



**KEÇİBOYNUZU İLE PİRİNÇ KÜSPESİNİN BİRLİKTE
PİROLİZİ VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Birsen AVCI

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ocak 2023

Bu tez çalışması 20.FENBİL.53 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KEÇİBOYNUZU İLE PİRİNÇ KÜSPESİNİN BİRLİKTE PİROLİZİ
VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ

Birsen AVCI

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Ocak 2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KEÇİBOYNUZU İLE PİRİNÇ KÜSPESİNİN BİRLİKTE PİROLİZİ VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ

Birsen AVCI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem Dilek

Tez çalışmasında biyokütle atığı olan keçiboynuzu küspesi ve pirinç kabuğunun farklı oranlardaki karışımlarının fiziksel özellikleri, organik bileşenleri, içerdiği fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Birlikte piroliz işlemi 500 °C piroliz sıcaklığı, 10°C/dk ısıtma hızı, 20°C bekleme süresi ve 1L/dk azot debisinde gerçekleştirilmiştir. Piroliz işleminden elde edilen biyoyağın bileşimini tespit etmek için GC-MS ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen biyoyağların fenolik bileşenler, furanon, furan, aromatik hidrokarbon, alifatik hidrokarbon, karboksilik asit, keton, ester, alkol ve aldehit türü bileşenlerden oluştuğu tespit edilmiştir. GC-MS analizleri sonucunda biyoyağda en fazla bulunan kimyasal bileşenlerin fenolik yapıda olduğu belirlenmiştir. Pirolizde en yüksek biyoyağ verimi %75 pirinç kabuğu-%25 keçiboynuzu küspesi biyokütle karışımından elde edilmiştir. Keçiboynuzu ve pirinç kabuğunun pirolizi ile elde edilen biyoyağların kalorifik değeri, viskozitesi, yoğunluğu, su miktarı, kül içeriği, pH'ı, elementel analizi yapılarak fiziksel özellikleri tespit edilmiştir. Keçiboynuzu ve pirinç kabuğundan elde edilen biyoyağ, dizel ve n-bütanol ile karıştırılarak homojenlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Dizel oranının %5, %10, %20 ve %30 olduğu karışımlarda homojenlik tespit edilmiştir.

2023, x + 67 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piroliz, birlikte piroliz, pirinç kabuğu, keçiboynuzu küspesi, biyoyağ, dizel.



ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PYROLYSIS OF CAROB AND RICE HUSK TOGETHER AND INVESTIGATION OF THE OBTAINED PRODUCTS

Birsen AVCI

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

In this study, the physical properties, organic components, and functional groups of the mixtures of carob pulp and rice husk, which are biomass waste, were determined. Co-pyrolysis was carried out at 500 °C pyrolysis temperature, 10 °C/min heating rate, 20 °C holding time, and 1L/min nitrogen flow rate. GC-MS and FT-IR analyzes were performed to determine the composition of the bio-oil obtained from the pyrolysis process. It has been determined that the composition of biooils from pyrolysis consists of phenolic components, furanone, furan, aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, carboxylic acid, ketone, ester, alcohol, and aldehyde-type components. As a result of GC-MS analysis, it was determined that the most abundant chemical components in biooil were in a phenolic structure. The highest biooil yield in pyrolysis was obtained from a mixture of 75% rice husk and 25% carob pulp biomass. The calorific value, viscosity, density, water content, ash content, pH, and physical properties of bio-oils obtained by the pyrolysis of carob and rice husk were determined by elemental analysis. Homogeneity tests were performed by mixing the biooil obtained from carob and rice husk with diesel and n-butanol. Homogeneity was determined in the mixtures where the diesel ratio was 5%, 10%, 20%, and 30%.

2023, x + 67 pages

Keywords: Pyrolysis, co-pyrolysis, rice husk, carop pulp , biooil, diesel.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK'e,

Çalışmalarımnda bazı analizlerin gerçekleştirilmesinde destek olan Öğr. Gör. Dr. Hakan YALÇIN ve Arş. Grv. Dr. Nazan YILMAZ'a

Bu tez çalışmasının gerçekleşebilmesine 20.FEN.BİL.53 nolu proje desteğiyle olanak sağlayan Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Araştırma boyunca maddi ve manevi desteklerinden dolayı annem Perihan AVCI, babam Tuncay AVCI ve ilgisini her zaman hissettiğim kardeşim Meyra AVCI'ya

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Birsen AVCI
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
RESİMLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Enerji Kaynakları.....	3
2.2 Biyokütle.....	4
2.3 Biyokütlenin Bileşenleri	5
2.4 Biyokütle Enerjisi	8
2.4.1 Biyokimyasal Çevrim Yöntemleri	10
2.4.1.1 Biyometanizasyon (Havasız çürütme).....	10
2.4.1.2 Fermantasyon	11
2.4.2 Termokimyasal Çevrim Yöntemleri	12
2.5 Piroлиз Teknolojileri Sonucunda Elde Edilen Ürünler ve Özellikleri	16
2.6 Biyokütle Kaynağı: Keçiboynuzu Bitkisi	18
2.7 Biyokütle Kaynağı: Pirinç Kabuğu.....	21
2.8 Literatür Taraması.....	22
3. MATERYAL VE METOD	26
3.1 Keçiboynuzu Küspesi ve Pirinç Kabuğunun Ön Analiz Sonuçları	26
3.2 Deney Düzenegi.....	27
3.3 Keçiboynuzu Küspesi ve Pirinç Kabuğundan Biyoyağ Eldesi.....	30
3.4 Biyokütle Kaynağının Termogravimetrik Analizi	32
3.5 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	32
3.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR).....	33

3.7 Birlikte Piroliz İşlemi ile Elde Edilen Biyoyağın Fizikokimyasal ve Özellikleri Yakıt Olarak Kullanılabilmesi	34
4. BULGULAR	40
4.1 Birlikte Piroliz İşlemi Sonucu Ürün Verimi	40
4.2 Biyokütle Kaynağının Termogravimetrik Analizi	40
4.3 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	42
4.4 FT-IR Analizi.....	50
4.5 Biyoyağ Dizel ve n-Bütanolün Homojenlik Deneyleri.....	51
4.5.1 Biyoyağın Bileşimi ve Yakıt Özellikleri.....	55
4.5.2 Yakıt Karışımlarının Fizikokimyasal Özellikleri.....	57
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	59
6. KAYNAKÇA	61
ÖZGEÇMİŞ.....	67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat Derece
C	Karbon
D	Devir
dk	Dakika
H	Hidrojen
HC	Hidrokarbon
kg	Kilogram
L	Litre
MJ	Megajul
mm	Milimetre
O	Oksijen
pH	Hidrojen kuvveti
s	Saniye
NO _x	Nitrojen oksit

Kısaltmalar

BTE	Efektif Verim
BSFC	Brake Specific Consumption Fuel
Bv	n-Bütanol kinematik viskozitesi
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
Dv	Dizel Kinematik Viskozitesi
D/P/B	Dizel/Biyoyağ/n-Bütanol
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
H ₂	Hidrojen
K	Keçiboynuzu küspesi
LHV	Alt Isıl Değer
PM	Partkül Madde
PK	Pirinç Kabuğu
Pv	Biyoyağ Kinematik Viskozitesi
rpm	Revolutions Per Minute
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
ZSM-5	Zeolit Socony Mobil-5

