görülür.

Piroliz sıvı ürünlerinin asitlik göstergesi olan pH değerleri düşüktür. Bunun ana sebebi bileşimlerinde bulunan organik asit (formik asit ve asetik asit) yapılarıdır. Örneğin odundan elde edilen sıvı ürünlerin pH değeri 3 civarındadır [44].

2.9.3. Katı ürün

Biyokütlenin pirolizi ile katı ürün üretimi (kok kömürü) amaçlandığında ortalama piroliz sıcaklıkları ve lignin içeriği yüksek hammaddeler tercih edilmesi uygun olacaktır. Oksijensiz ortamda pirolizin gerçekleştirilmesi ürün kalitesi açısından önemlidir [41].

Piroliz yöntemi ile kok kömürü üretimi ağırlıkça %30'lara varan verimlerde elde edilmektedir. Hızlı pirolizde ise, katı ürün verimi oldukça düşüktür, hatta çoğu zaman sıfıra yakındır. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabildiği gibi sıvı ürün ile veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir. Katı ürünlerin avantajları arasında yakıldıklarında CO gibi zararlı gazların salınımının olmaması ve kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara göre düşük olması gösterilebilir. Katı ürünlerin bir başka kullanım alanı da içerdiği karbon oranının yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak kullanılabilmesidir. Tablo 2.8.'de piroliz ile elde edilen sıvı ürünü oluşturan bileşikler sınıflandırılmıştır [44]. Ayrıca Tablo 2.9.'da bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtların kısa analizleri ve alt ısı değerleri verilmiştir [64].

Tablo 2.8. Piroliz sıvı ürününü oluşturan bileşiklerin sınıflandırılması [44].

Karbonhidratlar	Furanlar	Fenoller	Gualakoller
Hidroksi-asetaldehit	Asetilfuran	Fenol	Guaiaac
Hidroksi-propan	Furaldehit	2-Metil 4-Propilfenol	Eugenol
Levoglukosan	5-Metil Furfural	2- Metil Fenol	İzo-eugenol
Formik Asit	2-Furan Karboksi Aldehit	3,5 di Metil Fenol	Vanilin
Propionik Asit	Furfurilik Alkol	4- Metil Fenol	
Etil Siklopentenolon		2,4 Di metil Fenol	
		4- Etil Fenol	
		2-Metoksi 4-Metil Fenol	

Tablo 2.9. Bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtlarının içerik analizleri ve alt ısı (LHV) değerleri [64].

Biyokütle	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	Alt Isıl Değer
Odun	20,00	82,00	17,00	1,00	18,60
Buğday Sapı	16,00	59,00	21,00	4,00	17,30
Arpa Sapı	30,00	46,00	18,00	6,00	16,10
Linyit	34,00	29,00	31,00	6,00	28,80
Bitümlü Kömür	11,00	35,00	45,00	9,00	34,00
Çam Ağacı	8,00	19,00	71,00	1,60	21,03

BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Hammaddeler

Araştırmada, İltek Enerji A.Ş. firmasından (Tekirdağ Muratlı) odun talaşı, odun talaşının katalitik bozunması için sönmüş kireç (Ca(OH)_2), katalizör Zeolit 4A (Alphakat firmasından İltek Enerji A.Ş. tarafından tedarik edilmiştir) ve atık yağ temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan başlıca ekipmanlar, LECO Truspec CHN-S Elementel Analiz Cihazı, Mettler-Toledo TGA 851, Perkin Elmer Optima DV2100 marka ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) Spektrometresi, LECO TGA 701, Agilent 6890 Serisi Gaz Kromatografi (FID) cihazı, STEK Beun.DeRonde Bovenkamp 9 1391 LA Abcoude Su Banyosu (-20°C - $+40^{\circ}\text{C}$), Cole Parmer Sirkulasyonlu Soğutmalı Su banyosu (0°C - $+40^{\circ}\text{C}$) Model: 12111-061, 240V. , Protherm Furnaces PTF 15/75/610 Tüp Fırın, Mettler Toledo T50 Asit Sayısı Tayini Cihazı, Antoon Par-DMA 4500 (Dijital Yoğunluk Ölçer), Herzog 360 HFP (Kapalı Kap) Parlama Noktası Tayini Cihazı, Mitsubishi Kulometrik Karl Fischer Su Tayin Cihazı, MCRT Mikro Karbon Kalıntı Tayini Cihazı, X Işını Kırınımı (XRD) Analizi Cihazı kullanılmıştır.

3.2.1. Gaz kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi, karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması için kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adıdır. Hareketli faz olarak; helyum, azot veya argon gibi bir taşıyıcı gaz kullanılır.

Kolon içinde ki sabit faz, silika, alümina veya karbon gibi katı bir madde olduğunda bu yöntem gaz-katı kromatografisi denir [65].

Analiz edilecek olan ürün karışımı genelde sisteme 1 µl (mikrolitre)'lik cam şırınga ile verilir, cihaza verilen karışım hemen buharlaşır ve sürükleyici gaz (He) ile kolona girer. Karışımındaki bileşenlerin polar kuvvetleri aynı fakat uçuculukları farklı ise, daha uçucu olan hareketli fazda daha hızlı ilerler ve daha kısa süre kalarak, uçuculuğu düşük olan bileşenlerden daha önce kolon boyunca sürüklenir ve dedektörde elektrik sinyali olarak kaydedilerek zamanın fonksiyonu olarak tanımlanır. Ayırma sonucu, yazıcıdan kromatogram olarak alınır ve her pik sadece bir bileşiği ifade eder. Piroliz ürünlerinin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en uygun dedektör FID'dir [66].

3.2.2. Atomik absorpsiyon kromatografisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halinde ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki (Balmer Serisi) ışığı absorblaması çalışma prensibine göre çalışır. Ortamda absorpsiyon yapan elementin konsantrasyonu ile ışımaya şiddetindeki azalma doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analizi için kullanılan çok hassas bir yöntemdir. Yaklaşık 60'a yakın metal ve yarı metal bu yöntemle tayin edilebilmektedir. Analiz öncesi örneğin çözeltisi hazırlanır. Analizi yapılacak metalin cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak metalin absorplama yaptığı dalga boyunda okumalar yapılır ve bu okumalar sonucunda standart eğrisi hazırlanır. Bu hazırlanan eğri ile bilinmeyen örneklerin nicelikleri belirlenir [67].

3.2.3. Termal analiz (TGA)

Bir maddenin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişimlerin analizi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын belirlenerek ölçülmesi için kullanılan yöntemlerinin tamamına verilen ortak ada termal analiz metotları (TA) denir. Termal analiz yöntemlerinden en çok kullanılanları;

termogravimetri (TG) ve diferansiyel tarama kalorimetrisidir (DTA). Termogravimetri (TG) yönteminde, kendi oluşturduğumuz programlama ile arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek hammaddenin kütleinde meydana gelecek değişimler, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuç olarak elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve maddenin ayrışmasıdır. Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde örnek ve sıcaklıktan etkilenmeyen (inert) referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi madde arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu iki madde aynı ortamda beraber ısıtılır. Programlanmış sıcaklık değişimi düzgün bir şekilde arttırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığından dolayı daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her örnek te kullanılabilir. Hammaddede kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir dekompoze sonucunda referans arasında sıcaklık farkı oluşur. Hammadde sıcaklığı (T_0) ve referans madde sıcaklığı (T_r) arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) sürekli olarak kaydedilir [68,69].

3.2.4. X ışını kırınımı analizi (XRD)

X-Işını difraksiyon (XRD) spektroskopisi, X ışınının ultraviyole (UV) ışıdan daha kuvvetli fakat gama (γ) ışınından daha zayıf enerjili ışın kullanılarak yapılan analizi temel alır. X-Ray Difraktometreler ile yapılan karakterizasyonlarda madde türüne göre farklı uygulamalar yapılmaktadır. Dedektör ve ışın doğası da önemli etkenlerdendir. Cihaz, örneğe X ışını göndererek örnekte meydana gelen kırılma ve dağılma verilerinin toplanması ilkesine göre çalışır. Kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kıran örnekler çok hassas biçimde analiz edilebilir. XRD'yi çok kullanışlı yapan etken kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri alınabilmesi ve güvenilir olmasından kaynaklanmaktadır [70].

3.3. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Sigma ve Aldrich'den satın alınmıştır.

İsopropanol (C_3H_8O)

Diklorometan (CH_2Cl_2)

Sodyum Sülfat (Na_2SO_4)

3.4. Odun Talaşının Pirolizi

Hammadde ve karışımlarının sıcaklıkla ve farklı koşullarda (hızlı ve yavaş) değişimlerinin incelenmesi için deney çalışmalarında Şekil 3.1.'de gösterilen laboratuvar ölçekli yatay tüp fırından oluşan düzenek kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli yatay tüp fırın

Yatay tüp fırında, tüp çapı 9 cm olup; ısı alanı uzunluğu 110 cm'dir. Tüp içerisindeki sıcaklığın kontrol edilebilmesi ve istenilen sabit sıcaklıkta çalışılabilmesi amacıyla yatay bölümde merkezde bir termokupl bulunmaktadır. Şekil 3.2.'de verilen katran

toplama şişelerinin yerleştirildiği 40°C ve -10°C’de çalışan iki su banyosunun tüp fırın çıkışında seri olarak bağlantıları yapılmıştır.



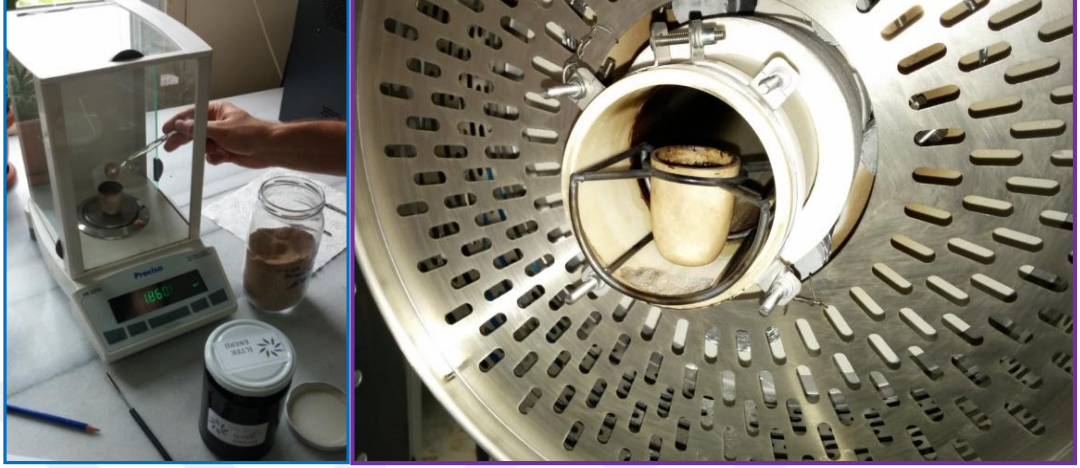
Şekil 3.2. Katran toplama şişeleri

Tüp fırında açığa çıkan gazların GC’de analizleri yapılması amacıyla Şekil 3.3.’de gösterildiği gibi gaz torbaları kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Gaz numunesi toplama torbası (tedlar bag)

Deneysel çalışmalar esnasında hammadde ve karışımlarının, istenilen miktarları hassas terazi yardımıyla ayarlandıktan sonra tüp fırına, Şekil 3.4.'te gösterilen kroze içerisinde verilmektedir.



Şekil 3.4. Hammadde tartımları ve karışımların kroze ile tüp fırına verilmesi

Deney çalışmalarında sıcaklığın etki ettiği yüzey alanı yetersiz geldiğinden dolayı derin krozeler yerine Şekil 3.5. (a) ve (b)'de gösterilen geniş krozeler ile devam edilmiştir.



Şekil 3.5. Odun talaşı (a) ve odun talaşı-atık yağ (b) karışımının konulduğu geniş krozeler

Lignoselülozik yapıya sahip biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, lignin ve hemiselüloz oldukça farklı reaktivite gösterdiklerinden dolayı deney çalışmaları

300°C ve 650°C olmak üzere düşük ve yüksek sıcaklık ortamlarında, yavaş ve hızlı piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Deney çalışmaları, tüp içerisine belirli akışta (0,1 L/dak) gönderilen azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Yavaş piroliz deneylerinde, 300°C ve 650°C sıcaklık ortamında hammadde belirli miktarda geniş kroze (Şekil 3.5.) konulmuştur ve ardından kroze, fırındaki tüp içerisine yerleştirilmiş olup; fırın 10°C/dak'ya ayarlanarak 300°C sıcaklığa, 30°C/dak'ya ayarlanarak 650°C sıcaklığa kadar ısıtılması beklenmiştir. İstenilen sıcaklığa erişildiğinde, gaz ve katran numuneleri gaz torbaları ve toplama şişeleri yardımıyla alınmıştır.

Hızlı piroliz deneylerinde, 300°C ve 650°C sıcaklık ortamında, hammadde ile dolu olan krozenin içerisine konulmadan önce, fırın 300°C veya 650°C sıcaklığa getirilmiştir. Tüp içerisindeki sıcaklık istenilen değere ulaştığında, hammadde yüklü kroze tüp içerisinde merkez bölgeye yerleştirilmiştir ve 60 dak. sonra gaz ve katran numuneleri gaz torbaları ve toplama şişeleri yardımıyla alınmıştır.

Piroliz işlemi sonunda 40°C ve -10°C'de seri halde 2 su banyosunda bulunan katran toplama şişelerinde birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım Na₂SO₄'ten geçirilerek suyu uzaklaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcıda sıvı ürün-diklorometan ayrılmış ve miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Ürün verimleri, atık yağ ile odun talaşının birlikte pirolizinde şu şekilde hesaplanmıştır. Atık yağın 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı pirolizinden elde edilen katı, sıvı ve gaz miktarları hesaplanmış, sonra atık yağ ile odun talaşının birlikte pirolizi sonucu oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerden bu değerler çıkartılmıştır. Dolayısıyla kalan katı, sıvı ve gaz üründe sadece odun talaşından gelen miktar hesaplanmıştır.

Yine atık yağ, kireç, katalizör ve odun talaşı karışımları ile yapılan piroliz deneyleri sonucunda oluşan ürünlerde ürün verimleri şu şekilde hesaplanmıştır. Kireç ile katalizör inorganik olduklarından ayrıca erime ve kaynama sıcaklıkları çok yüksek olduğundan piroliz deneyleri sonucunda sıvı ve gaz fazına geçmeyeceklerdir. Bu nedenle piroliz deneyleri sonucunda oluşan katı miktarı hesaplanırken başlangıçta tartılan kireç ve katalizör miktarları çıkartılmıştır. Ayrıca atık yağında piroliz sonucunda oluşan katı miktarı çıkartılmış ve odun talaşından gelen katı ürün miktarı hesaplanmıştır.

3.4.1. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan odun talaşı örneğinden, porselen kroze, %0,01 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $104\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

3.4.2. Hammaddenin (odun talaşı) termogravimetrik analizi

Odun talaşı numunesinin termogravimetrik analizi Mettler-Toledo TGA 851 cihazı ile ASTM E 1131 metoduna göre yapılmıştır. Termogravimetrik analiz ile hammaddenin içeriği nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlenmiştir. TGA analizi ısıtma hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ olacak şekilde, $20-900^{\circ}\text{C}$ aralıkta, yüksek saflıkta azot atmosferinde ($40\text{ mL}/\text{dak}$) gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. Hammaddenin (odun talaşı) elementel (ultimate) analizi

Odun talaşı numunesinin içerdiği azot, karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan LECO Truspec CHN-S Elementel Analiz Cihazında gerçekleştirilmiştir. Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içerikleri ASTM D 5373; kükürt (S) içeriği ASTM D 4239; O içeriği ise ASTM D 3176 yöntemine göre belirlenmiştir.