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Koç ve Şenel 2013).....	4
Şekil 2.2 Selüloz yapısı (İnt.Kyn.2).	6
Şekil 2.3 Hemiselüloz yapısı (Yüksel 2017).	8
Şekil 2.4 Biyokütle kaynaklarının çevrim metotları (Dandik 1996).	9
Şekil 2.5 Keçiboynuzu meyvesi (İnt.Kyn.4).	20
Şekil 2.6 Pirinç kabuğu (İnt.Kyn.6).	22
Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün iç kısmının şematik görünüşü.....	28
Şekil 3.2 Piroliz reaktörünün üst kısmının şematik görünüşü.	28
Şekil 3.3 Piroliz reaktörünün dikey kesitin görünüşü.	29
Şekil 4.1 %75PK- %25K biyokütle karışımın TG ve DSC eğrileri.	41
Şekil 4.2 %50 PK- %50 K biyokütle karışımın TG ve DSC eğrileri.	42
Şekil 4.3 %50PK-%50K ve %75PK-%25K'den elde edilen biyoyağların kimyasal bileşimi.	49
Şekil 4.4 %75PK-%25K'dan elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu.	51
Şekil 4.5 Biyoyağ/dizel/n-bütanol yakıt karışımların üçlü faz diyagramı.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Türkiye’de pirinç veri değerleri (bin ton) (İnt.Kyn.6).	21
Çizelge 3.1 Keçiboynuzu küspesinin ön analiz sonuçları.	26
Çizelge 3.2 Pirinç Kabuğunun Ön Analiz Sonuçları.....	26
Çizelge 3.3 GC-MS analiz koşulları.....	32
Çizelge 3.4 Dizel, n-bütanol bileşimi ve yakıt özellikleri (Yalçın 2021).....	34
Çizelge 3.5 Dizel/n-bütanol/ biyoyağın karışım oranları.	35
Çizelge 3.6 Karışım oluşturma deney planı (D: dizel, P: biyoyağ B: n-bütanol).....	37
Çizelge 4.1 Kütlece yüzde verim.	40
Çizelge 4.2 %50 PK -%50K karışımının birlikte pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.....	42
Çizelge 4.3 %75PK-%25K karışım sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları... ..	46
Çizelge 4.4 Biyoyağın dizel yakıt ve n-bütanolle homojenlik testi.	52
Çizelge 4.5 Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.	52
Çizelge 4.6 %75PK-%25K’den elde edilen biyoyağın bileşimi ve yakıt özellikleri.	56
Çizelge 4.7 Yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.....	57

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Deneyde kullanılan piroliz cihazı.	27
Resim 3.2 Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte pirolizi sonucu elde edilen biyoyağ.	31
Resim 3.3 Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte piroliz işlemi öncesi görseli.	31
Resim 3.4 Birlikte piroliz işlemi sonucunda elde edilen çar ürününün görseli.	32
Resim 3.5 Homojen ve heterojen karışımlara ait görsel.	35
Resim 3.6 Homojen ve heterojen karışımlar.	36
Resim 3.7 Heterojen yakıt karışımının görüntüsü.....	37
Resim 4.1 Homojen heterojen üçlü faz karışımları.....	55

1. GİRİŞ

Günlük yaşantımızda enerji kimyasal, mekanik, nükleer, termal, jeotermal, hidrolik, güneş, rüzgâr, elektrik enerjisi gibi farklı formlarda bulunabilmekte ve uygun yöntemlerle birbirine dönüştürülebilmektedir. Çevrim yöntemleri ile enerji üretilmesini sağlayan kaynaklara enerji kaynakları adı verilmektedir. Enerji kaynakları kullanışlarına göre ve dönüştürülebilirliklerine göre iki gruba ayrılmaktadır. Kullanışlarına göre enerji kaynakları yenilenemez ve yenilebilir enerji kaynakları olmak üzere sınıflandırılırken, dönüştürülebilirliklerine göre enerji kaynakları ise birincil ve ikincil kaynaklar şeklinde sınıflandırılmaktadır. Yenilenemeyen enerji kaynakları genellikle fosil kaynaklı olup yakın gelecekte tükeneceği öngörülen kaynaklardır. Dünyada kullanılmakta olan enerjinin çoğu birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Yapılan araştırmalar sonucunda, dünyada birincil enerji kullanım miktarı 13.147 milyon ton eşdeğer petrol olarak belirlenmiştir. Birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynaklar sırasıyla; petrol (%32.9), kömür (%29.2) ve doğalgazdır (%23.9). Birincil enerjilerin dönüştürülmesi sonucu elde edilen enerjilere ikincil (sekonder) enerjiler denir. Elektrik, benzin, mazot, motorin, kok kömürü, kömür, petro kok, hava gazı ve sıvılaştırılmış petrol gazı ikincil enerji kaynaklarına örnektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının yenilemeyen enerji kaynaklarının aksine oldukça uzun sayılabilecek bir gelecekte tükenmeden sürdürülebilecekleri ve kendilerini yenileyebilecekleri düşünölmektedir. Dünyada yaygın olarak kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları; hidrolik enerji, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, güneş enerjisi ve rüzgar enerjisidir. Gelecekte enerji arzına çözüm yolu olarak yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanılması gerekmektedir. Bu yüzden, tükenme tehlikesiyle karşı karşıya olan birincil enerji kaynaklarının kullanımının düzenlenmesi ve yenilenebilir enerji kaynaklarının üretimi ve kullanımının geliştirilerek modern ve ekonomik dünya şartlarına adapte edilmesi ölkelerin ve dolayısıyla dünyanın refahı için önemlidir. Yenilenebilir enerji kaynakları doğal ortamdan temin edilmesi, tükenme riskinin olmaması, ekosistemi bozmaması, çevre ve insan sağlığına karşı tehdit oluşturmaması ve üretim maliyetlerinin uygun olması gibi nedenlerden dolayı son yıllarda çok fazla çalışmaya konu oluşturmaktadır.

Bu çalışmada dünyada özellikle Uzak doğuda bir kültürü biçimlendiren aynı zamanda ülkemizde de besin maddesi olarak yaygın bir şekilde tüketilen pirinç kabuğunun ve en az onun kadar kıymetli bir besin maddesi olan keçiboynuzu küspesinin birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Birlikte piroliz işlemi sabit yataklı piroliz reaktöründe, azot atmosferinde, 500°C piroliz sıcaklığında ve 10°C/dk ısıtma hızı ve 20°C bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Birlikte piroliz işleminde %75 pirinç kabuğu-%25 keçiboynuzu küspesi (%75PK-%25K) ve %50 pirinç kabuğu- %25 keçiboynuzu küspesi (%50PK-%50K) biyokütle karışımları kullanılmıştır. %75PK-%25K karışımından elde edilen biyoyağ verimi (%26.8) daha yüksek çıkmıştır. Bu biyoyağın içeriği GC-MS, FT-IR ile belirlenmiştir. Biyoyağın fiziksel özellikleri (kalorifik değer, viskozite, yoğunluk, su miktarı, kül miktarı, pH, elementel analizleri) yapılmıştır. Ayrıca n-bütanol ve dizel ile belirli oranlarda karıştırılarak homojenlik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

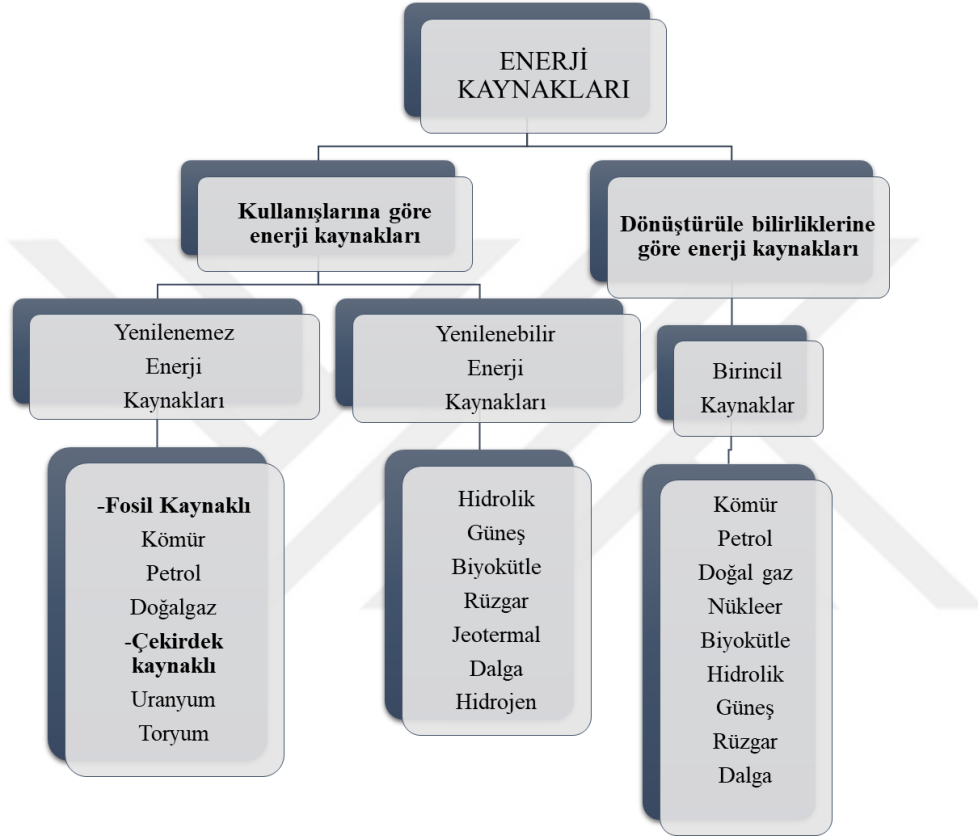
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Enerji Kaynakları

Yaşam koşullarının iyileşmesi, teknolojinin gelişmesi, yaygınlaşması, nüfusta meydana gelen artışla birlikte enerjiye duyulan ihtiyaç her geçen gün katlanarak artmaktadır. Her bölgenin kendine ait bir coğrafi özelliği olduğundan ülkeler farklı türde ve sınırlı sayıda enerji kaynaklarına sahiptir. Sınırlı olan bu enerji kaynakları her geçen gün daha da azalmakta veya bitmektedir. Enerji kaynaklarının bitmesi insanları yeni enerji kaynakları bulmaya zorunlu kılmaktadır. Dünyada ve ülkemizde atmosfere daha az miktarda karbondioksit veren, kömür, petrol ve doğal gazı alternatif olan çevremizi daha az kirleten yenilenebilir enerji kaynaklarına talep artmıştır. Her ülke için kendi coğrafi konumlarında bulunan enerji kaynakları ekonomik ve siyasi açıdan oldukça önemlidir. Bu sebeple doğru ve ucuz kaynakların seçimi ülkenin kalkınmasında önemli bir rol oynamaktadır (Karaaslan ve Gezen 2017).

Enerji; kimyasal enerji, ısı enerjisi, elektrik enerjisi ve mekanik enerji olarak çeşitli şekillerde karşımıza çıkmaktadır. Bu enerji çeşitleri enerji dönüşüm sistemleriyle birbirlerine dönüştürülebilir ve kullanılabilir. Enerji kaynakları farklı şekillerde sınıflandırılrsa da esas olarak dönüştürülebilirliklerine göre iki gruba ayrılarak incelenir. Bu kaynaklardan ilki kaynağından çıktığı gibi doğrudan tüketilme özelliğine sahip olan kömür, petrol, doğal gaz, nükleer enerji, biyokütle, hidrolik, güneş, rüzgar ve dalga gibi kaynaklar olup birincil enerji kaynağı olarak ifade edilir. Birincil enerji kaynaklarının diğer bir ifade ediliş şekli primer enerjidir. Birincil enerji kaynaklarının dönüşümünden elde edilen elektrik, benzin, motorin, mazot, hava gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı gibi enerji kaynakları ise ikincil enerji kaynağı olarak ifade edilmektedir. İkincil enerji kaynaklarının diğer bir ifade ediliş şekli sekonder enerjidir (Koç ve Şenel 2013). Dünyadaki enerji türlerinin başlangıcı olarak güneş enerjisi kabul edilmektedir. Diğer enerji türleri ise güneş enerjisi kökenli dönüşüm enerjileri olarak ifade edilmektedir. Yenilenebilir enerjiler ve fosil yakıtlar bünyesinde bulundurduğu enerjiyi güneşten almaktadırlar. Enerji kaynakları kullanılışlarına göre iki ana başlık altında ifade edilmektedir.

Bunlardan ilki milyonlarca yıl yerin altında kalan ısı ve basınç altında fosilleşen hayvanlardan ve bitkilerden oluşmuş enerji kaynağı olan fosil yakıtlardır. İkincisi ise insan zaman ölçeğinde doğal olarak kendini yenileyebilen, tükenmeyen ve azalmayan yenilenebilir enerji kaynağıdır (Koç ve Şenel 2013). Şekil 2.1’de enerji kaynaklarının sınıflandırılmasına ilişkin şema verilmiştir.



Şekil 2.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Koç ve Şenel 2013).

2.2 Biyokütle

Geleneksel olarak biyokütle kavramı ateşin bulunmasından günümüze kadar gelen ve kullanılan enerji kaynağıdır. Modern anlamda ise biyokütle kavramının kullanımı günümüze çok yakın dönemde hayatımıza girmiştir. Biyokütle henüz fosil haline gelmemiş yakın dönemde yaşamış veya yaşayan canlılardan elde edilen biyolojik malzemelere verilen genel isimdir (Crocker 2010).

Geniş anlamda biyokütle terimi yaşayan organizmalardan üretilen madde olup tarım atıkları, şehirlerde kanalizasyon atıkları, endüstriyel atıkları kapsamaktadır. Geçmişten günümüze kadar ısı kaynağı ve enerji ihtiyacımızın karşılanması fosil yakıtların kullanımı birinci sırada yer almaktaydı. Fakat her geçen gün artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıtların tükeniyor oluşu yenilenebilir, temiz ve ucuz olan biyokütle enerjisini ön plana çıkarmıştır. Biyokütle, fosil yakıt depolarına sahip olmayan yerlerde enerji ihtiyacının giderilmesinde kullanılan yenilenebilir bir kaynaktır. Biyokütle elektrik ve ısı enerjisine, yakıt ve hammaddeye dönüştürülebilen çevre dostu bir enerjidir (Saxena vd. 2009). Biyokütle kaynakları geleneksel olarak binlerce yıldan beri enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Günümüzdeki çalışmalar ise daha çok biyokütle kaynaklarının enerji değerini arttırmaya yöneliktir.

Ekosistemdeki canlıların sentezlediği tüm organik maddeler biyokütle kaynağı olarak tanımlanır. Ayçiçek ve soya gibi yağlı tohumu sahip bitkiler, saman gibi tarımsal atıklar, orman atıkları, hayvansal gübreler, algler vb. biyokütle kaynaklarını oluşurmaktadır. Biyokütle kaynakları, güneşten aldığı enerjiyi kimyasal bağlarında depolayan doğal maddelerdir. Biyokütle kaynakları karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşmakta olup yapısında az miktarda kükürt ve inorganik türler de içermektedir (Crocker 2010). Biyokütle çevreye zarar vermeyen yenilenebilir bir enerji kaynağı olması sebebiyle enerji kaynakları arasında büyük potansiyele sahiptir. Dünyada her yıl 150 milyar ton biyokütle üretilmektedir. Ancak bu miktarın sadece %10'luk kısmının ticari olarak kullanımı mümkündür (İnt.Kyn.1).

Odun, bitkiler, yağlı tohumlar, karbohidratlar (patates, buğday, pancar gibi), elyaf bitkiler (keten, kenevir gibi), bitkisel atıklar (dal, sap, kök gibi), hayvansal atıklar, kentsel ve endüstriyel atıklar biyokütle kaynaklarına örnek verilebilir (İnt. Kyn.1).