3.4.4. Hammaddenin (odun talaşı) içerik analizi

İçerik analizi, LECO TGA 701 Termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiş. Odun talaşının nem ASTM D 7582-12, kül ASTM E 1755-01 (Reapp.2007), uçucu madde ASTM D 7582-12, sabit karbon ASTM D 3172-13, toplam kükürt ASTM D 4239-14, alt ısı değer ASTM D 5865-13, üst ısı değer ASTM D 5865-13 metotlarına göre belirlenmiştir. Sabit karbon yüzdesi örneğin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı;

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

3.4.5. Kireç numunesi (Ca (OH)₂) içerik analizi

Kireç numunesinin metalik içeriğini belirlemek için TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan Perkin Elmer Optima DV2100 marka ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) Spektrometresi kullanılmıştır. Kireç numunesinin Ca ve Mg oranları bu metotla belirlenmiştir.

3.4.6. Katalizörün içerik analizi (XRD)

İltek Enerji'den temin edilen zeolit numunesi, minerolojik analizlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde EN 12681 metoduna göre X Işını Kırınımı (XRD) analizine tabi tutulmuştur.

Proje kapsamında, Ağustos ve Kasım aylarında, Alphakat firmasından tedarik edilen ithal zeolit analizleri yapılmıştır.

3.4.7. Atık yağ numunesinin fiziksel ve kimyasal analizleri

Tekirdağ Muratlı Sıvı Yakıt Üretim tesisinden alınan atık yağ numunesini fiziksel ve kimyasal olarak karakterize edebilmek amacıyla çeşitli analizler, standartlara uygun

olarak gerçekleştirilmiştir. Atık yağa yapılan analizlerin isimleri, analizlerin yapıldığı cihazlar ve uygulanan metotlar tablo Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Atık yağa uygulanan fiziksel ve kimyasal testlerin adları, cihazların adı ve test metotları

Test Adı	Uygulanan Metot	Analiz Yapılan Cihaz
Yoğunluk (15 °C)	EN ISO 12185	Antoon Par-DMA4500 (Dijital Yoğunluk Ölçer)
Parlama Noktası	EN 2719	Herzog 360 HFP (Kapalı Kap)
Su Miktarı	ASTM D 95	Mitsubishi Kulometrik Karl Fischer
Kinematik Viskozite	EN ISO 8754	Antek
Aromatik Hidrokarbonlar	EN 12916	Agilent GC 7890
Karbon Kalıntısı	EN ISO 10370	MCRT Mikro Karbon Kalıntı
Asit Sayısı	ASTM D 664	Mettler Toledo T50

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Hammaddelerin İçerik Analizleri

Deneysel çalışmada kullanılan odun talaşı, sönmüş kireç (Ca(OH)_2), katalizör ve atık yağın analiz çalışmaları yapılmıştır.

4.1.1. Odun talaşı numunesi

Odun talaşı numunesinde standartlara uygun olarak içerik ve elementel (ultimate) analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, talaş numunelerinin termal bozunma davranışları termogravimetrik analiz (TGA) çalışmaları ile incelenmiştir. İçerik analizleri ile de odun talaşı numunesinde nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, toplam kükürt, alt ısı değer ve üst ısı değer sonuçları elde edilmiştir.

4.1.1.1. İçerik analiz sonuçları

Odun talaşı numunesine uygulanan içerik analizlerinde, LECO TGA 701 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde gerçekleştirilmiştir. Analizlerin birimi, orijinal bazda, hava kuru bazda ve kuru bazda sonuçları ve bu analizlerin metotları Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Odun talaşının içerik analiz sonuçları

Analizler	Birimi	Orijinal Bazda	Hava Kuru Bazda	Kuru Bazda	Yöntem
Nem	% ağı.	12,24	7.34	-	ASTM D 7582-12
Kül	% ağı.	2,19	2.31	2.49	ASTM E 1755-01 (Reapp.2007)
Uçucu Madde	% ağı.	69,41	73.29	79.10	ASTM D 7582-12
Sabit Karbon	% ağı.	16,16	17.06	18.41	ASTM D 3172-13
Toplam Kükürt	% ağı.	0,06	0.07	0.07	ASTM D 4239-14
Alt Isıl Değer	cal/g	3666	3901	4254	ASTM D 5865-13 ISO 1928-09
Üst Isıl Değer	cal/g	3988	4211	4544	ASTM D 5865-13

Sabit karbon ve uçucu madde içeriği numunenin ısı değerini doğrudan etkileyen bileşenlerdir. Yüksek uçucu madde içeriği, yakıt ısıtıldığında ortaya çıkan yoğuşabilen ve yoğuşamayan gazların varlığını göstermektedir. Uçucu madde; metan, hidrokarbonlar, hidrojen, karbon monoksit ve karbondioksit gibi yanmayan gazlardan oluşmaktadır. Odun talaşı numunesinin yüksek uçucu madde miktarı dikkat çekmektedir.

Kül, numune tamamen yandıktan sonra kalan katı atıktır, biyokütle içerisindeki mineral maddeleri yani genel olarak silika, alüminyum, demir, kalsiyum ve az miktarda magnezyum, titanyum, sodyum ve potasyum içerebilmektedir. Yüksek kül içeriği atık maliyetini artırmakta, termal bozunma verimini etkilemektedir. Ayrıca, cürufişmaya neden olmaktadır. Yakıtın kül içeriği olabildiğince az olmalıdır, çünkü oluşan külün sistemden atılması sistemin hem karmaşıklığını hem de maliyetini arttırır. Odun talaşı numunesinin kül içeriğinin düşük olduğu Tablo 4.1.'den görülmektedir.

Biyokütle numunelerinin içerdikleri nem miktarı oldukça önemlidir ve numunenin tüm mekanik ve fiziksel özelliklerini etkiler. Numunenin nem içeriği, yanabilir içeriğin

yerine geçeceğinden ısı değerinde azalmaya neden olmaktadır. Piroliz ünitesine beslenecek yakıtın nem oranının, öncelikle buharlaşma ısısı nedeni ile sistemin ısı dengesine olumsuz etkisi olmaktadır. Beslemede problemlerin yaşanmaması için nem içeriği %10-15'in altında olmalıdır.

Sabit karbon, odun talaşının uçucu madde içeriği uzaklaştıktan sonra kalan katı yakıt olarak tanımlanmaktadır. Büyük bir kısmını karbon oluşturmakla birlikte gazlarla birlikte uzaklaşmayan bir miktar hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içermektedir. Sabit karbon numunenin ısı değeri hakkında yaklaşık bir tahmin verebilmektedir.

Nem ve uçucu madde çıkışından sonra kalan çarın en önemli bileşeni olan sabit karbonun doğası termal bozunum performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve fiziksel veya kimyasal özelliklere bağlı olarak değişebilir. Yoğunluk, ufalanma/sertlik, reaktivite gibi özellikleri temel olarak hammaddeye bağlıdır. Ancak basınç, numune ısıtılma hızı ve çıkılan son sıcaklık da sabit karbon yapısı üzerinde etkilidir [40].

4.1.1.2. Elementel (ultimate) analiz sonuçları

Örneklerin elementel analiz çalışmaları; LECO Truspec CHN-S Elementel Analiz Cihazı kullanılarak TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde yapılmıştır.

Elementel analiz sonucunda hammaddenin ağırlıkça karbon, hidrojen, azot, kükürt içeriği belirlenmektedir (Tablo 4.2.). Karbon, biyokütle numunesinin organik ve mineral karbonat formunu içermektedir. Hidrojen, numunedeki organik maddeleri ve su buharını içermektedir. Azot içeriği ise tamamen organik yapıyı temsil etmektedir.

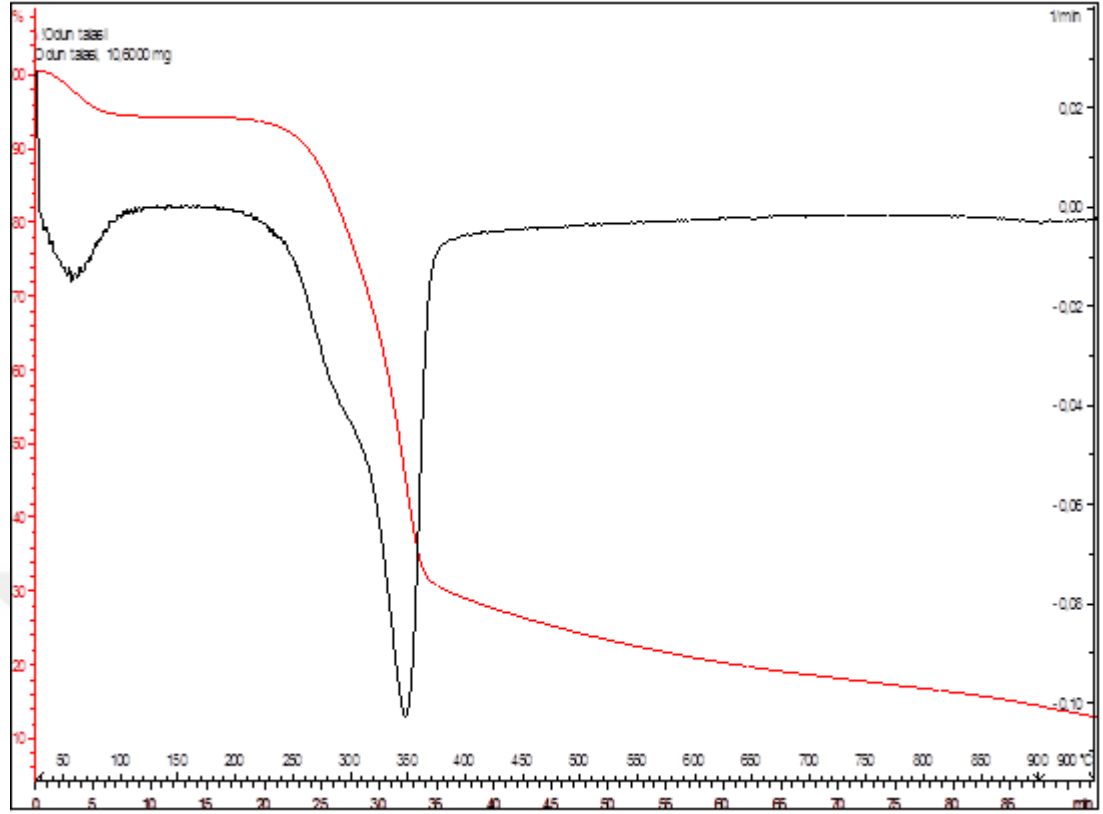
Tablo 4.2. Odun talaşı numunesinin elementel analiz sonuçları

Analizler	Birimi	Kuru Bazda	Yöntem
C (Karbon)	% ağı.	52	ASTM D 5373-14
H(Hidrojen)	% ağı.	5,97	ASTM D 5373-14
N (Azot)	% ağı.	0,37	ASTM D 5373-14
S (Kükürt)	% ağı.	0,07	ASTM D 4239-14
Kül	% ağı.	2,49	ASTM E 1755-01 (Reapp.2007)
O (Oksijen)	% ağı.	39,10	ASTM D 3176-15

4.1.1.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Hammaddenin ısı ve pirolitik davranışını belirlemek için, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde bulunan Mettler-Toledo TGA 851 cihazı kullanılarak odun talaşının TGA analizi yapılmıştır. TGA analizi ısıtma hızı 10°C/dak olacak şekilde, 20-900°C aralıkta, yüksek saflıkta azot atmosferinde (40 mL/dak) gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu Şekil 4.1.'de incelenebilir.

Literatürdeki bilgiler yardımıyla, TGA analizi sonucunda, odun talaşı numunesinde, yaklaşık olarak %5 nem ve %23 hemiselüloz bulunduğu görülmektedir. Lignin bozunma aralığı oldukça geniş olduğundan ve selüloz ile bozunma sıcaklıkları kesiştiğinden, bu bileşenlerin miktarı TGA analizi ile tam olarak belirlenememiştir.



Şekil 4.1. Odun talaşı TGA analiz sonucu

4.1.2. Atık yağ numunesi

Tekirdağ Muratlı Sıvı Yakıt Üretim tesisinden alınan atık yağ numunesini fiziksel ve kimyasal olarak karakterize edebilmek amacıyla çeşitli analizler, standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler, uygulanan standartlar ve analiz sonuçları Tablo 4.3.'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Atık yağ numunesinin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Test Adı	Metot Adı	Birim	Sonuç
Yoğunluk (15 °C)	EN ISO 12185	kg/m ³	972,3
Parlama noktası	EN 2719	°C	97,5
Su miktarı	ASTM D 95	% v/v	0,9
Kinematik Viskozite (100°C)	EN ISO 3104	mm ² /s	18,08
Kükürt Miktarı	EN ISO 8754	% m/m	0,96
Setan İndisi	EN ISO 4264		*
Aromatik Hidrokarbonlar	EN 12916	% m/m	*
Karbon Kalıntısı	EN ISO 10370	% m/m	13,95
Asit Sayısı	ASTM D 664	mg KOH/gr	0,26

*: Numune fuel oil matrisine yakın bir yapıda olduğundan dolayı bu testler yapılamamıştır.

4.1.3. Kireç (sönmüş kireç) numunesi

İltek Enerji'den temin edilen kireçtaşı numunesinin kimyasal içeriği, TÜBİTAK MAM EE bünyesinde bulunan Perkin Elmer Optima DV2100 marka ICP-OES ile belirlenmiştir. Sönmüş kirecin Ca ve Mg oranları Tablo 4.4.'de görülmektedir. Bu sonuca göre, hammadde olarak kullanılan sönmüş kireç, kimyasal bileşim açısından kalsiyum içeriği yüksek sınıfa dâhil olmaktadır [29].