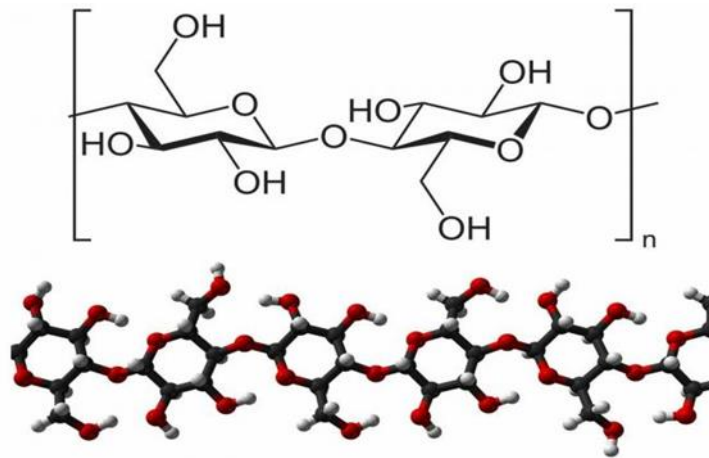
2.3 Biyokütlenin Bileşenleri

Biyokütlenin bileşimi fosil yakıtlardan farklıdır. Biyokütlerde basit şeker, nişasta, ekstraktif maddeler, su, hidrokarbonlar, lipidler ve proteinler yer almaktadır.

Biyokütledeki esas bileşenler oligomerler, karbonhidrat polimeri ve lignin olup inorganik maddeleri de içermektedir (Yaman 2004).

Lignoselülozik katı atık kavramı yapısında selüloz, lignin ve hemiselüloz bulunan bitkisel yapılar için kullanılmaktadır. Bitkisel yapılar genellikle %70-90 oranında selüloz ve hemiselülozdan oluşmakta olup geri kalan kısmında ise lignin bulunmaktadır. Odun kompleks bir yapıya sahip olup içerisinde %49-50 karbon, %5-7 hidrojen, %44-45 oksijen, %0.1'den daha az oranlarda azot elementleri bulunmaktadır (Yaman 2004). Odun yapısı içerisinde ekstrakte olan madde miktarı yaklaşık %5-15 civarındadır. Biyokütlenin ekstraksiyon işlemi ile eter, alkol, benzen ve su gibi çözücüler içerisinde çözünme özelliği gösteren reçine, vaks, şeker, boyar madde, protein ve organik asitler gibi maddeler ekstrakte edilmektedir. Bu maddeler odun hücre duvarında depolandığı için, nötral yapıdaki çözücüler ile yapısal özelliğinde bir değişiklik meydana getirmeden ekstrakte edilerek uzaklaşması sağlanmaktadır. Ekstrakte olan maddeler odunsu yapı içerisinde az miktarda bulunmakta olup asıl yapıyı lignin ve polisakkaritler oluşturmaktadır (Yaman 2004).

Bitki dünyasında hücre duvarında en fazla bulunan polisakkaritlerden biri selülozdur. Selüloz, glikoz moleküllerinin birbirine ters bağlanması sonucu oluşmuş bir homopolimerdir (Ljungdahl ve Eriksson 1985). Selülozun yapısı Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



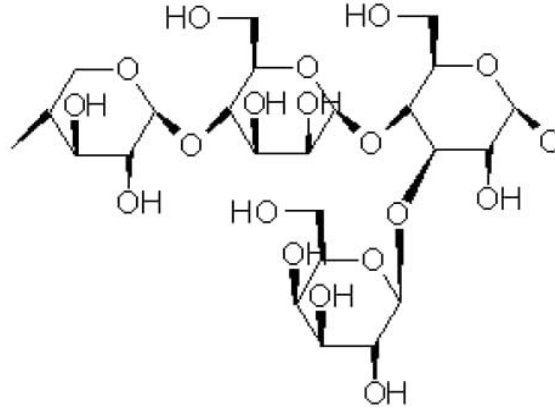
Şekil 2.2 Selüloz yapısı (İnt.Kyn.2).

Selüloz bütün bitkilerde, otlarda, ağaçlarda ve alglerde bulunan yapısal bir proteindir. Bitkilerin temel yapı taşı olan selülozun en önemli görevi bitkinin sağlam olması, dik durması ve bitki hücre duvarını desteklemesidir. Selüloz doğada saf halde bulunmaz. Odun içerisinde ağırlıkça %60-85 pamuk lifi ve %85-90 selüloz bulunmaktadır (İnt. Kyn.3). Bir bitkinin hücre duvarında bulunan selüloz miktarı, bitkinin hücre tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Birincil hücre duvarı mikrofibrilleri ikincil hücre duvarı mikrofibrillerine göre daha az yoğunlukta olduğu için daha az miktarda selüloz kristalleri içerir. Hücre duvarlarında bulunan selüloz fibrilleri ilk olarak hemiselüloz, pektin ve proteinler gibi polimerlerin matriksine birleşmiş halde bulunmaktadır (Nutsunidze vd. 1998).

Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonra gelen en önemli bileşenlerinden diğeri ise hemiselülozdur. Hemiselüloz odun yapısı içerisindeki selüloz olmayan başlıca polisakkaritlere denilmektedir. Hemiselüloz selüloz gibi kristal bir yapıya sahip olmayıp selüloza kıyasla daha heterojen bir yapıdadır.

Şekil 2.3'te hemiselülozun yapısı gösterilmektedir. Hücre çeperinde bulunan polisakkaritlerin %20-35'ini selüloz oluşturmaktadır. Odun yapısı içerisinde bulunan bileşiklerden ısıya karşı en duyarlı olanı hemiselüloz olup yaklaşık 200-300°C aralığında bozunmaktadır. Hemiselüloz ile selüloz bileşikleri odun yapısı içerisindeki holoselülozu meydana getirmektedir.

Hemiselüloz odun yapısı içerisindeki diğer bileşiklerden ayrıldıktan sonra seyreltik bir yapıda alkali çözelti ve kaynayan suda çözünme işlemi ile elde edilir. Hemiselüloz yapısı amorf ve düzensiz dallanmalara sahip polimerlerden oluşmuştur. Selüloz yapısı ise daha düz zincirlerden meydana gelmiştir.



Şekil 2.3 Hemiselüloz yapısı (Yüksel 2017).

Lignin ise karbonhidrat yapısında olmadığı halde yapısı karbonhidratlara yakın bir maddedir. Hücrede sekonder çeper yapısı büyük oranlarda bulunmaktadır (Hirai vd. 2002). Ligninin temel yapısı incelendiğinde bir aromatik çekirdek ve propan zincirlerinden oluştuğu gözlenmektedir (Guiraud vd. 1999). Molekül içerisinde çeşitli fonksiyonel gruplarda bulunmakta olup bu gruplar sayesinde başka birimlere bağlanabilme olasılıkları oluşmaktadır. Lignin bileşiğinin temel birimi fenil propan olup fenil propan üyeleri birbirine bağlanarak lignin bileşiğini meydana getirir (Martins vd. 2001).

Lignin bileşiğinin kimyasal yapısı içerisinde üç aromatik bileşik bulunmaktadır. Bu bileşikler koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkol bileşikleridir.

2.4 Biyokütle Enerjisi

Biyokütle enerjisi yeryüzünde yaşayan tüm biyolojik kökenli organizmaların, güneş enerjisiyle fotosentez yaparak depoladıkları organik maddelerin, doğrudan ya da dolaylı olarak meydana getirdiği biyokütlelerin (bitkisel atık, hayvan dışkıları vb.), fiziksel dönüştürme ve kimyasal dönüştürme prosesleriyle üretilen biyoyakıtlardan elde edilen ve ısınma, elektrik ve sıvı yakıtlar gibi günlük ihtiyaçlarımızın karşılanması için kullanılan enerji türüdür (Rosillo-Calle vd. 2007).

Biyokütle kaynaklarına çeşitli metotlar uygulanarak elektrik, ısı ve yakıt üretmek için kullanılmaktadır. Biyokütle kaynaklarının enerjiye dönüştürme prosesleri Şekil 2.4 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Biyokütle kaynaklarının çevrim metotları (Dandik 1996).

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi biyokimyasal dönüşüm prosesleri, biyokütle kaynağının biyometanizasyon olarak adlandırılan oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak bölündüğü çevrim metodudur (Dandik 1996).

Biyokütle kaynağına çevrim yöntemlerinden herhangi birisi uygulandığında katı, sıvı ve gaz ürün elde edilebilmektedir. Bu ürünler elde edilirken istenilen ürünün verimi dikkate alınarak bir çevrim yöntemi seçilir. Çevrim yöntemleri biyokimyasal çevrim yöntemi ve termokimyasal çevrim yöntemleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (McKendry 2002).

Biyokimyasal çevrim metotları sayesinde en önemli yakıt olan biyogaz ve biyoetanol elde edilir. Biyokimyasal çevrim yöntemlerindeki amaç, fosil yakıtlara ek olarak, sabit bir özelliğe sahip, depolama kolaylığı sağlayan ve taşınması kolay ve kullanılabilir yakıtlar üretmektir. Biyokütle çevrim prosesleri olan biyokimyasal çevrim prosesi ve termokimyasal çevrim prosesleri karşılaştırıldığında biyokimyasal çevrim prosesleri su içeriği yüksek olan biyokütle kaynaklarına, termokimyasal çevrim proseslerin ise daha az su içeren biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır.

Çevrim yöntemlerinin birbirinden ayrılmasında diğer önemli faktör ise biyokimyasal çevrim yöntemiyle elde edilen ürün miktarıdır. Biyokimyasal çevrim proseslerinde ürün çeşitliliği termokimyasal çevrim yöntemine göre daha azdır (Dandik 1996).

2.4.1 Biyokimyasal Çevrim Yöntemleri

Biyokimyasal çevrim yöntemleri biyometanizasyon ve fermantasyon olarak ikiye ayrılır.

2.4.1.1 Biyometanizasyon (Havasız çürütme)

Biyokimyasal çevrim yöntemlerinden biri olan havasız çürütme yöntemi oksijensiz ortamda çoğalma özelliği gösteren mikroorganizmalar sayesinde gerçekleştirilen biyolojik işlem olarak ifade edilir. Bu işlem gerçekleşirken ortam tamamen oksijensizdir. Organik maddelerin havasız ortam koşullarında ayrışması genel olarak iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada hidroliz ve asit fermantasyonu olarak bilinen yöntemler kullanılır. Bu aşamada organik maddelerin asit bakterileriyle organik asitlere dönüşümü, alkollere ve CO₂'ye dönüşümleri meydana gelmektedir. İkinci aşama ise metan oluşumu olarak kabul edilir. Bu işlem bakterilerin parçalama reaksiyonları sonucunda meydana gelen ürünlerin, metanojenler ile metan, CO₂ ve suya dönüşme işlemidir (İnt.Kyn.4).

Havasız ortamda çürütme işlemi sonucunda oluşan metan gazının kalorifik değeri çok yüksek olduğundan enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Havasız çürütme yönteminde iki çeşit bakteri kullanılır. Bunlardan ilki termofilik bakteri, ikincisi ise mezofilik bakteridir. Termofilik bakteriler 54°C'de, mezofilik bakteriler ise 35 °C'de üretim yapabilme özelliğine sahiptir.

Termofilik bakteriler mezofilik bakterilere göre sıcaklık koşulları değiştiğinde daha hızlı etkilenebilir olup daha yüksek hızlarda metan üretebilme özelliğine sahiptir. Havasız çürütme işleminde biyokütle kaynağı olarak bazı özel yetiştirilmiş bitkiler, tarım atıkları veya hayvan gübresi kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan hayvan

gübresidir. Kullanılan biyokütle kaynağına göre elde edilen metan miktarı da farklılık göstermektedir. Örneğin; yağları ayrıştırma işlemi uygulandığında yüksek miktarlarda metan içeren biyogaz elde edilir. Ancak protein ve karbonhidratlara aynı işlem uygulandığında az miktarlarda biyogaz elde edilir. Havasız çürütme işlemi sonucunda biyokütle kaynağından sıvı ve gaz yakıt elde edilmektedir. Gaz olarak elde edilen ürün biyogazdır. Biyogaz yaygın olarak kullanılan bir yakıt türüdür (Deviren vd. 2017).

Önemli yakıt türlerinden olan biyogaz, organik kökenli maddelerin oksijensiz ortamda yani anaerobik ortamda farklı organizmalar aracılığıyla parçalanması sonucunda oluşan yanıcı özelliğe sahip gaz karışımıdır. Bu karışım içerisinde %50-70 oranında metan, %30-40 karbondioksit, %5-10 hidrojen, %1-2 azot, %0.3 oranında su buharı ve çok az miktarda hidrojen sülfür bulunmaktadır. Organik kökenli maddelerden metan gazı veya biyogaz elde etmek için genellikle kullanılan yöntem kesikli besleme sistemidir. Bu metotta gerekli koşulları sağlanmış depoya atıklar hava almayacak şekilde biriktirilir. Kapalı halde bulunan depoda gaz birikimi oluşmakta ve oluşan bu gaz tüketilecek yere borular vasıtasıyla taşınmaktadır (Deviren vd. 2017).

2.4.1.2 Fermantasyon

Fermantasyon işleminin diğer bir adlandırılış şekli mayalanmadır. Fermantasyon işlemi bir maddenin bakteriler, mantarlar ve mikroorganizmalar aracılığıyla ortama ısı verilerek kimyasal olarak çürütme işlemi olarak ifade edilmektedir (İnt.Kyn.5).

Fermantasyon yöntemi ile biyoetanol elde edilmektedir. Biyoetanol elde etmek için hammadde kaynağı olarak tahıllar, tohumlar, şeker mahsulleri ve diğer nişasta içeren kaynaklar kullanılmaktadır. Bu kaynakların yanı sıra orman atıkları, çeşitli otlar, evsel atıkları da kapsayan selüloz bazlı atıklar da alkole dönüştürülebilir.

Fermantasyon sonucunda elde edilen biyoetanol benzine belirli oranlarda katılarak alternatif bir yakıt formuna dönüştürülmektedir. Yaygın olarak kullanım şekli E-10 ve E-85'tir. E-10 100 L yakıtta 90 L benzin 10 L etanol, E-85 100 L yakıtta 85 L etanol 15 L benzin kullanılmasını ifade eder. Bunun başlıca nedeni etanolün standart yakıt oranla

%30 daha az enerjiye sahip olmasındandır. Biyoetanolün üretim şekli incelendiğinde ilk olarak kullanılacak olan hammadde kaynağı belirlenir ve öğütme işlemine tabi tutulur. Daha sonrasında enzimler yardımıyla parçalanma ve şekere dönüştürülme işlemi gerçekleştirilir. Şeker formuna gelmiş bu yapı içerisinde maya konularak fermantasyon ünitelerine aktarma işlemi yapılır. Fermantasyon ünitelerine gelen madde fermantasyon işlemi boyunca maya şeker moleküllerini biyoetanol moleküllerine çevirme işlemini gerçekleştirir (Budak 2017).

Bu işlem yaklaşık olarak 60-80 saat kadar sürmekte olup sonuç olarak yaklaşık %10-12 arasında biyoetanol elde edilir. Etanol yüksek oktan sayısına sahip olup benzinde oktan artırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Biyoetanol, %1'den az benzinle karıştırılabilir (Budak 2017).

2.4.2 Termokimyasal Çevrim Yöntemleri

Biyokütlenin termokimyasal çevrim yöntemi 4 ana başlıkta incelenmektedir. Bunlar doğrudan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir (Budak 2017).

Doğrudan yakma: Termokimyasal çevrim yöntemlerinden birisi doğrudan yakma yöntemidir. Yakma işlemi genel olarak biyokütle kaynağı içerisindeki yanma özelliğine sahip olan maddelere sıcaklık uygulandığında sıcaklığın etkisiyle yanabilir maddelerin oksijenle hızlı bir şekilde kimyasal tepkime oluşturması olarak tanımlanır. Enerji üretmek için kullanılan doğrudan yakma işlemi bilinen en eski metotlardan birisidir. Ancak günümüzde biyokütle kaynaklarından az miktarda enerji elde edilebilmesi ve verimin düşük olması nedeniyle eskiye oranla kullanımı çok azdır. Bu sebeple yeni yakma yöntemleri geliştirilmektedir. Biyokütle kaynaklarına uygulanan doğrudan yakma sistemlerinde biyokütle kaynağının nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değer düşmektedir. Bu nedenle biyokütle kaynağı içerisinde %50'den fazla nem varsa ön kurutma işlemi uygulanması gerekmektedir (Budak 2017).