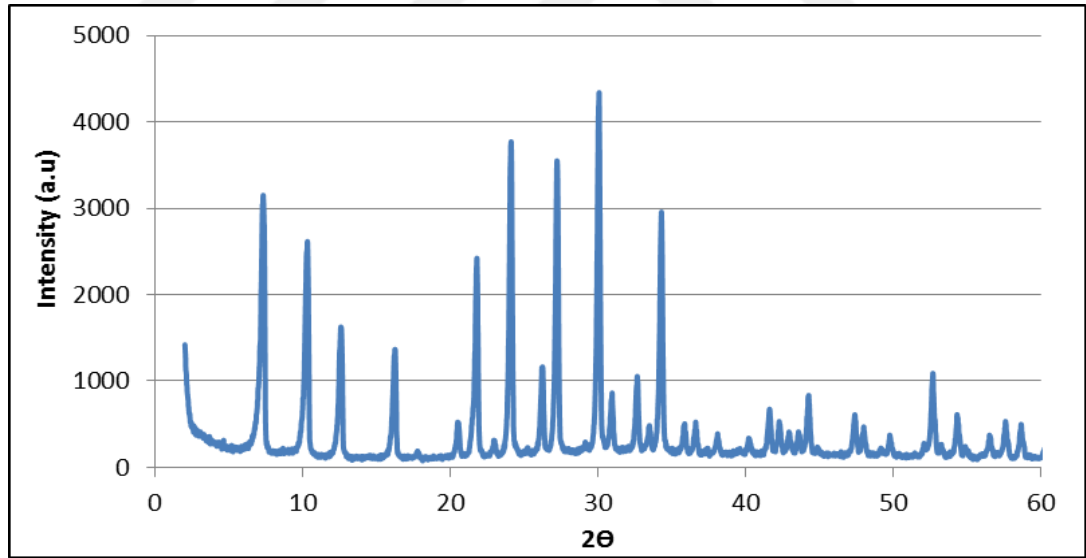
Tablo 4.4. Sönmüş kireç numunesinin ICP-OES analizi sonuçları

Test Adı	Metot Adı	Birim	Sonuç
Ca	ICP-OES	%	71,1
Mg	ICP-OES	%	0,91

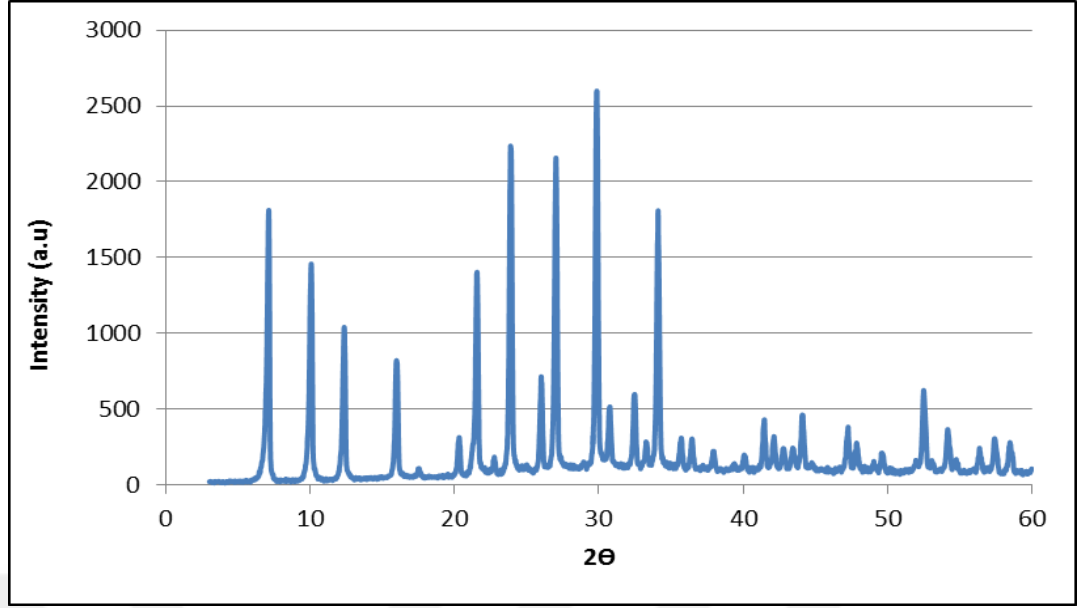
4.1.4. Zeolit katalizör numunesi

Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'te sırasıyla Ağustos ve Kasım 2015 içerisinde temin edilen zeolit numunelerinin XRD sonuçlarını göstermektedir.

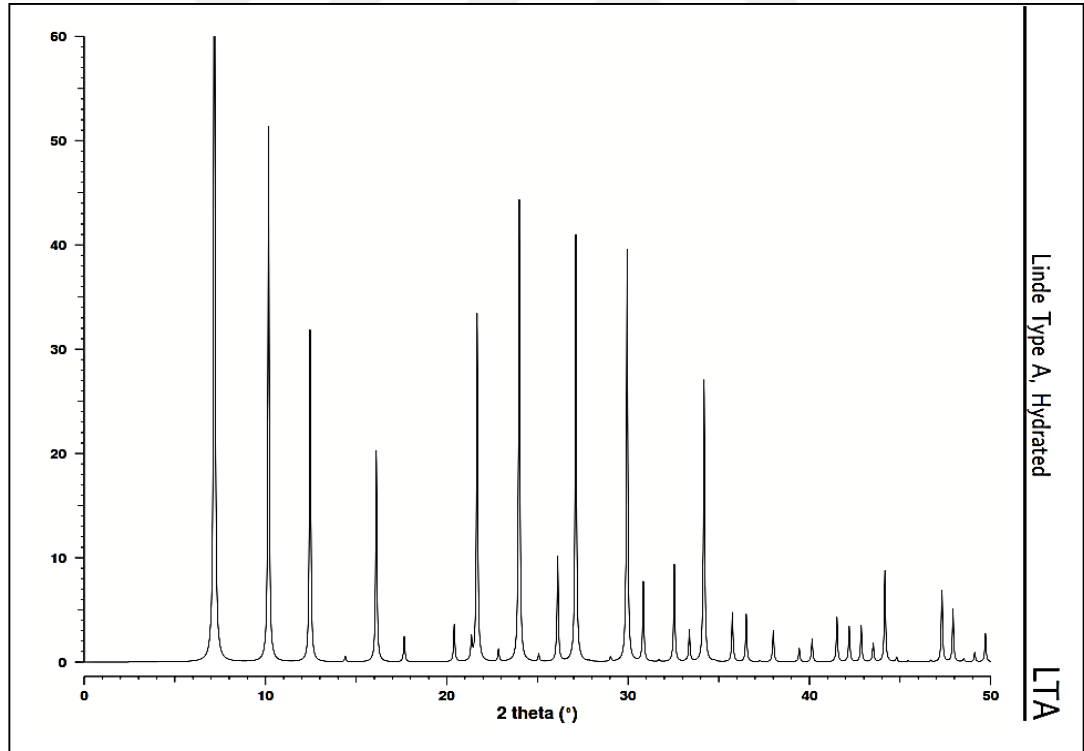
TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde gerçekleştirilen analiz sonuçları, Uluslararası Zeolit Birliği (IZA)'nın onayladığı zeolit türlerinin referans paternlerinin yer aldığı, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites" isimli kütüphane ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.4.'de bu kaynaktan elde edilen Zeolit 4A'nın XRD paterni görülmektedir. Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'ün Şekil 4.4. ile karşılaştırıldığında, Alphakat firmasından farklı zamanlarda tedarik edilen zeolit numunelerinin sentetik Zeolit 4A olduğu anlaşılmaktadır. Zeolit 4A, en basit sentetik zeolit türüdür. Zeolit A, 0,47 boşluk kesrine sahip, 700°C'ye kadar dayanıklı, Si/Al oranı da 1,0 olup yapısında yer değiştirebilir sodyum iyonları, elektriksel yük içeren gözenekler barındıran ve aynı zamanda hidrasyon yapabilen Sodalit mineralinden üretilir. Bu özellikleri Zeolit 4A'nın farklı şekillerde kullanılmasını sağlar. 4A, 4 Å'dan büyük molekülleri adsorplamaz. Sanayi için önemli bir nem çekicidir. Yaygın olarak sıkıştırılmış havanın dehidrasyonunda da kullanılır. Bu işlem için sıcaklık 204,4°C ile 315,5°C olmalıdır.



Şekil 4.2. Ağustos 2015 tarihinde temin edilen zeolit numunesinin XRD paterni



Şekil 4.3. Kasım 2015 tarihinde temin edilen zeolit numunesinin XRD paterni



Şekil 4.4. Zeolit XRD kütüphanesinde verilen zeolit 4A XRD paterni [26].

4.2. Deneysel Çalışmalarda Elde Edilen Sonuçlar

Odun talaşı ve atık yağın farklı sıcaklık değerleri ve sıcaklığın kademeli artışı (yavaş piroliz) ve hızlı artışı (hızlı pirolizi) azot gazı ile inert ortamda ürün oluşumları incelenmiştir.

4.2.1. Odun talaşı ve atık yağın farklı sıcaklıklarda yavaş ve hızlı pirolizi

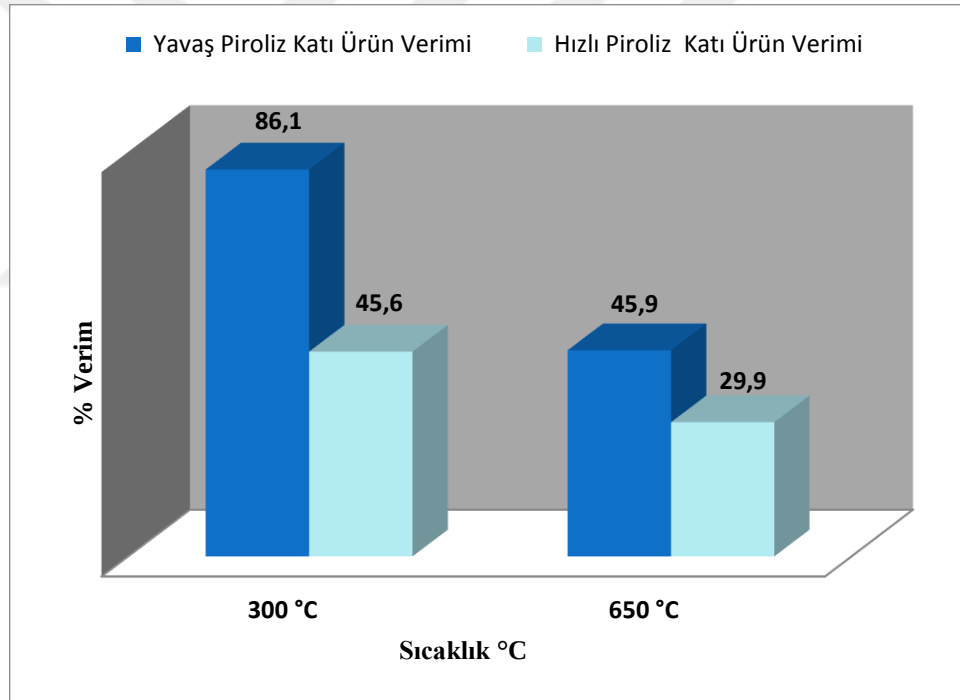
4 gram odun talaşı ve atık yağ örnekleri kademeli sıcaklık artışı (yavaş piroliz) ile 300°C ve 650°C'ye; yine 4 gram odun talaşı ve atık yağ örnekleri 0,1 L/dak N₂ gazı ortamında yatay tüp fırın sıcaklığı 300°C ve 650°C'ye getirildiğinde numuneler tüp fırına konulmuştur. Elde edilen gaz ürün yüzdeleri Tablo 4.5. ve Tablo 4.6.'da gösterilmiştir. Ayrıca odun talaşının, yavaş ve hızlı piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimleri Şekil 4.5., sıvı ürün verimleri Şekil 4.6., gaz ürün verimleri de Şekil 4.7.'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Atık yağın ise, yavaş ve hızlı piroliz sonucu elde edilen katı ürün verimleri Şekil 4.8., sıvı ürün verimleri 4.9., gaz ürün verimleri de Şekil 4.10.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Odun talaşı ve atık yağın 300°C ve 650°C'de yavaş piroliz gaz ürün yüzdeleri

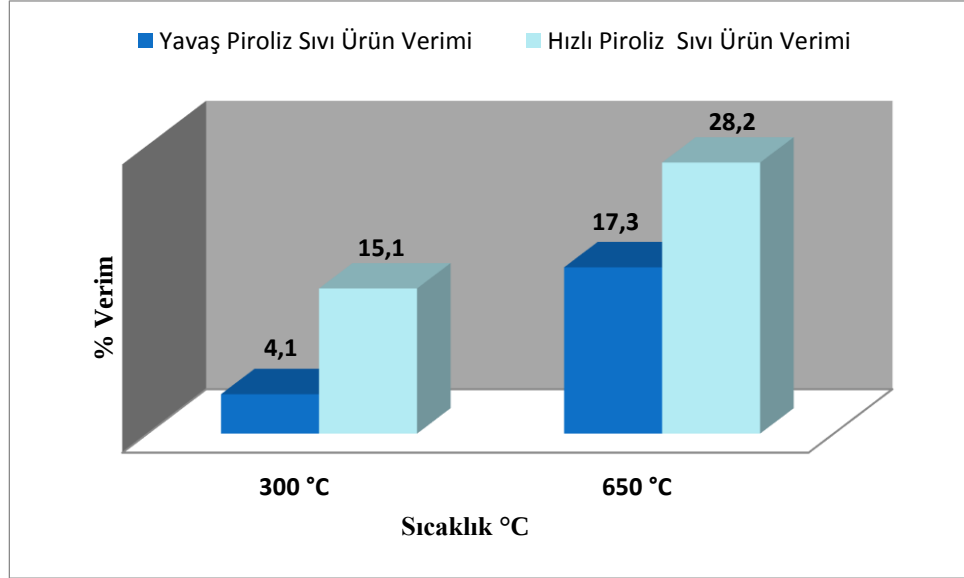
Deney No	Numune Cinsi	Numune Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
1	Talaş	100	300	0,3	27,2	0,3	38,3	33,1
2	Atık Yağ	100	300	0,5	25,2	0,4	37,3	35,1
3	Talaş	100	650	19	6,3	15,5	25,6	31,5
4	Atık Yağ	100	650	19,5	8,3	22,6	23,4	24,3

Tablo 4.6. Odun talaşı ve atık yağın 300°C ve 650°C'de hızlı piroliz gaz ürün yüzdeleri

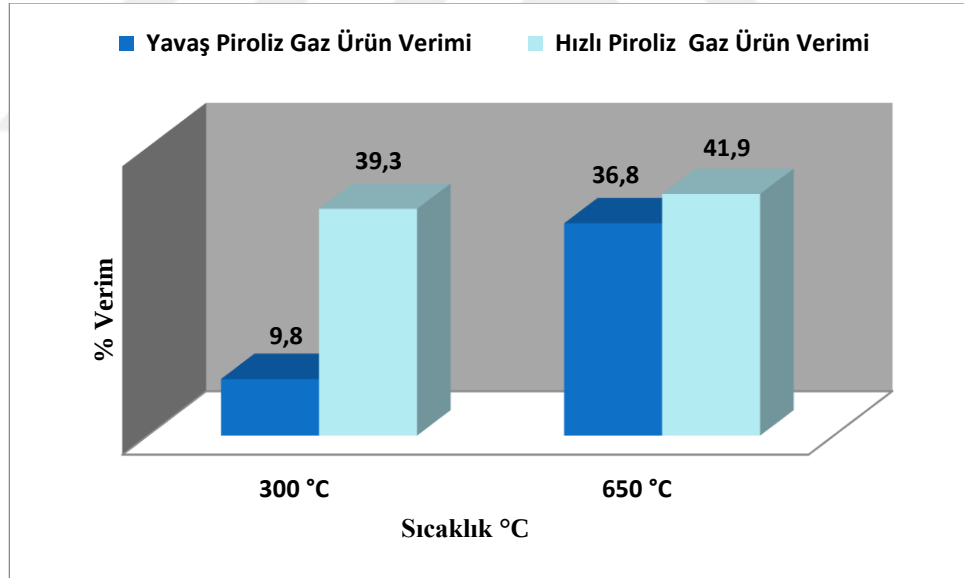
Deney No	Numune Cinsi	Numune Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
5	Talaş	100	300	7,9	25,1	9,5	26,9	29,3
6	Atık Yağ	100	300	17,1	13,2	17,6	25,8	24,6
7	Talaş	100	650	21,5	17,7	17,4	21,3	20,8
8	Atık Yağ	100	650	22,3	8,5	27,2	19,3	21,6