Ayçiçeği sapları ve mısır gibi tarımsal kökenli atıkların içerisinde bulunan yanabilir maddeler karbon, hidrojen ve potasyum metalik bazı elementlerden oluşmaktadır.

Doğrudan yakılma işlemi uygulandığında kimyasal tepkime aşamasında havada bulunan oksijen tüketilmektedir. Tepkimenin sonrasında ise ısı enerjisi meydana gelmektedir. Oluşan bu ısı enerjisinin yanında su buharı, karbondioksit ve bazı metal oksitler de meydana gelmektedir (Budak 2017).

Gazlaştırma: Termokimyasal çevrim yöntemlerinden biri olan gazlaştırma işlemi genel olarak yapısında karbon içeren biyokütle kaynaklarına yüksek sıcaklık uygulandığında yapısının bozulması ve yanabilir gaz elde edilmesi olarak ifade edilmektedir. Gazlaştırma yönteminde yakıt hücrelerine verilen hava ile biyokütle kaynağı yakılmaktadır. Gazlaştırma işlemi sonucunda hidrojen gazı ve metan gazı elde edilmekte, bunların yanında azot, karbonmonoksit ve karbondioksit gibi farklı gazlar da meydana gelmektedir. Gazlaştırma işleminden önce biyokütle kaynağı öğütülerek daha küçük parçacıklara ayrılır. Ayrılan bu parçalar akışkan bir yatak sistemi sayesinde yanma odasında kumla beraber yukarı yönde hava verilerek itme işlemine tabi tutulur. Oluşmuş bu karışımın meydana gelen hava akımı sayesinde akışkan gibi hareket etmesi sağlanır.

Biyokütle kaynağının hava akımı ile yanması gerçekleşirken kumun ise sıcaklığı yaklaşık olarak 650°C-850°C aralığına ulaşır. Akışkan yatak içerisinde meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda gaz meydana gelmektedir.

Bu gaz yukarı doğru hareket ederken katran gibi istenmeyen zararlı maddeler ise siklon ayırıştırıcılar kullanılarak zararsız formlara dönüştürülmektedir. Yukarı doğru hareket eden gaza jeneratör gazı denir. Gazlaştırma işleminde biyokütle kaynağı olarak tarım atıkları, gıda işletme atıkları, orman endüstrisi atıkları kullanılmaktadır (McKendry 2002).

Sıvılaştırma: Sıvılaştırma işlemi düşük sıcaklık ve yüksek basınçta sıvı faz altında biyokütle kaynağının katalitik olarak hidrojen varlığında hafif molekül parçalarına ayrılma işlemidir. Kararsız halde bulunan hafif molekül parçaları, çeşitli moleküler ağırlık aralıklarına sahip yağlı bileşiklere tekrar polimerize edilebilmektedir (Srirangan vd. 2012).

Sıvılaştırma yöntemi ile biyodizel elde edilebilmektedir. Önemli yakıt olarak bilinen biyodizelin hammaddesi yağlı tohum bitkileri ve hayvansal yağlardır. Biyodizel üretmek için kullanılan yağlı tohum bitkileri içerisinde yağ oranının yüksek olması gerekmektedir. Yağlı tohum bitkileri olarak çoğunlukla kanola, ayçiçeği, soya ve aspir kullanılmaktadır. İçerisinde bulundurduğu yağ oranları karşılaştırıldığında kanola %38-40, ayçiçeği %40-50, soya %13-25 ve aspir ise %30-45 oranında yağ içermektedir (Anastopoulos vd. 2009).

Biyokütle kaynağına uygulanan termokimyasal dönüşüm sistemleri sayesinde elde edilen biyodizel, dizele eşdeğer yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.

Biyodizel üretilirken bitkisel ve hayvansal yağlar kullanılması sebebiyle kimyasal özelliği petrol kökenli dizele benzemese de özellikleri itibariyle dizele eşdeğer kalitede bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Biyodizel yapısında petrol bulundurmaz, fakat saf olarak kullanıldığında ya da istenilen oranlarda dizel ile karıştırıldığında yakıt olarak kullanımı mevcuttur (Anastopoulos vd. 2009).

Piroliz: Piroliz işlemi havasız ortamda sürükleyici gaz olarak azot kullanılarak biyokütle kaynaklarının termal yani ısıl bozunma işlemidir. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürün meydana gelmektedir. İdeal bir katı ürün elde etmek istendiğinde düşük proses sıcaklığında ve uzun reaksiyon süresinde işlem gerçekleştirilmektedir.

Bu koşullar nispeten yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon sürelerine çıkarıldığında ideal bir gaz ürün oluşur. Orta sıcaklıklarda çalışıp kısa reaksiyon süresi uygulandığında ise ideal bir sıvı ürün meydana gelmiş olur. Elde etmek istenilen ürüne göre belirlenen bu şartlara optimum şartlar denilmektedir (Bridgwater ve Peacocke 2000).

Piroliz teknolojileri geleneksel piroliz ve ileri piroliz teknolojileri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. İlk grup olan geleneksel piroliz teknolojisinde yavaş piroliz yöntemi yer almaktadır. İkinci grup olan ileri piroliz teknolojilerinde ise karbonlaştırma, hızlı piroliz, flash piroliz, ultra piroliz, vakum piroliz, hidropiroliz ve metanoliz yöntemleri yer almaktadır.

Piroliz teknolojilerini birbirinden ayıran en önemli faktörlerden birisi kullanılan reaktörün tipidir. Reaktör tipi değiştirildiği zaman çalışma koşulları değişir ve elde edilen ürün içeriği de değişmiş olur (Bridgwater vd. 1999).

Pirolizde kullanılan reaktör tiplerine örnek olarak sabit yataklı reaktör, akışkan yataklı reaktör, hareketli yataklı reaktör ve taşınımlı yataklı reaktörler verilebilir. Reaktör tipinin yanı sıra reaktörde gerekli ısının iletimi de pirolizi etkileyen faktörlerdendir. Pirolizde ısı iletimi iki şekilde sağlanmaktadır. Bunların ilki doğrudan ısıtma yöntemi ikinci yöntem ise dolaylı ısıtma yöntemidir. Dolaylı ısıtma olarak adlandırılan sistem ham maddeye katı yüzeyden iletim ile ısı aktarım sistemidir (Bridgwater vd. 1999).

Diğer bir sistem olan doğrudan ısıtma sistemi ise ham maddeye herhangi bir ısı aktarım sistemine ihtiyaç duymadan doğrudan temas ettirilerek yapılan işleme verilen isimdir (Bridgwater vd. 1999). Pirolizi etkileyen faktörler incelenirken iki gruba ayrılarak incelenmektedir. İlki biyokütle kaynağı özelliklerinin etkisi, ikincisi ise proste meydana gelen değişkenlerdir. Biyokütle kaynağının organik veya inorganik yapıya sahip olması, içerisinde sahip olduğu su miktarı, tanecik boyutu ve gözenekli yapısı pirolizi biyokütle kaynaklı etkileyen faktörler arasında sayılmaktadır.

Proses değişkenlerinin pirolize etkisinde faktör olan reaktörün tipi ve geometrik yapısı, ısıtma hızı, sıcaklık koşulları, gaz ortamın sahip olduğu özellikler (inert bir gaz kullanımı veya sürükleyici gaz kullanımı), basınç faktörü, ürünlerin reaksiyon gerçekleşirken alıkonma süreleri, katalizör varlığı yer almaktadır. Proses değişkenleri elde edilecek ürünün verimini ve bileşimlerini etkileyen faktörlerdir (Bridgwater vd. 1999).

Proses değişkenlerinden olan ısıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarlarında artış meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, katran yapısı bozulmaya uğrayarak gaz ürün veriminin artmasına sebep olur. Biyoyağ miktarının artmasına ısıtma hızı, kullanılan reaktör çeşidi ve biyokütle kaynağının tanecik boyutu da etki etmektedir (Bridgwater vd. 1999).

Biyokütle kaynağının tanecik boyutunun arttırılması biyokütlenin ısı iletkenliğini düşürerek parçacık içindeki ısıtma hızını azaltır. Isı bozunma sırasında kullanılan katalizör varlığı veya yokluğu da önemli bir faktördür. Asidik veya bazik katalizör kullanımı prosesin ilerleyiş şeklini değiştirir. Az miktarlarda asidik katalizör kullanılması durumunda selülozun levoglukozona dönüşmesi normal tepkime sıcaklığına göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Bozunma sıcaklığı düştüğü için gazı alınmış katının verimi de artmış olur (Bridgwater vd. 1999).

2.5 Piroliz Teknolojileri Sonucunda Elde Edilen Ürünler ve Özellikleri

Biyokütle kaynağına uygulan piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler karbon içeriği bakımından zengin olan katı, sıvı ve gaz üründür.

Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün miktarı biyokütle kaynağına uygulanan piroliz koşullarıyla farklılık göstermektedir (Zaror ve Pyle 1982). Kullanılan biyokütle kaynağına göre elde edilen ürün bileşimi değişiklik göstermektedir. Biyokütle kaynağında genel olarak lignin, hemiselüloz ve selüloz bulunmaktadır. Hemiselülozun 220°C ile 320°C arasında, selülozun 250°C ile 360°C arasında, ligninin ise 180°C ile 500°C arasında bozunma olayı gerçekleşir.

Selülozun piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün yanında CO, CO₂, levoglukozon, H₂, aldehitler ve organik asitler gibi kimyasal ürünler de oluşur (Williams ve Besler 1993).

Hemiselüloz polimerik bir yapıya sahiptir. Hemiselüloza piroliz işlemi uygulandığında ilk olarak suda çözünabilir parçalara bölünür daha sonrasında ise monomerik yapılara bölünme işlemi gerçekleşir. Hemiselülozun piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünlerden selülozun pirolizinden elde edilen ürünlere göre daha fazla gaz ürün elde edilmekte ve daha az katran meydana gelmektedir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün içerisinde formaldehitler, asetik asitler ve furfuraldehit gibi bileşikler yer almaktadır (Williams ve Besler 1993).

Biyokütle kaynağı içerisinde bulunan lignin bileşeni ise piroliz işlemi sonrasında meydana gelen katı (çar) ürünün oluşmasında rol almaktadır. Ligninden piroliz işlemi sırasında metanol, fenol, asetik asit ve aseton gibi uçucu bileşikler ile ayrıca CO, metan ve etan gibi gaz ürünler de meydana gelmektedir (Williams ve Besler 1993).

Piroliz sonucu sıvı ürünün kolaylıkla taşınabilme özelliği olduğundan genellikle elde edilmek istenilen ürün sıvı üründür. Elde edilen katı ürün doğrudan briketler haline getirilerek kullanıldığı gibi sıvı ürünlerle karıştırılarak da yakıt olarak kullanılabilir. Gaz ürünün yapısında çeşitli hidrokarbon bileşenleri olup, yüksek ısı değere sahiptir (Williams ve Besler 1993). Gaz ürün yoğunlaşmayan doymuş veya doymamış hidrokarbon karışımlarından oluşmaktadır. Gaz ürün bileşimi H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , H_2O ve organik bileşenlerin gazlarından meydana gelmektedir. Elde edilen gaz ürünün üst ısı değeri $15-22 \text{ MJ/m}^3$ aralığındadır (Li vd. 2007). Gaz üründen biyokütle kaynağının pirolizinde, güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde enerji kaynağı olarak yararlanılmaktadır (Bridgwater ve Grassi 1991).

Sıvı ürünün taşıma ve depolama maliyeti çok düşük olduğu için en çok tercih edilen üründür. Sıvı ürünün ısı değeri $25-30 \text{ MJ/kg}$ aralığındadır. Kullanılan biyokütle kaynağına göre rengi siyah, koyu kırmızı-kahve veya koyu yeşil olabilmektedir.

Sıvı ürün içerisinde organik bileşenler arasında yağ asitleri, fenoller, karbon bileşikleri sayılabilir (Bridgwater ve Peacocke 2000). Sıvı ürünün kendine has kokusu olup, çok keskindir. Kokunun oluşması düşük molekül ağırlığına sahip olan aldehit ve asitlerden kaynaklıdır. Biyokütle kaynağındaki oksijen miktarı yaklaşık %40 civarındadır. Biyokütle kaynağı içerisindeki oksijen organik asit, alkol, aldehit, keton ve fenol biçimlerinde karşımıza çıkmaktadır.

Sıvı ürün içerisinde biyokütle kaynağının sahip olduğu nemden dolayı su fazı yer almaktadır. Su fazı içerisinde çok fazla miktarda suda çözünebilir organik maddeler bulunmaktadır. Sıvı ürün içerisinde bulunan su fazı, sıvının ısı değerini ve viskozitesini düşürmektedir. Ayrıca su fazı sıvı ürünün asitlik değerini de değiştirmektedir. Bu nedenlerden su fazı ile sıvı fazın birbirinden ayrılması gerekmektedir. Sıvı üründeki su

ayırma hunisi ile sistemden uzaklaştırılır. Sıvı ürünün asitlik değeri çok düşük olup nedeni bileşiminde bulunan organik asit yapılarındandır (Bridgwater ve Grassi 1991).

Biyokütle kaynaklarından katı ürün elde edilmek istendiğinde piroliz sıcaklığı ve lignin içeriği yüksek oranlarda olan kaynakların tercih edilmesi gerekmektedir. Oksijensiz ortamda sürükleyici gaz eşliğinde pirolizin gerçekleştirilmesi katı ürün verimliliği açısından önemli olan bir faktördür. Piroliz yönteminde katı ürün, çar, biyokömür veya kok kömür olarak isimlendirilmektedir. Piroliz yöntemi ile elde edilen çar verimi ortalama olarak ağırlıkça %30 civarındadır (Bridgwater ve Grassi 1991).

Hızlı piroliz yöntemi kullanıldığında elde edilen katı ürün verimi çok düşük olduğundan katı ürün elde edilmek istenildiğinde hızlı piroliz metodu tercih edilmez. Piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabilir. Katı ürünün avantajları ise; sistemde yakılma gerçekleştiğinde CO gibi zararlı gazların salınımının olmamasıdır. Ayrıca katı ürünün kül içeriği fosil yakıtlara göre çok düşüktür. Katı ürün yakıt olarak kullanımının haricinde aktifleştirme işlemi uygulanarak aktif karbon olarak da kullanılabilir (Bridgwater ve Grassi 1991).

2.6 Biyokütle Kaynağı: Keçiboynuzu Bitkisi

Keçiboynuzu meyvesi *Leguminosae* familyasının *Caesalpinaceae* alt familyasına ait bir bitki türüdür. Keçiboynuzu bitkisi kök yapısı sayesinde yetişmiş olduğu bölgelerde meydana gelen heyelan gibi afetlerin engellemesinde büyük rol oynar (Batlle ve Tous 1997b). Dünyada keçiboynuzu meyvesi Akdeniz ikliminin görüldüğü ülkelerde yetişmektedir. Bu ülkelere Yunanistan, İtalya, Türkiye, Fas, Kıbrıs, İspanya ve Portekiz örnek olarak verilebilir. Keçiboynuzu ağacının aşılı ve yabani olmak üzere iki tipi bulunmaktadır (Karababa ve Coskuner 2013).