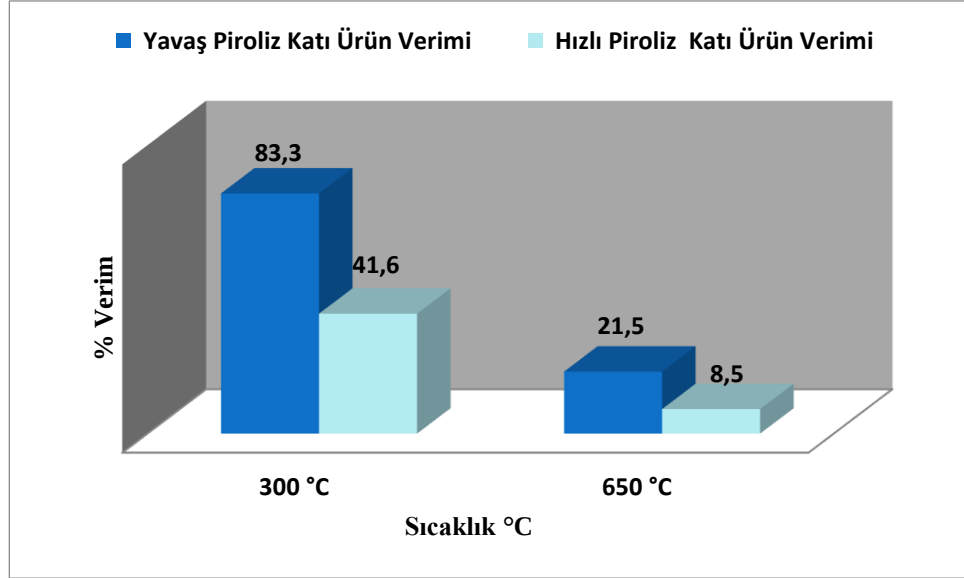
Şekil 4.5. Odun talaşının 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı piroliz sonucu katı ürün verimleri



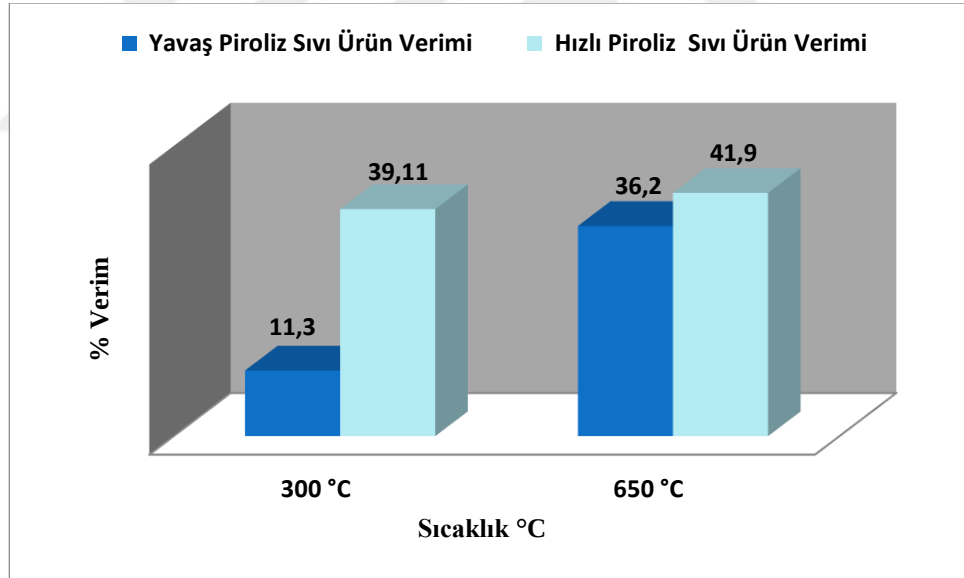
Şekil 4.6. Odun talaşının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu sıvı ürün verimleri



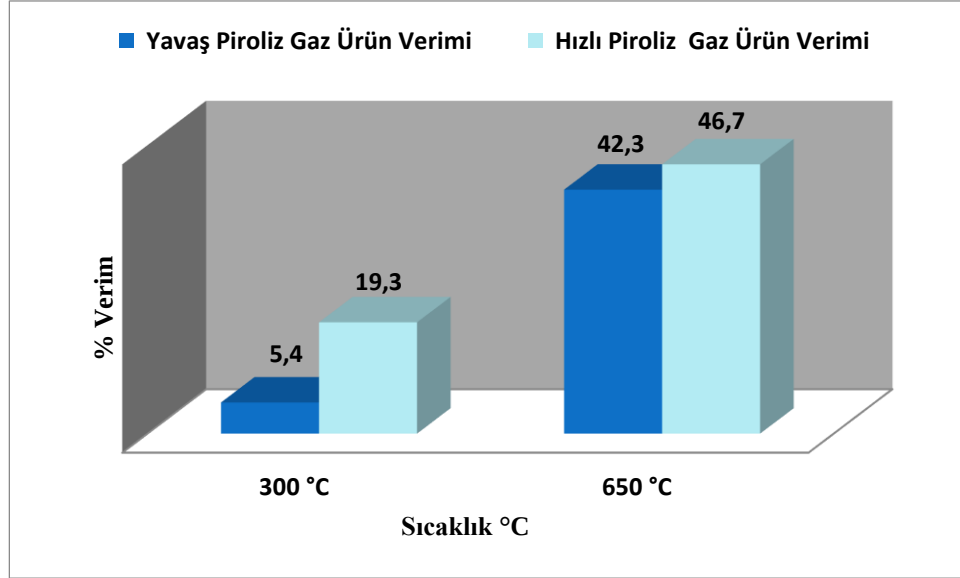
Şekil 4.7. Odun talaşının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu gaz ürün verimleri



Şekil 4.8. Atık yağın 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu katı ürün verimleri



Şekil 4.9. Atık yağın 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu sıvı ürün verimleri



Şekil 4.10. Atık yağın 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu gaz ürün verimleri

Deney sonuçları karşılaştırıldığında odun talaşı ve atık yağın sıcaklık artışı ile daha yüksek verimle bozunduğu görülmektedir. Sıcaklığın 300°C’den 650°C’ye getirilmesi ile odun talaşının ve atık yağın katı ürün veriminin de azalma, oluşan sıvı ürün ve gaz ürün verimlerinde artış görülmektedir.

Piroliz işlemi sonucunda sıvı ürün isteniyor ise bu durumda sıcaklık 400–650°C aralığında olmalıdır. Bu sıcaklık limitlerinin altında piroliz sıcaklığı uygulanmış ise katı ürün ana ürün olarak elde edilir. Eğer bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar çıkarılırsa bu kez piroliz prosesinin ana ürünü gaz ürünler olmaktadır. Piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır. [14,18,56,71-83].

Nunn ve arkadaşları odunun hızlı pirolizinde, oluşan gaz ürünlerden büyük öneme sahip olan CO₂’nin 680°C’ye kadar, CO’nin ise 930°C’ye kadar görüldüğünü saptamışlardır. Bu davranış, yüksek sıcaklıklarda gaz-faz reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermiştir [84].

4.2.2. Atık yağın ısı transfer etkisinin odun talaşı bozunmasına etkisi

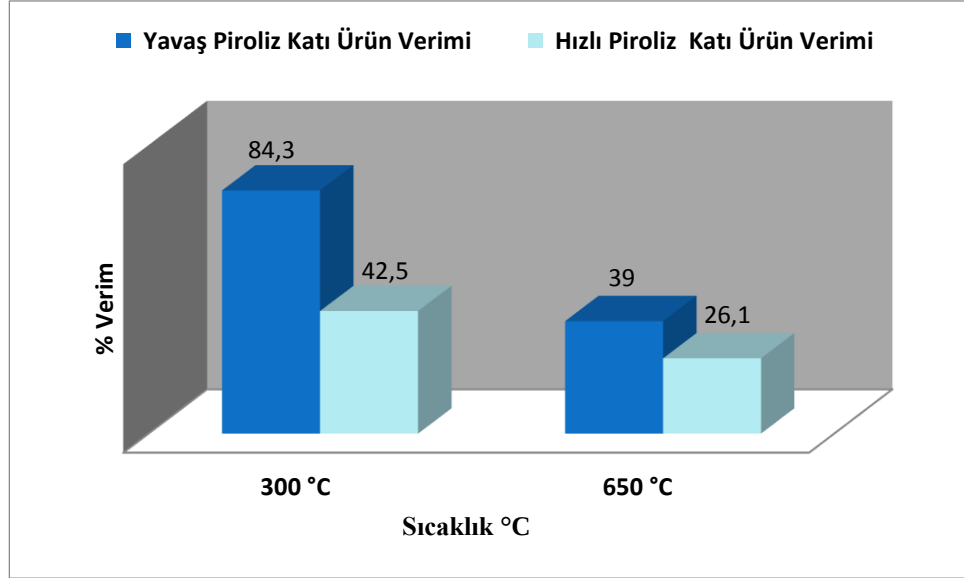
Atık yağın ısı transfer etkisi kullanılarak odun talaşının bozunma veriminin arttırılması amacı ile odun talaşının atık yağ ile eşit miktarda karışımının, yavaş ve hızlı piroliz ortamlarında ürün dağılımındaki değişim incelenmiştir. Tablo 4.7.'de %50 oranın da odun talaşı-atık yağ karışımının yavaş ve hızlı piroliz sonucunda oluşan ürünlerin dağılımı verilmiştir.

Tablo 4.7. %50 oranında odun talaşı-atık yağ karışımının 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı piroliz gaz ürün yüzdeleri

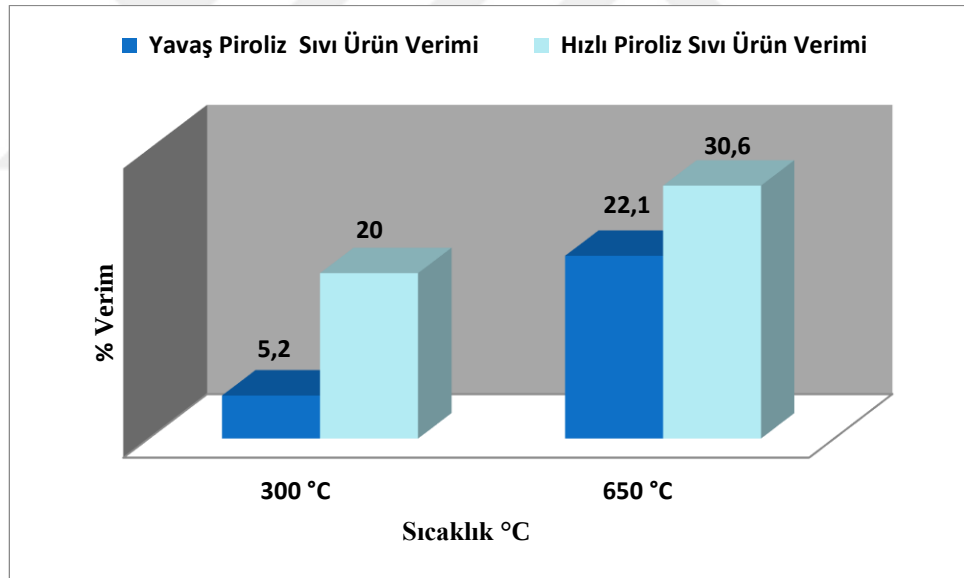
Deney No	Numune Cinsi	Karışım Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
1	Talaş Atık yağ	50 50	300 (Y) *	3,6	33,7	0,4	11,9	13,1
2	Talaş Atık yağ	50 50	300 (H) *	6,7	28,1	5,1	19,8	21,2
3	Talaş Atık yağ	50 50	650 (Y) *	19,2	11,9	23,5	18,8	17,9
4	Talaş Atık yağ	50 50	650 (H) *	20,4	3,2	31,5	14,6	19,3

* Y: Yavaş Piroliz, H: Hızlı Piroliz

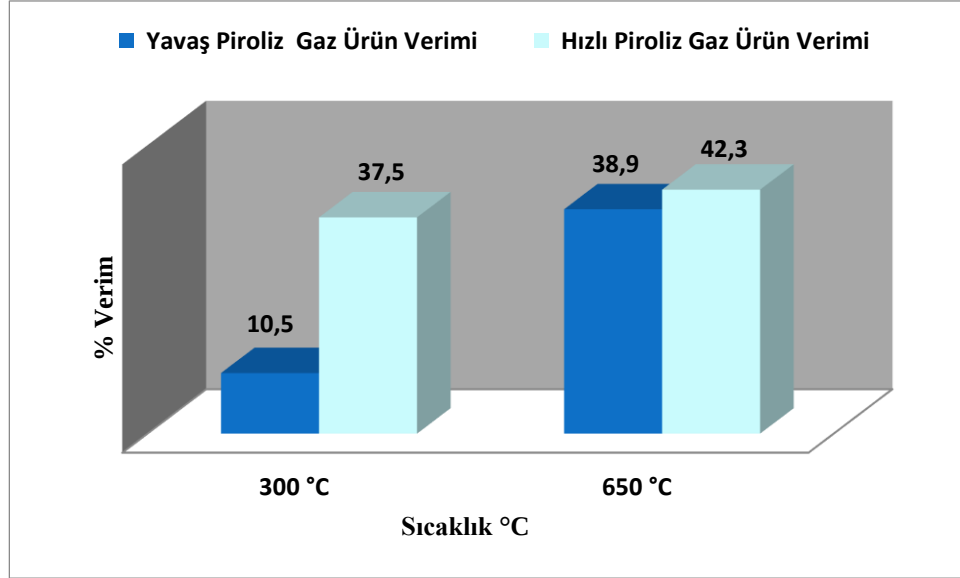
%50 oranında hazırlanan odun talaşı-atık yağ karışımının 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı piroliz sonuçları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Deney sonuçlarına göre katı ürün verimi Şekil 4.11.'de, sıvı ürün verimi Şekil 4.12.'de, gaz ürün verimi ise Şekil 4.13.'de grafik edilmiştir.



Şekil 4.11. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı piroliz sonucu oluşan katı ürün verimleri



Şekil 4.12. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C ve 650°C'de yavaş ve hızlı piroliz sonucu sıvı ürün verimleri



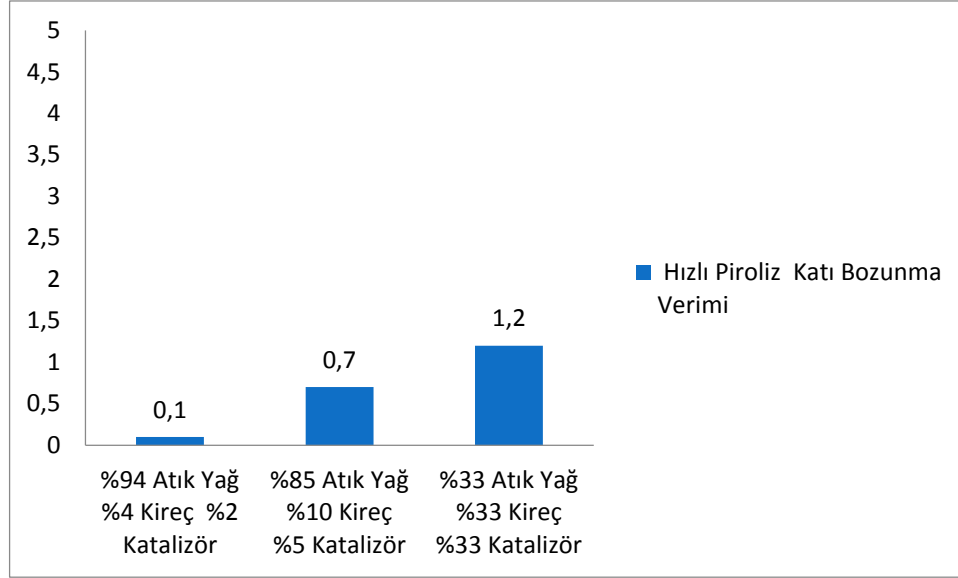
Şekil 4.13. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C ve 650°C’de yavaş ve hızlı piroliz sonucu gaz ürün verimleri

Atık yağın ısı transfer etkisiyle odun talaşının bozunmasında yüksek bir etkiye sahip olduğu deney sonuçları ile görülmektedir. Sıcaklığın arttırılması ile odun talaşının bozunmasının daha da arttığı görülmektedir.

4.2.3. Atık yağın bozunmasına kireç ve katalizörün etkisi

Atık yağ, odun talaşının bozunmasında ısı transfer etkisi etkili olmaktadır. Yapılan deney matrisinde odun talaşından gelen sıvı ürün veriminde artışı gözlemlemek için kireç ve katalizörün atık yağı etkilememesi gerekmektedir.

Katalitik etki gösteren kireç ve katalizörün, ısı transfer ajanı olarak kullanılan atık yağa etkisini incelemek için değişik oranlarda karışımlar hazırlandı. Bu karışımlara 650°C’de hızlı piroliz deneyi uygulandı. Şekil 4.14.’de kireç ve katalizörün atık yağda meydana getirdiği katı bozunma verimleri gösterilmiştir.

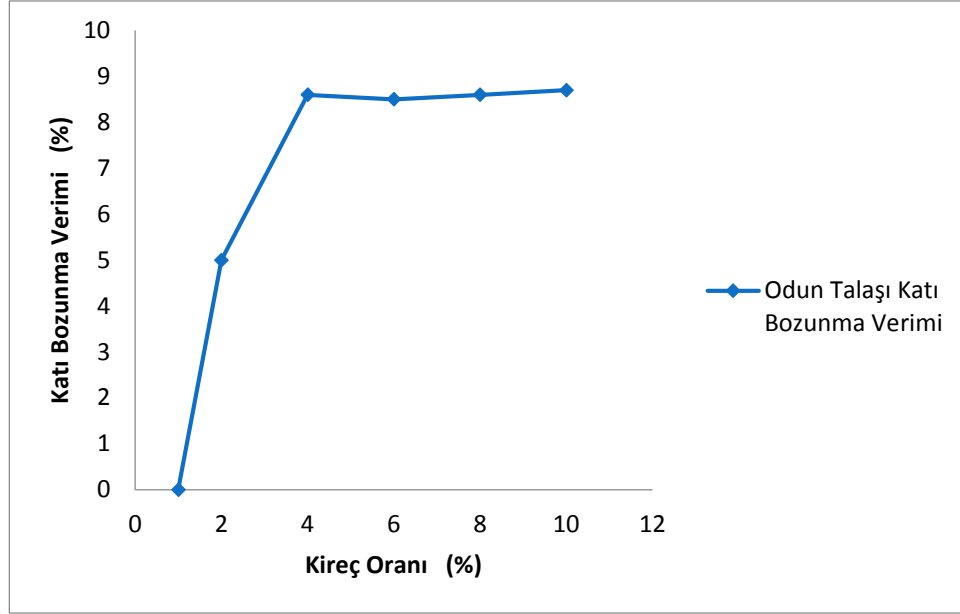


Şekil 4.14. Kireç ve katalizörün, atık yağ üzerinde katı bozunma verimine etkisi (Atık yağın 650 °C’de tek başına bozunma miktarı toplam üründen çıkarıldıktan sonra bozunma farkı bulunarak hesaplama yapılmıştır).

Kireç ve katalizörün, atık yağın bozunmasına etkisi olmadığı deneysel sonuçlar ile tespit edilmiştir.

4.2.4. Sönmüş kirecin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) odun talaşına katalitik etkisi

Kirecin odun talaşının bozunmasında gösterdiği katalitik etkiyi görmek ayrıca kireç miktarının optimum değerinin belirlemek için odun talaşına %1, %2, %4, %6, %8 ve %10 oranlarında kireç katılarak karışımlar hazırlandı. Karışımlara uygulanan deneyler sonucunda odun talaşında meydana gelen katı bozunma miktarları hesaplandı (Şekil 4.15.).



Şekil 4.15. Farklı oranlarda kireç ve odun talaşı karışımının hızlı pirolizi ile odun talaşındaki katı bozunma verimi

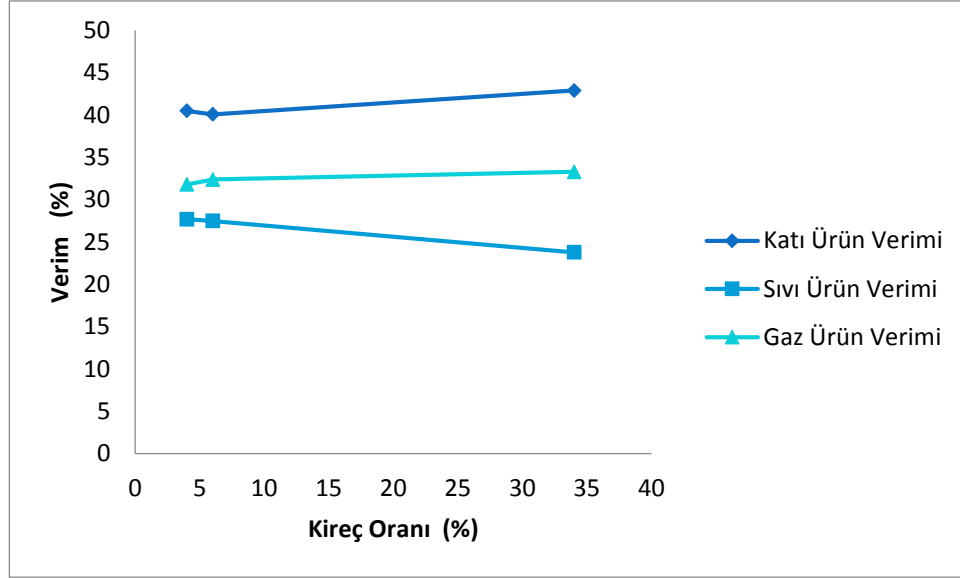
Kireç numunesinin farklı oranlarda odun talaşı ile karışımının hızlı pirolizi sonucunda, kireç oranı %1 ile %4 arasında kullanıldığında odun talaşında katı bozunma veriminin arttığı görülmüştür. Kireç numunesinin %4 oranın da katı veriminde bozunma eğiliminin en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Kireç oranı %4 ile %10 arasında değiştirildiğinde katı bozunma veriminde fazla bir değişim görülmemiştir.

Bu deneysel çalışmada biyokütle üzerinde katalitik etki gösteren kireç numunesinin odun talaşı bozunmasına verdiği katkı incelenmiştir. 300°C ve 650°C’de eşit miktarda odun talaşı, atık yağ karışımına bir önceki çalışmada elde edilen % 4, % 6 ve %34 oranında kireç eklenmiştir. Kireç numunesinin ürün verimlerine olan katkısı incelenmiştir.

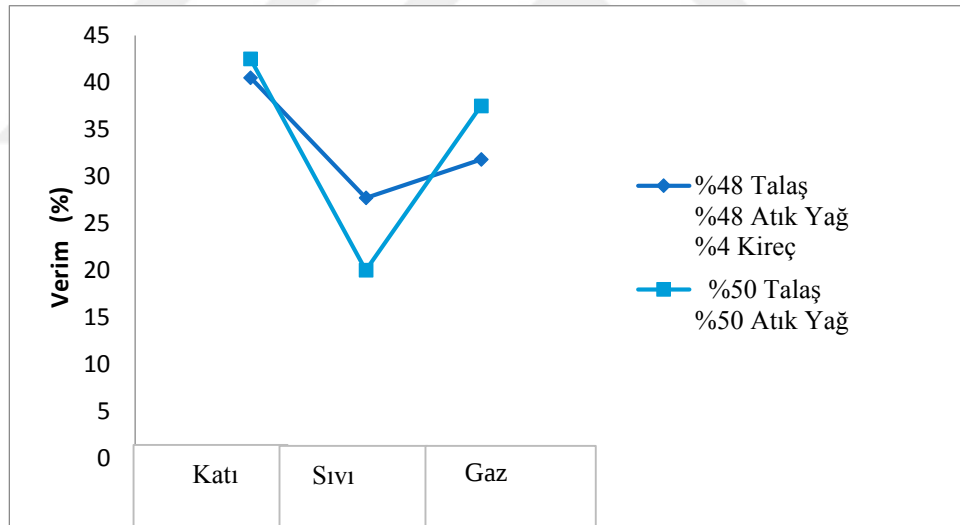
Tablo 4.8. Eşit oranda odun talaşı - atık yağ karışımının %4, %6 ve %34 oranında kireç ile 300°C’de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri

Deney No	Numune Cinsi	Karışım Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
1	Talaş Atık Yağ Kireç	48 48 4	300	11,3	27,3	10,2	19,6	18,9
2	Talaş Atık Yağ Kireç	47 47 6	300	11,7	25,6	9,5	20,7	17,8
3	Talaş Atık Yağ Kireç	33 33 34	300	10,9	26,3	7,3	17,8	17,1
4	Talaş Atık Yağ	50 50	300	6,7	28,1	5,1	19,8	21,2

Katalitik etki beklediğimiz kireç, odun talaşı ve atık yağ ile piroliz edildiğinde ürün verimlerinde artış gözlemlenmiştir. Odun talaşı atık yağ karışımına %4, %6 ve %34 oranında kireç katılması ile 300°C’de gerçekleştirilen hızlı pirolizlerinin sonucu ürün verimlerindeki değişim Şekil 4.16.’de gösterilmiştir. Odun talaşının pirolizinde atık yağın ısı transfer etkisi önemli bir etkiye sahiptir. Atık yağın ısı transfer etkisinin yanında, karışıma kireç katılması ürün verimlerinde artışa neden olmuştur. Odun talaşı atık yağ karışımının birlikte pirolizi ile bu karışıma en yüksek verim elde edilen %4 oranında kireç katılması ile gerçekleştirilen 300°C’de hızlı pirolizin ürün verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.17.’de verilmiştir.



Şekil 4.16. 300°C’de odun talaşı atık yağ karışımının %4, %6 ve %34 oranında kireç ile yapılan hızlı piroliz sonucu katı, sıvı, gaz ürün verimleri



Şekil 4.17. Odun talaşı ve atık yağın %50 oranında karışımının 300°C’de %4 kireç ile hızlı piroliz sonucu ürün verimlerinin karşılaştırılması

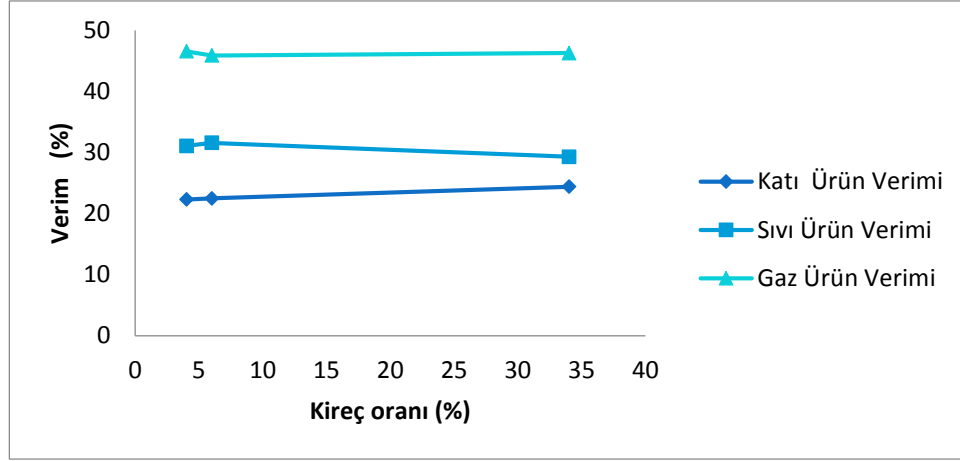
Atık yağ odun talaşı karışımına kireç katılması ile ürün verimlerinde olumlu yönde artış gözlemlenmiştir.

Kireç etkisinin 650°C’de ürün verimlerindeki değişimini görmek amacıyla 300°C’de oluşturulan karışımlar tekrar hazırlanmış ve 650°C’de hızlı piroliz edilmiştir. Deney sonucu oluşan gaz ürünlerin yüzde oranları Tablo 4.9.’da verilmiştir.

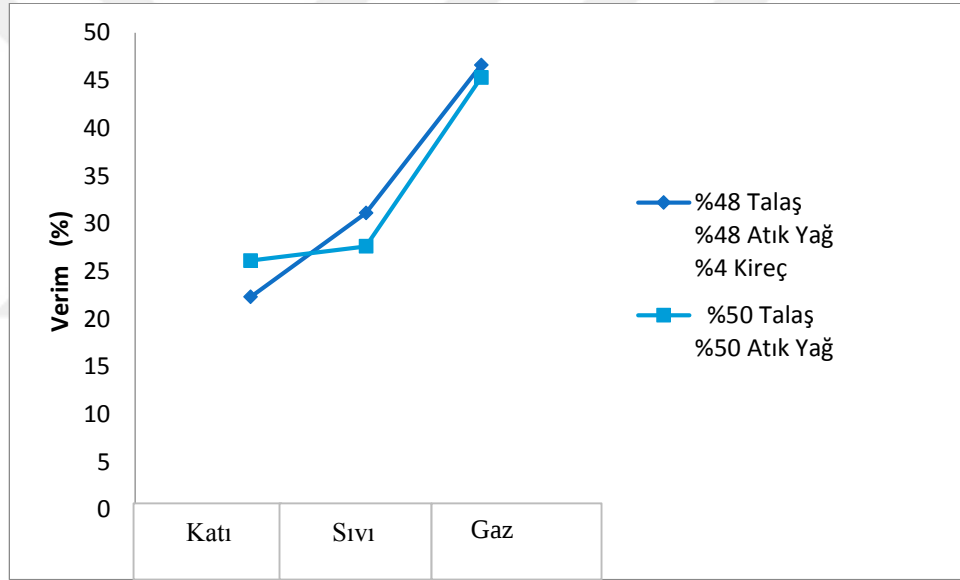
Tablo 4.9. Eşit oranda odun talaşı - atık yağ karışımının %4, %6 ve %34 oranında kireç ile 650°C’de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri

Deney No	Numune Cinsi	Karışım Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
1	Talaş	48	650	21,8	2,7	32,9	21,3	18,9
	Atık Yağ	48						
	Kireç	4						
2	Talaş	47	650	21,4	2,8	32,6	20,9	19,1
	Atık Yağ	47						
	Kireç	6						
3	Talaş	33	650	18,1	7,8	30,7	19,8	19,4
	Atık Yağ	33						
	Kireç	34						
4	Talaş	50	650	20,4	3,2	31,5	14,6	19,3
	Atık Yağ	50						

Katalitik etki beklediğimiz kireç, odun talaşı atık yağ karışımına %4, %6 ve %34 oranında katılması ile oluşturulan örneklerin 650°C’de gerçekleştirilen hızlı pirolizleri sonucu ürün verimlerindeki değişim Şekil 4.18.’de gösterilmiştir. Odun talaşının pirolizinde atık yağın ısı transfer etkisi önemli bir etkiye sahiptir. Atık yağın ısı transfer etkisinin yanında, karışıma kireç katılması ürün verimlerinde artışa neden olmuştur. Odun talaşı atık yağ karışımının birlikte pirolizi ile bu karışıma en yüksek verim elde edilen %4 oranında kireç katılması ile gerçekleştirilen 650°C’de hızlı pirolizin ürün verimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.19.’da verilmiştir.



Şekil 4.18. 650°C'de odun talaşı atık yağ karışımına %4, %6 ve %34 oranında kirecin katılması ile yapılan hızlı piroliz sonucu katı, sıvı, gaz ürün dağılımları



Şekil 4.19. %50 oranında odun talaşı ve atık yağ karışımının 650°C'de %4 oranında kireç ile hızlı piroliz ürün verimlerinin karşılaştırılması

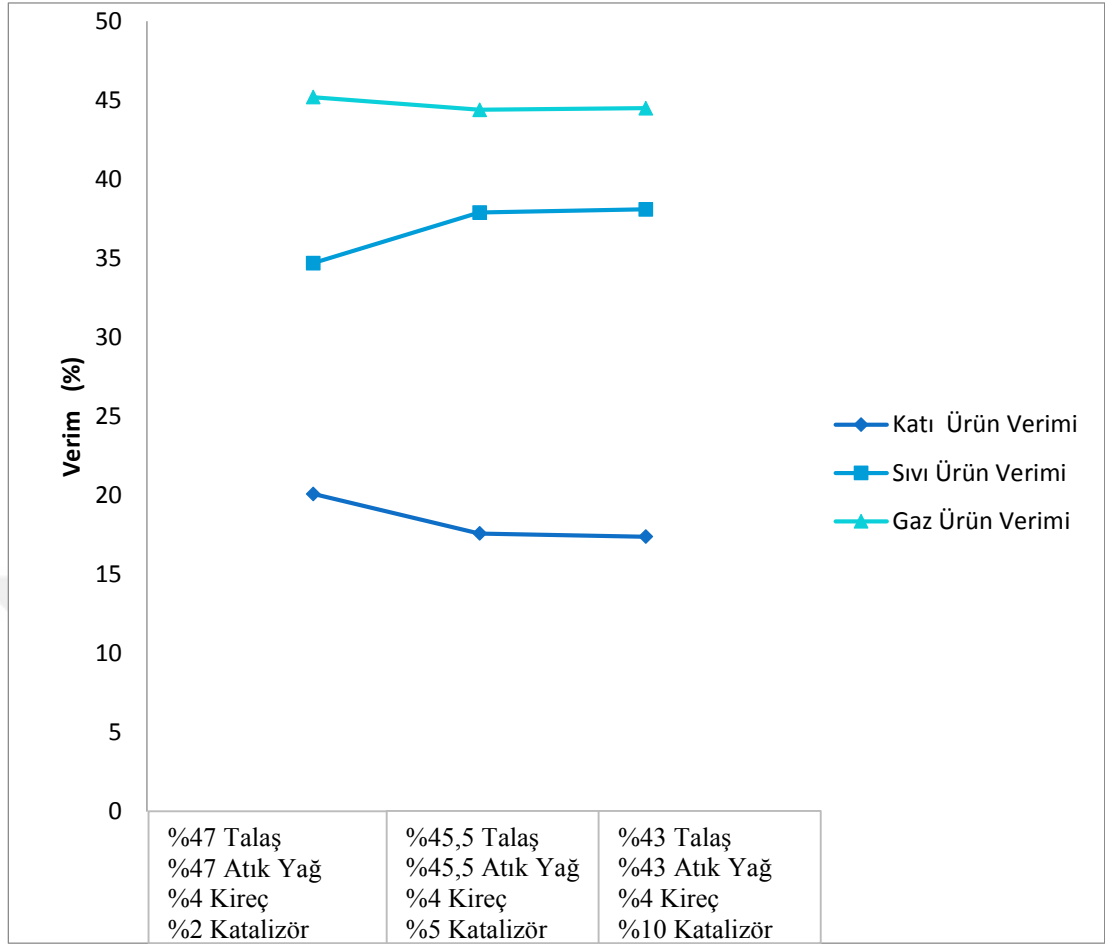
4.2.5. Katalizörün odun talaşına katalitik etkisi

Odun talaşı, atık yağ ve kireç karışımına katalizör eklenmesi ile ürün verimlerinde oluşacak değişimi gözlemlemek için %2, %5 ve %10 oranlarında katalizör kullanılmıştır. Atık yağ ve odun talaşı oranları eşit tutulup, optimum değerde sönmüş kireç örneklerinde, katalizör oranlarındaki değişimin ürün verimlerine olan etkisi incelenmiştir (Tablo 4.10.).

Tablo 4.10. Odun talaşı, atık yağ, kireç ve katalizör karışımının 650°C’de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri

Deney No	Numune Cinsi	Karışım Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
1	Talaş	43	650	19,3	12,3	23,8	19,9	14,1
	Atık Yağ	43						
	Kireç	4						
	Katalizör	10						
2	Talaş	45,5	650	18,7	13,2	23,5	19,8	14,7
	Atık Yağ	45,5						
	Kireç	4						
	Katalizör	5						
3	Talaş	47	650	17,3	15,1	21,4	17,8	16,1
	Atık Yağ	47						
	Kireç	4						
	Katalizör	2						

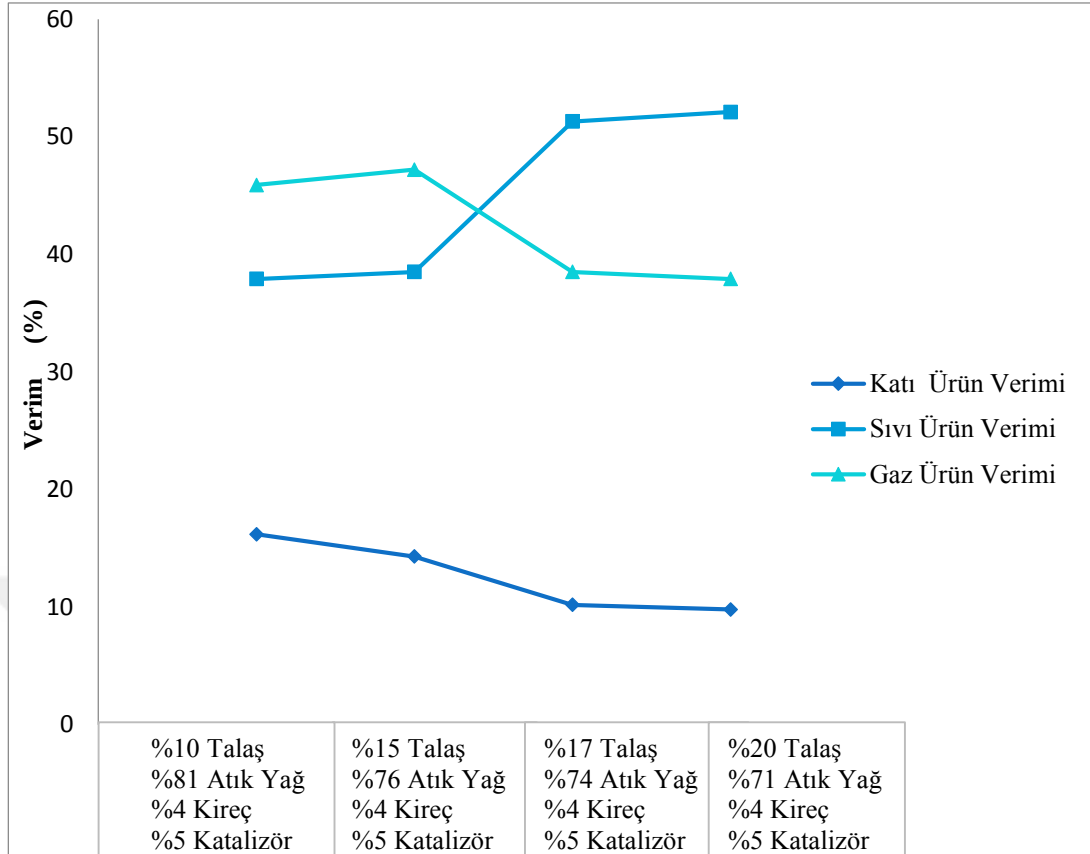
Farklı oranlarda katalizör ile oluşturulan karışımlara uygulanan hızlı piroliz deneyleri sonucunda elde edilen ürün verimleri Şekil 4.20.’de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Odun talaşı, kireç ve atık yağ karışımına farklı oranlarda katalizör katılması ile oluşturulan örneklerin 650°C’de hızlı piroliz sonucu ürün verimleri

Deneyler sonucunda elde edilen veriler ışığında %5 katalizör oranının ürün verimine en büyük katkıyı yaptığı görülmektedir. Katı ürün veriminde düşüş, sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış gözlemlenmiştir.

Selüloz içerikli yapıların pirolizinde metal oksit içerikli katalizörler (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiSiO_4 ve $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$) kullanarak, bunların oluşan kiral susuz şekerlerin oluşumuna etkilerine bakılmıştır [85]. Mısır sapı ve yapraklarındaki hemiselülozun ve selülozun bozunmasına inorganik tuzların (NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) etkisini incelemişler ve sulu çözeltide FeCl_3 ’ün, hemiselülozun bozunmasını önemli ölçüde arttırdığı sonucuna varmışlardır [86].

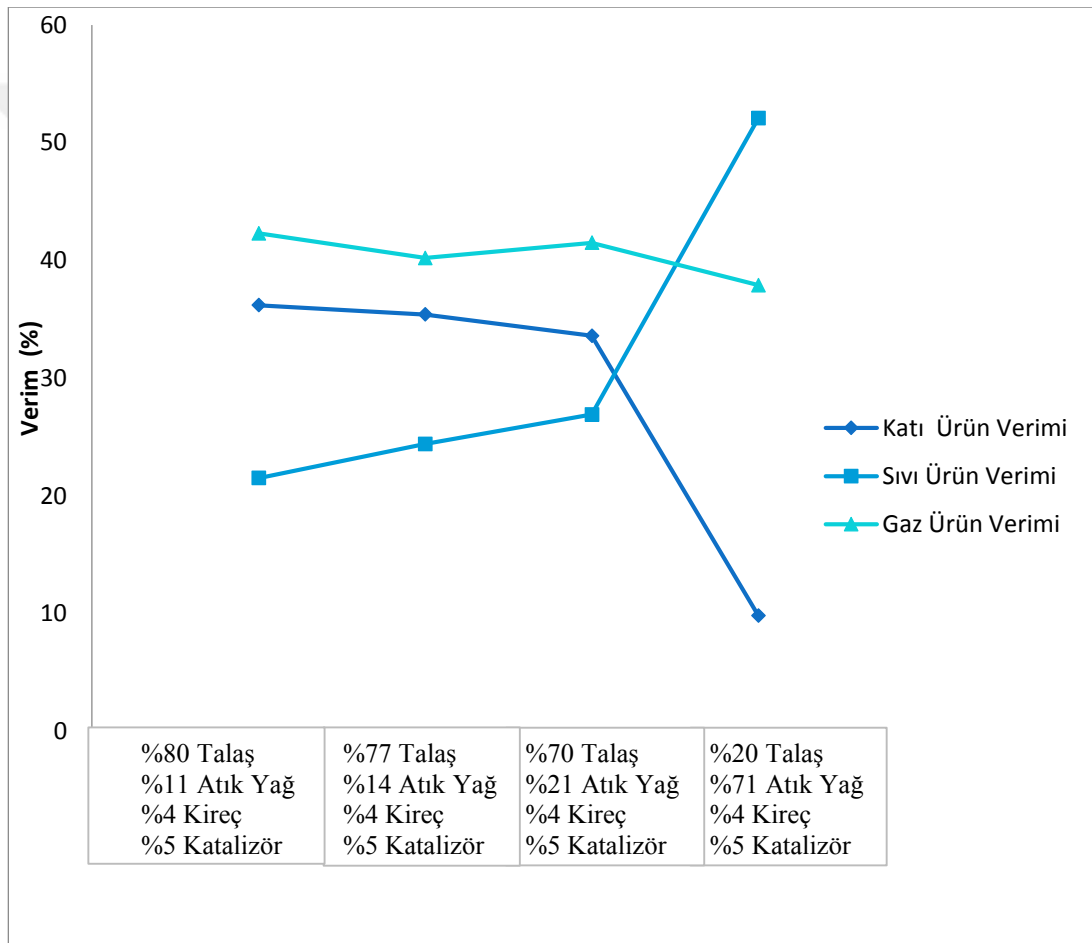


Şekil 4.21. %4 kireç ve %5 katalizörün, düşük oranda odun talaşı ile yüksek oranda atık yağın bileşimi ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı piroliz sonucu oluşan ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçları

Kireç ve katalizör oranlarının belirlendiği diğer deneyler referans alınarak miktarları sabit oranlarda tutulmuştur. Odun talaşı ve atık yağ oranlarının ürün verimlerine etkisini görebilmek için odun talaşı oranı düşük atık yağ oranı yüksek alınmıştır. Kireç ve katalizör oranlarının sabit tutulup, farklı oranlarda odun talaşı ile atık yağ kullanılarak oluşturulan karışımlarla 650°C sıcaklıkta hızlı piroliz deneyleri yapılmıştır. Ürün dağılımlarına bakıldığında odun talaşı oranının %10 ile %17 arasında katı ürün veriminin ve gaz ürün veriminin düştüğü sıvı ürün veriminin ise arttığı gözlemlenmiştir. Bu ürün verimlerindeki değişim odun talaşının %20 yapıldığı karışımda sabitlendiği görülmüştür. Burada katalizör oranının arttırılması ile ürün verimlerindeki artış olabileceği, katalizör oranının bu noktada etkisinin azaldığı gözlemlenmiştir.

Scott ve arkadaşları (1988), akça ağacının (120 μm) hızlı pirolizinde, ağırlıkça %60'ın üzerinde sıvı ürün ve %10 char oluşumunu 600°C'den düşük sıcaklıkta yaptıkları çalışmalarla belirlemişlerdir [87].

Odun talaşı oranı ile atık yağ oranının ürün verimine etkisini görmek için atık yağ oranının düşük odun talaşına oranının yüksek alınarak oluşturduğumuz karışımlara 650°C'de hızlı piroliz uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan karışım oranları ve ürün verimleri Şekil 4.22.'de gösterilmiştir.

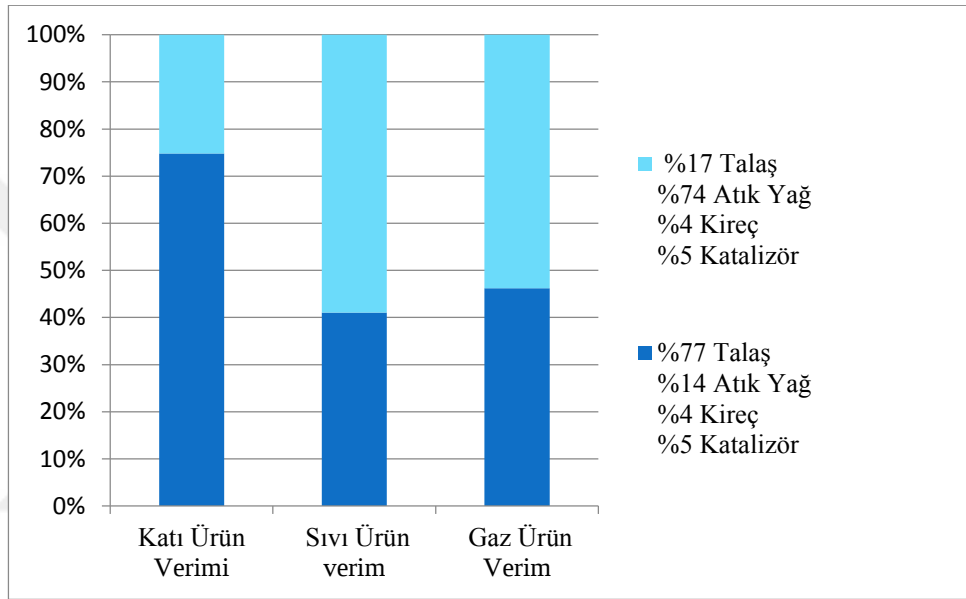


Şekil 4.22. %4 kireç ve %5 katalizörün, yüksek oranda odun talaşı ile düşük oranda atık yağın bileşimi ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı piroliz sonucu oluşan ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçları

Şekil 4.22.'de görüleceği gibi yüksek oranda odun talaşı yerine düşük oranda odun talaşı kullanılması ile oluşturulan karışıma uygulanan hızlı piroliz deneyleri sonucunda

elde edilen ürünlerde katı ürün verimi düşmüş, sıvı ürün verimi yükselmiş gaz ürün verimi düşmüştür.

Şekil 4.23.'te kireç ve katalizör oranlarının sabit tutulup odun talaşı oranı düşük atık yağ oranı yüksek karışım ile odun talaşı yüksek atık yağ oranı düşük karışımlara uygulanan 650°C'de hızlı piroliz sonucunda elde edilen ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçlar verilmiştir.



Şekil 4.23. Odun talaşı ile atık yağın yüksek ve düşük oranlarda bileşimi ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı piroliz sonucu ürün verimlerinin karşılaştırmalı sonuçları

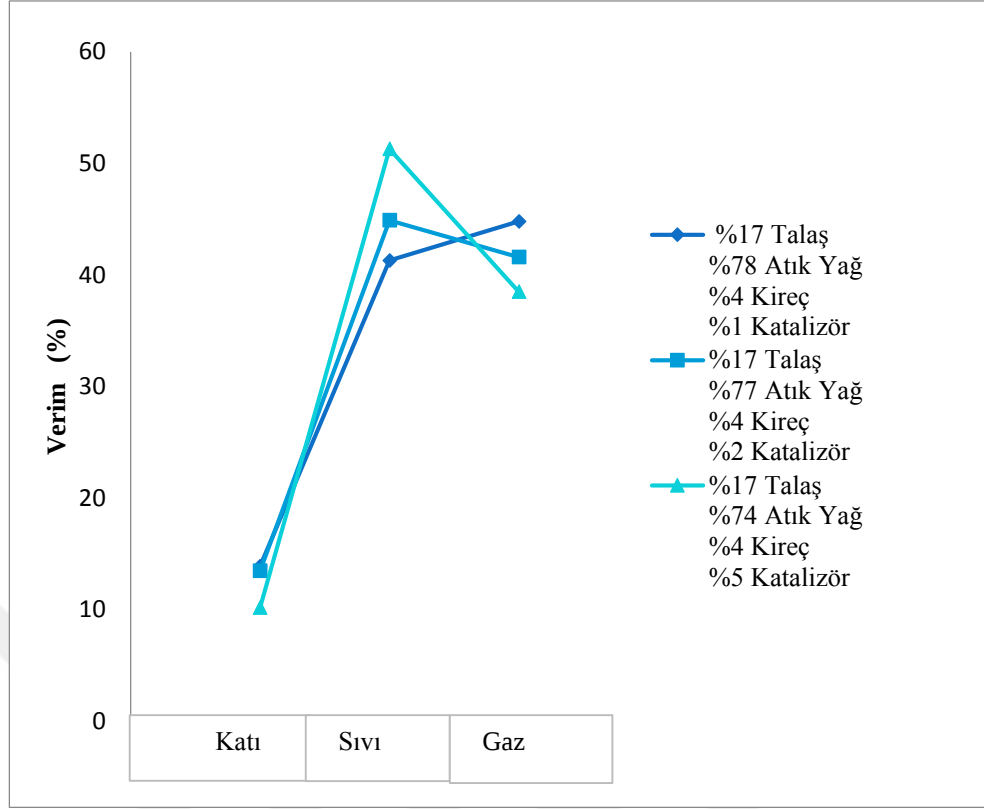
Odun talaşı oranının düşük atık yağ oranının yüksek tutulması ile oluşturulan karışımda katı ürün ve gaz ürün veriminin düştüğü, sıvı ürün veriminin ise yükseldiği görülmüştür.

Oluşturulan karışımların oranlarının belirlenmesi için yapılan çalışmalara son olarak %1, %2, %5, %8 ve %10 katalizör oranı ile hazırlanan karışımlara yapılan 650°C'de hızlı piroliz deneylerinden elde edilen gaz ürünlerinin oranları Tablo 4.12.'de gösterilmiştir.

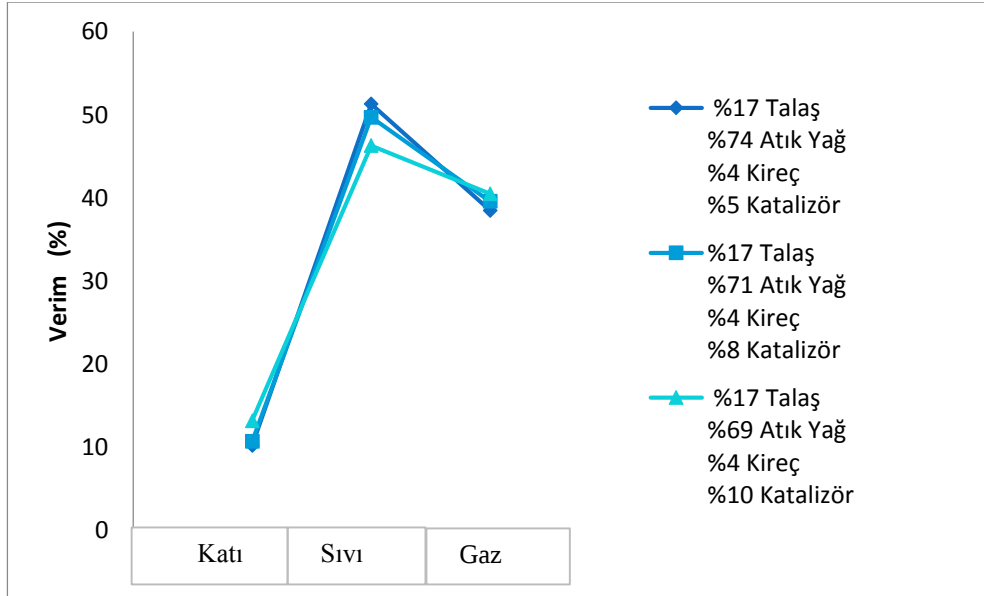
Tablo 4.12. Odun talaşı, atık yağ ve kireç oranlarının optimum değerleri ile %1 ile %10 oranında katalizörün 650°C'de hızlı piroliz sonucu gaz ürün yüzdeleri

Deney No	Numune Cinsi	Karışım Oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Gaz Ürün				
				H ₂ (%)	O ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	CO (%)
1	Talaş	17	650	20,9	5,2	28,3	21,6	20,1
	Atık Yağ	78						
	Kireç	4						
	Katalizör	1						
2	Talaş	17	650	21,3	4,6	31,2	22,3	19,7
	Atık Yağ	77						
	Kireç	4						
	Katalizör	2						
3	Talaş	17	650	19,3	2,3	33,5	22,4	21,1
	Atık Yağ	74						
	Kireç	4						
	Katalizör	5						
4	Talaş	17	650	19	3,1	31,7	20,9	20,4
	Atık Yağ	71						
	Kireç	4						
	Katalizör	8						
5	Talaş	17	650	18,7	3,3	31,2	21,3	20
	Atık Yağ	69						
	Kireç	4						
	Katalizör	10						

Yapılan deneylerin sonucunda oluşan gaz bileşenlerine baktığımızda katalizör oranı arttıkça CH₄ ve CO₂ yüzdelерinin arttığı O₂ ve CO yüzdelерinin azaldığı görülmektedir. Buda gazlaşmanın azaldığı ürünün sıvıya doğru kaydığı anlamına gelmektedir.



Şekil 4.24. %1, %2 ve %5 oranlarında katalizör ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri



Şekil 4.25. %5, %8 ve %10 oranlarında katalizör ile hazırlanan karışımların 650°C'de hızlı pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri

%1 ile %2 ve %5 oranında katalizör kullanılarak hazırlanan karışımların 650°C’de hızlı piroliz sonucu oluşan ürün verimleri Şekil 4.24.’te görülmektedir. Elde edilen ürünlerin verimlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Katalizör oranının %5 olduğu karışımın ürün verimleri %1 ve %2 katalizör oranları ile hazırlanan karışımların ürün verimlerine oranla katı ve gaz verimlerinde düşme, sıvı veriminde ise artma olduğu görülmüştür.

Katalizör oranı %5, %8 ve %10 olduğu karışımların hızlı piroliz ürün verimleri Şekil 4.25.’da görülmektedir. Katlizör oranı %5’e göre %8’de büyük bir değişiklik olmamıştır, %10’da ise katı ve gaz ürünlerde çok az oranda artma sıvı üründe ise azalma gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Piroliz çalışmalarında elde edilmek istenen ürün verimlerinin artması için gerekli koşulların sağlanması gerekmektedir. Bu çalışmada piroliz deneylerinde en önemli faktörlerden biri olan sıcaklık etkisi ve piroliz buharlarının reaksiyon ortamında kalış süreleri çalışılmıştır. Ayrıca biyokütlenin bozunmasında ve sıvı ürün miktarında artışa neden olan atık yağ, kireç ve katalizör ile çalışmalar yapılmıştır. Atık yağın ısı transfer etkisi, kireç ve katalizörün katalitik etkisi ile odun talaşının inert ortamda bozunmaya uğratılması ve sıvı ürün veriminde artış olması hedeflenmiştir.

Deneyler yatay tüp fırın da sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Deney öncesi odun talaşı $104\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat bekletilerek kurutulmuştur. İlk olarak tüp fırın da $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$. sıcaklık artışı ile odun talaşı 300°C ve 650°C 'de ayrı ayrı piroliz edilmiştir. Piroliz ürünleri karşılaştırıldığında, sıcaklığın etkisiyle 300°C ' de elde edilen ürün değerlerine göre 650°C 'de katı ürün veriminin azaldığı, sıvı ve gaz ürün veriminin ise arttığı gözlemlenmiştir. Odun talaşı daha sonra yatay tüp fırın 300°C 'de ve 650°C 'de ayrı ayrı hızlı pirolize tabi tutulmuştur. 300°C 'ye gelen tüp fırına odun talaşı kroze içinde konularak piroliz edilmiştir. Yine 650°C 'de aynı işlem uygulanmış ve ürün verimleri yavaş piroliz ürünlerine göre katı üründe azalma, sıvı ve gaz üründe ciddi artış olduğu görülmüştür. Hızlı piroliz ile oluşan buharlar piroliz ortamında çok kısa kalarak ikincil reaksiyonlara girmeden ortamdan uzaklaşır. Buda sıvı ürün veriminin yükselmesine neden olur.

Aynı deney koşulları atık yağ içinde uygulanmış ve hızlı piroliz ürünleri yavaş piroliz ürünlerine göre katı üründe azalmaya sıvı ve gaz üründe ciddi artışa neden olmuştur.

Atık yağ ile odun talaşının beraber hızlı piroliz edilmesi ile odun talaşında bozunma verimi artmış, dolayısıyla katı ürün veriminde düşüş sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış

gözlemlenmiştir. Atık yağın ısı transfer etkisi ısının biyokütle üzerindeki etkisini arttırmış ve odun talaşının bozunmasına pozitif etki yapmıştır.

Kireç ve katalizörün atık yağ ile farklı oranlarda karışımları hazırlanarak hızlı piroliz edilmiş ve ürün miktarları hesaplanmıştır. Bu ürün miktarı ile atık yağın 300°C ve 650°C’de elde edilen ürün miktarları karşılaştırıldığında ürün miktarlarından önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Kireç ve katalizörün atık yağ üzerinde ciddi bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Katalitik etki için kullanılan kirecin farklı oranlarda tartımı yapılarak odun talaşı ile hızlı piroliz edilmiştir. 650°C’de hızlı piroliz ile odun talaşındaki bozunma 300°C’de ki bozunma miktarından fazladır. Kireç oranı arttırıldığında odun talaşındaki bozunma veriminde dolayısıyla sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış gözlemlenmiştir. Fakat kireç oranı %4 ile %6 olarak hazırlanan karışımların ürün verimleri birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Ve bu oranlarda elde edilen değerler ürün verimi açısından en iyi katkıyı yaptığı değerlerdir. Kireç % oranı arttırıldıkça ürün verimleri düşmeye başlamıştır. Kireç için optimum değer %4 olarak belirlenmiştir.

Kirecin odun talaşı bozunmasına olan etkisini, atık yağ varlığında da görmek için eşit miktarda atık yağ ve odun talaşı karışımına %4, %6 ve %34 oranında kireç katılması ile hazırlanan örnekler 300°C ve 650°C’de hızlı piroliz edilmişlerdir. Ürün verimleri incelendiğinde yüksek sıcaklık değeri olan 650°C’de %4 oranında kireç ile oluşturulan örneğin katı veriminin düşük, sıvı ve gaz verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Yine 650°C’de eşit oranda odun talaşı ve atık yağ ile hazırlanan örneğin hızlı piroliz ürünleri ile karşılaştırma yaptığımızda %4 kireç kullanılarak hazırlanan örnekten elde edilen hızlı piroliz ürünlerinin daha yüksek verimde olduğu görülmektedir.

Kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun hızının arttırır. Fakat tepkime esnasında tepkimeye girmez, tepkime sonunda değişikliğe uğramadan geri kazanılabilir ve çoğu zaman fiziksel yapısı değiştiği halde kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmez. Bu maddeler “katalizör” olarak alandırılır [88].

Katalizör etkisini incelemek için eşit oranda alınan odun talaşı atık yağa sabit oranda %4 kireç ile %2 %5 ve %10 oranında katalizör katılmıştır. Bu örnekler 650 °C’de hızlı piroliz edilmişlerdir. Elde edilen ürünler karşılaştırıldığında %5 katalizör kullanıldığında katı verimi en düşük, sıvı ve gaz verimi en yüksek değerine ulaşmıştır.

Odun talaşı ve atık yağ oranlarının ürün veriminde ne kadar etkili olduğunu görmek amacıyla ilk önce sabit oranda %4 kireç, %5 katalizöre %10, %15, %17 ve %20 oranında odun talaşı ve %81, %76, %74 ve % 71 oranında atık yağ eklenerek örnekler hazırlanmıştır. Bu örneklerin 650 °C’deki hızlı pirolizi sonuçlarına göre odun talaşı oranı %10 ile %17 arasında değiştirildiğinde katı verimi düşmüş sıvı ve gaz verimleri yükselmiştir. Fakat %20 odun talaşı örneğinin ürün verimleri %17’ye çok yakındır. Burada katalizör miktarının yetersiz kaldığı düşünülebilir. Katalizör miktarı %20 odun talaşı içeren örnekte artırılırsa ürün verimlerinin artacağı düşülerek bir sonraki çalışmada bu konuda deneysel çalışma yapılmıştır.

Odun talaşı oranının atık yağdan fazla olduğu deneyler de ürün verimlerinde düşme gerçekleşmiştir. Sabit oranda %4 kireç, %5 katalizöre %80, %77 ve %70 oranında odun talaşı ve %11, %14 ve %21 oranında atık yağ eklenerek örnekler hazırlanmıştır. Bu örneklerin 650 °C’deki hızlı piroliz sonuçlarında ürün verimleri % 10-20 arasındaki oranlarda odun talaşı ile hazırlanan ürün verimlerine göre düşük olduğu gözlemlenmiştir.

GC (Gaz Kromatografisi)’de gaz ürünlerin bileşenleri ve oranları belirlendi. 300°C ve 650°C’de odun talaşının yavaş pirolizi sonucu elde edilen gaz ürünler tedlar bag ile toplanarak GC (TCD-FID)’de gaz içerik analizi yapılmıştır. Odun talaşının yavaş pirolizinden elde edilen gaz karışımında sıcaklık artışı ile gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiştir. 650°C’de elde edilen gaz ürün 300°C’de elde edilen gaz ürün veriminden daha yüksektir. Ayrıca gaz bileşenlerine baktığımızda ürünün iyi bir biyogaz yakıt sınıfına girmesi için yüksek oranda CH₄ ve CO₂ içermesi gerekmektedir. Odun talaşının 300°C’de yavaş pirolizinde gaz ürün içeriğinde %3,7 CH₄, % 19,3 CO₂, 650°C’de ise %15,5 CH₄, %25,6 CO₂ ölçülmüştür. Odun talaşının 300°C’de hızlı

pirolizinde gaz ürün içinde %9,5 CH₄, %24,7 CO₂, 650°C'deki hızlı pirolizinde ise %18,4 CH₄ ve %26,1 CO₂ elde edilmiştir. Sıcaklığın artması ile gaz ürün verimindeki artış ile doğru orantılı olarak CH₄ ve CO₂ yüzdeleri de artmıştır. Ayrıca ısıtma hızının CH₄ ve CO₂ oluşumu üzerindeki etkileri karşılaştırıldığında; ısıtma hızının yüksek olduğu hızlı piroliz de CH₄ ve CO₂ gaz ürün değerlerinin, ısıtma hızının yavaş olduğu yavaş pirolize göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Odun talaşı ile atık yağın karışımı ile oluşturulan örneğe uygulanan 650°C'deki hızlı pirolizde %29,6 CH₄ ve %26,4 CO₂ gaz ürün oranları elde edilmiştir. Atık yağ ile birlikte odun talaşının bozunma verimi artmış gaz ürün verimi ile dolayısıyla oluşan CH₄ ve CO₂ oranları yükselmiştir.

Odun talaşı ile atık yağın miktarlarının ürün verimine etkisini görmek için farklı oranlarda karışımları hazırlanarak sabit oranda kireç (%4) ve katalizör (%5) ile 650°C'de hızlı pirolize tabi tutulmuştur. Kireç (%4) ve katalizör (%5) oranlarının sabit alınarak düşük oranda odun talaşı yüksek oranda atık yağ kullanıldığında gaz ürün veriminin, yüksek oranda odun talaşı düşük oranda atık yağ kullanıldığında elde edilen gaz ürün veriminden yüksek olduğu görülmüştür. %17 odun talaşı, %74 atık yağ, %4 sönmüş kireç ve %5 katalizör kullanıldığında CH₄ %33,5 CO₂ ise %22,4 oranında hesaplanmıştır.

Bu deneysel çalışmada ülkemizde bol miktarda bulunan biyokütle atığı olan ve kullanılmayan odun talaşının sıvı ürüne dönüştürülerek enerji alanındaki talebin karşılanmasında büyük öneme sahip olacağı düşünülmektedir. Ayrıca teşvik kapsamında olan atık yağ değerlendirilerek enerji endüstrisinde yakıt ve elektrik gibi birçok katma değeri yüksek ürün oluşumuna katkıda bulunacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D.. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 50, 1081-1096, 2015.
- [2] World Energy Council, Survey of Energy Resources, Londra, İngiltere, 2010.
- [3] Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction Practical Design and Theory, Second Edition Prabir Basu, 2013.
- [4] Combustion of Agricultural Residues T. Ogada, Z., Siagi Prog. Energy. Combust. Sci., 2000.
- [5] International Energy Agency, IEA Statistics, CO₂ Emissions from Fuel Combustion, Edition 2009.
- [6] Pamir, A.N., “Dünyada ve Türkiye’de Enerji, Türkiye’nin Enerji Kaynakları ve Politikaları”, Metalurji Dergisi, 3, 6-9, 2003.
- [7] Koç, E., Şenel, M. C., “Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu - Genel Değerlendirme,” Mühendis ve Makina, cilt 54, sayı 639, s. 32-44, 2013.
- [8] ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Mavi Kitap, Ankara, Türkiye, 2011.
- [9] ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2012 Yılı Enerji İstatistikleri, Ankara, Türkiye, 2012.
- [10] ETKB, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2009 Yılı Enerji İstatistikleri, Ankara, Türkiye, 2009.
- [11] Demirtaş, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing or fuels and chemicals, Energy Conversion and Management, Turkey, 1357-1378, 2001.

- [12] Hall DO, Rosillo-Calle F, Woods J. Biomass, its importance in balancing CO₂ budgets. In: Grassi G, Collina A, Zibetta H, editors. Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, London: Elsevier Science, p. 89–96, 1991.
- [13] IEA, “Bioenergy, A Sustainable and Reliable Energy Source: A Review of Status and Prospects”, IEA Bioenergy ExCo:2099:5, s. 3.
- [14] Bridgwater, T., Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768, 2006.
- [15] Strehler A, Stuetzle W. Biomass residues. In: Hall DO, editor. Biomass, New York, NY: Wiley, p. 75–97, 1987
- [16] Wilen C, Staahlberg P, Sipila K, Ahokas J. Pelletization and combustion of straw. In: Klass DL, editor. Energy from biomass and wastes, X. London: Elsevier Applied Science, p. 469–83, 1987.
- [17] Anonymous. Efficiency and emissions of agricultural and animal residue combustion in low cost invented cookstoves, Mazingira Institute Report, Kenya, 1995.
- [18] Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” Energy and Fuels, 20, 848-889, 2006.
- [19] Oasmaa, A., Kuoppala, E., ve Solantausta, Y., Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid, Energy & Fuels 433-43, 2003.
- [20] Klass, D.L., Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, pp. 30, 276–277, 233, 239, 1998.
- [21] Hodge, BK., 2010. Alternative Energy Systems and Applications. John Wiley & Sons, New York. 2010.
- [22] Strehler A, Stuetzle W. Biomass residues. In: Hall DO, editor. Biomass, New York, NY: Wiley, p. 75–97, 1987.
- [23] <http://www.tuik.gov.tr>, TÜİK Sera Gazı Emisyon Envanteri 2012, Erişim Tarihi: 02.03.2017.

- [24] Çetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. ve Wall, T.F. "Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars," *Fuel*, 83, 2139-2150, 2004.
- [25] McKendry, P. "Energy production from biomass (part 2): Conversion Technologies," *Bioresource Technology*, 83, 47–54, 2002b.
- [26] Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing For Fuels and Chemicals, 2000.
- [27] Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R. ve Wall, T.F. "Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars," *Fuel*, 83, 2139-2150., 2004.
- [28] Prabir Basu, "Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical Design and Theory", ISBN 978-0-12-374988-8, p.12-23, p.68-84, p.152, p.172-174, Elsevier Publication, USA, 2010.
- [29] Boynton, R. S. Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 2nd Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York., 1980.
- [30] Modeling, Simulation and Estimation of Optimum Parameters in Pyrolysis of Biomass B.V. Babu, A.S. Chaurasia, 2003.
- [31] Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C.. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (1), 1-73, 2000.
- [32] Tsai, W.T., Mi, H.H., Chang, Y.M., Yang, S.Y. ve Chang, J.H. "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-193 heating pyrolysis of biomass wastes," *Bioresource Technology*, 98, 1133-1137, 2007.
- [33] A.V. Bridgwater D. Meier D. Radlein, "An overview of fast pyrolysis of biomass", *Organic Geochemistry* 30, 1479-1493, 1999.
- [34] A.V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 3-22, 1999.
- [35] A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, "Fast pyrolysis processes for biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73, 2000.
- [36] A.V. Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading", *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94, 2012.

- [37] A. J. Toft, "A Comparison of Integrated Biomass to Electricity Systems", PhD Thesis, The University of Aston in Birmingham, 1996.
- [38] Lu Qiang, Li Wen-Zhi, Zhu Xi-Feng, "Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils", *Energy Conversion and Management*, 50, 1376–1383, 2009.
- [39] D. Meier, O. Faix, "State of the Art of Applied Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials-A Review", *Bioresource Technology* 68, 71- 77. 1999.
- [40] Miller, B. G. *Coal Energy Systems*, Elsevier Inc., USA, 246-256, 2005.
- [41] Zaror, C.A. ve Pyle, D.L., "The pyrolysis of biomass: A general review," *Proc. Indian Acad. Sci.*, 5, 269-285, 1982.
- [42] Soltes, E.D.J., Wiley, A.T. ve Kennylin, S.C., *Biomass Pyrolysis Towards an Understanding of its Versality and Potentials*, Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conversation, John-Wiley, Sons.Inc., 125-136, 1981.
- [43] Bonelli, P.R., Della Rocca, P.A., Cerella, E.G. ve Cukierman, A.L. "Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil nut shells," *Bioresource Tech.*, 76, 15-22, 2001.
- [44] Bridgwater, A.V. ve Grassi, G., *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, England, 1991.
- [45] Bridgwater, A.V., "Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass", *Catalysis Today*, 29, 285-295, 1996.
- [46] Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S., "Zeolitler ve Kullanım Alanları", *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi* ,2, 63-68, 2012.
- [47] Garcia, L., Salvador, M., Arauzo, J., Bilbao, R., "Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures", *American Chemical Society*, 37, 3812-3819, 1998.
- [48] Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, Sayı 25353, 2004.

- [49] Uibu M, Kuusik R. Mineral trapping of CO₂ via oil shale ash aqueous carbonation: process rate controlling mechanism and developments of continuous mode reactor system. *Oil Shale*; 26:40-58, 2009.
- [50] McKinley, J., Biomass liquefaction: centralised analysis, Final report., DSS File No. 23216-4-6192, Energy, Mines and Resources Ministry: Ottawa, Canada, 1989.
- [51] Piskorz, J., Radlein, D., Scott, D.S., Czernik, S., Liquid products from the fast pyrolysis of wood and cellulose. In: Bridgwater, A.V., Kuester, J.L. (Eds.), *Research in Thermochemical Biomass Conversion*. Elsevier Applied Science, pp.557-571, 1988.
- [52] Soltes, E.J., Elder, T.J., Pyrolysis. In: Goldstein, I.S. (Ed.), *Organic Chemicals from Biomass*. CRC Press., 1981.
- [53] Reed, T.B., Kinetics of char gasification reactions above 500°C (Chapter 7). *Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion*, 3rd ed. Biomass Energy Foundation Press, p. II-289, 2002.
- [54] Boutin, O., Lédé, J., Use of a concentrated radiation for the determination of cellulose thermal decomposition mechanism. In: Bridgwater, A.V. (Ed.), *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackwell Science, pp. 1034-1045, 2001.
- [55] Bradbury, A.G.W., Sakai, Y., Shafizadeh, F., A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 23 (11), 3271- 3280, 1979.
- [56] Bridgwater, A.V., Czernik, S., Piskorz, J., An overview of fast pyrolysis. In: Bridgwater, A.V. (Ed.), *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackwell Science, pp. 977-997, 2001.
- [57] Williams, P.T. ve Besler, S. "The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor," *Fuel*, 72, 151-159, 1993.
- [58] Karaosmanoğlu, F. ve Çulcuoğlu, E. "Pyrolysis of Rapeseed Cake," *Energy Sources*, 23 (4), 377-382, 2001.
- [59] Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang X. ve Yang, H. "Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor," *Energy and Fuels*, 21, 2398-2407, 2007.
- [60] Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M.,

- Sabio, E. ve Rubiales, J. "Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003-3012, 2005.
- [61] Bru, K. Blin, J., Julbe, A. ve Volle, G. "Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78, 291-300, 2007.
- [62] Branca, C., Giudicianni P. ve Di Blasi, C. "GC/MS characterisation of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3190-3202, 2003.
- [63] Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki T. ve Kishimoto, T., "Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products," *Chemical Engineering Journal*, 108, 127-137, 2005.
- [64] Mckendry, P., "Energy production from biomass conversion technologies", *Bioresource Technology*, 83, 37- 46, 2001.
- [65] Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506, 1997.
- [66] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532, 1993.
- [67] Gündüz, T., "İnstrumental Analiz", 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [68] Çıtıroğlu, M., Madralı, Ş., Pütün, A.E. ve Ekinci, E., "Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi", *Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3)*, Ankara, 387-402, 1990.
- [69] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr>, Erişim Tarihi: 28.02.2017.
- [70] Klug, H.P. ve Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, A.B.D., 1974.
- [71] Açıkgöz, C., Onay, O. ve Kockar, O.M., Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 417–429, 2004.

- [72] Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 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, 2000.
- [73] Gerçel, H.F. ve Pütün, E., Fast pyrolysis on sunflower-press bagasse: Effect of sweeping gas flow rate, *Energy Sources*, 24, 451-460, 2002.
- [74] Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E., Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, *Fuel Processing Technology*, 86, 1207-1219, 2005.
- [75] Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yields and compositions, *Int. J. Energy Res.*, 30, 501510, 2006.
- [76] Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 97, 569-576, 2006.
- [77] Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E.V., Papazisi, K.M., Lappas, A.A. ve Attanassiou, C., Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from com residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 750-762, 2009.
- [78] Demirbaş, A., Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 803-815, 2004.
- [79] Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang Y.M., Fast pyrolysis of rice husk. Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, 98, 22-28, 2007.
- [80] Becidan, M., Skreiberg, Q. ve Hustad, J.E., Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 207-213, 2007.
- [81] Haykırı-Acma, H., Yaman, S. ve Kucukbayrak, S., Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed, *Renewable Energy*, 31, 803-810, 2006.
- [82] Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M., Fixed-bed pyrolysis safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, *Renewable Energy*, 26, 21-32, 2002.

- [83] Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G., 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, 2008.
- [84] Nunn, T.R., Howard, B.J., Longwel, J.P., Peters, W.A., Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin, Ind. England Chemical Production, 24(3), 844-852, 1985.
- [85] Fabbri, D., Torri, C. and Baravelli, V., “Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 80: 24-29, 2007.
- [86] Liu, L., Sun, J., Cai, C., Wang, S., Pei, H. and Zhang, J., “Corn stover retreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation”, Bioresource Technology, 100: 5865-5871, 2009.
- [87] Scott, D.S, J. Piscorz, M.A. Bergougnou, R. Graham and R.P. Overend, The role of temperature in fast pyrolysis of cellulose and wood. Industrial Engineering Chemical Research., 27, 8-11, 1988.
- [88] Marchetti J.M, Miguel V.U, Errazu A.F., “Possible methods for biodiesel production”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11: 1300-1311 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Salih BUDAK, 27.05.1979'da Karabük'te doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Karabük'te tamamladı. 1996 yılında Karabük Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi Elektronik Bölümü'nden mezun oldu. 1997 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2001 yılında bitirdi. 2001-2002 yılları arasında askerlik görevini yerine getirdikten sonra, 2003-2012 yılları arasında özel sektörde çalıştı. 2012 yılında TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü'nde işe başladı. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Yakma ve Gazlaştırma Laboratuvarı'nda araştırmacı olarak görevini sürdürmektedir.