Keçiboynuzu bitkisi nemli ve ılıman iklim koşullarının olduğu bölgelerde yetişmektedir. Keçiboynuzu ağacının ömrü yaklaşık olarak 50-55 yıldır. Keçiboynuzu ağacının uzunlukları ise 10-15 metre civarlarında olup yanmaya karşı dirençlidir (Petit ve Pinilla 1995). Bir keçiboynuzu ağacı yıllık olarak 1 tona yakın meyve

verebilmektedir. Keçiboynuzu ağacı eylül ve ekim aylarında yani sonbahar aylarının başlangıcında çiçek açmaya başlamaktadır. Bu çiçekler zamanla olgunlaşmamış yeşil renkli ham keçiboynuzu meyvesine dönüşmektedir. Keçiboynuzu meyvesi olgunlaştıkça rengi yeşilden kahverengiye dönmektedir. Olgunlaşmış bir keçiboynuzu meyvesinin tam rengi kahverengidir.

Olgun bir keçiboynuzu meyvesi 10-30 cm uzunluğunda 1.5-3.5 cm genişliğinde olup et kalınlığı 1 cm'dır. Toplam ağırlığı ise 20-40 gramdır. Keçiboynuzu meyvesi meyve eti ve çekirdek denilen kısımlardan meydana gelmektedir. Keçiboynuzu meyvesi düz veya kıvrık yapılı olabilmektedir (Batlle ve Tous 1997a).

Keçiboynuzu meyvesinin (Şekil 2.5) kimyasal ve fiziksel özellikleri uzun bir dönem boyunca bilim insanları tarafından araştırılmıştır. Keçiboynuzu bitkisi içeriğine bakıldığında ağırlık olarak %10 çekirdek, %90 meyve etinden oluşmaktadır. Keçiboynuzu meyvesinin kimyasal içeriği bitkinin çeşidi, yetişmiş olduğu bölgenin iklim şartları ve hasat ediliş şekline göre değişim göstermektedir. Keçiboynuzu meyvesinde %52-62 oranında şeker bulunmaktadır.

Meyvenin şeker içeriğinde %34-35 oranında sakaroz, %10.1-12.2 oranında fruktoz, %7.8-9.6 oranında glikoz olduğu belirlenmiştir. Karbonhidratlara ek olarak 100 g keçiboynuzu meyvesinin 4.18 g protein, 25.83 g diyet lifi ve 0.69 g yağ içerdiği belirlenmiştir (Karababa ve Coskuner 2013).



Şekil 2.5 Keçiboynuzu meyvesi (İnt.Kyn.4).

Keçiboynuzu meyvesi mineral bakımından zengin bir meyve türüdür. İçerisinde bakır, demir, selenyum, sodyum, fosfor, magnezyum, kalsiyum, potasyum elementleri mevcuttur. 100 g keçiboynuzu meyvesi içerisinde en az bulunan elementin bakır (0.6 mg), en fazla bulunan elementin potasyum olduğu (827 mg) tespit edilmiştir (Watson ve Preedy 2009). Mineral bakımından zengin olmasının yanı sıra meyvesinin içerisinde 24 farklı fenolik bileşen de bulunmaktadır (miriselin ramnosit, metil gallat, gallik asit vb.).

Kuru keçiboynuzu meyvesinde fenolik bileşen olarak en fazla gallik asit vardır. Keçiboynuzu meyvesi haricinde keçiboynuzu bitkisinin yapraklarının antioksidan özelliğe sahip olmasından yola çıkılarak araştırmalar yapılmış ve yapraklarında fenolik maddeler içerdiği tespit edilmiştir (El Hajaji vd. 2010).

Türkiye’de keçiboynuzu bitkisinin farklı şekillerde tüketimi mevcuttur. Günümüzde pekmez, soğuk sıkım ekstrakt, kavrulma ve öğütülme işlemleriyle un haline getirilerek kakao yerine kullanılabilen ve ayrıca kakao ile karıştırılması ile kahve, kek, çikolata ve bisküvi üretiminde de kullanılmaktadır. Keçiboynuzu meyvesi çekirdekleri kıvam verici özelliğe sahip olan gam maddesi nedeniyle ticari açıdan büyük bir öneme sahiptir (Petit ve Pinilla 1995).

Ülkemizde keçiboynuzu pekmezi ve ekstraktı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi yüksek enerji değerine sahip olması, besleyici olması ve kansızlık hastalığına iyi

gelen bir gıda olmasından kaynaklıdır. Keçiboynuzu unu elde edilmek istendiğinde ilk olarak keçiboynuzu meyvesi içerisindeki çekirdekler uzaklaştırılarak meyve öğütülmektedir. Keçiboynuzunun içeriğinde kafein, kakao ve çayda bol miktarda bulunan bir alkaloid olan teobramin maddesinin olmadığı tespit edilmiştir (Yousif ve Alghzawi 2000). Dondurma, sos, kozmetik ürünlerde ve diyet ilaçlarında da yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.7 Biyokütle Kaynağı: Pirinç Kabuğu

Pirinç bitkisi buğdaygiller (*Poaceae*) familyasına ait olan mısır ve buğday sonrasında en yüksek ekime sahip olan otsu bir bitki türüdür. Pirinç kabuğu pirinç tanesinin dış kaplaması olup pirincin öğütülmesi sonucunda oluşan yan üründür. Pirinç bitkisi çeltik olarak da bilinmektedir. Yıllık çeltik üretimi 600 milyon ton civarındadır. Dünya genelinde pirinç üretiminin %95'i 20 ülke tarafından sağlanmaktadır (Liu vd. 2016).

Dünyada pirincin 75'ten fazla ülkede tarımı yapılmaktadır. Pirinç üretimi en fazla Çin'de olup Çini Hindistan ve Endonezya takip etmektedir. Pirinç üretimine bağlı olarak dünya genelinde her yıl 80 milyon ton civarında pirinç kabuğu açığa çıkmaktadır (Liu vd. 2016). Şekil 2.6'de pirinç kabuğunun görseli ve Çizelge 2.1'de Türkiye pirinç verileri gösterilmektedir. Çizelge 2.1'de verilen değişim (%) sütünü son iki yılda meydana gelen yüzde oran değişimini göstermektedir (İnt.Kyn.6).

Çizelge 2.1 Türkiye'de pirinç veri değerleri (bin ton) (İnt.Kyn.6).

	2014/15	2015/16	2016/17	2017/18	2018/19	Değişim(%)
Alan (1000 ha)	111	116	116	110	120	9.1
Verim(kg/da)	749	749	793	821	782	-4.8
Üretim	498	552	552	540	564	4.4
Yurt içi kullanım	754	782	782	795	807	1.5
İthalat	293	199	244	327	387	18.3
İhracat	40	61	68	59	203	244.1
Stok değişimi	-8	-98	-59	8	-65	-912.5



Ŗekil 2.6 Pirinç kabuğu (İnt.Kyn.6).

Türkiye, pirinç üretimine uygun iklim koŖullarına sahiptir. Türkiye de pirinç üretimi en fazla Edirne’de olup toplam pirinç üretiminin %44’n karŖılamaktadır. Tekirdağ, Bursa, Çanakkale, Edirne, Balıkesir, Kırklareli, Çankırı, Sinop, Samsun ve orum illeri pirinç üretiminde ilk on sırada yer almaktadır. Bu iller toplam üretilen pirinç miktarının %96’sını karŖılamaktadır (Yazıcı 2021).

Pirinç endüstrisinin pirinçlere uygulamıŖ olduğu iŖlemler sonucunda atık pirinç kabukları oluŖmaktadır. Atık pirinç kabuğu ürünlerinin açık alanlarda yakılarak bertaraf edilmesiyle evre kirlilikleri oluŖmaktadır (Nassar vd. 2019).

Pirinç kabuğunun içerisinde lignin (%20-25), selüloz (%15-40), hemiselüloz (%15-20) ve amorf formda silika (%15-28) bulunmaktadır. Pirinç kabuğunda ayrıca eser miktarlarda (%2-5) metal iyonları, klorrlr, fosfatlar gibi maddeler de bulunmaktadır (Chen vd. 2013). Pirinç kabuklarının özelliklerini pirincin türü, yetiŖtirildiėi coğrafi konum, iklim koŖulları, toprağın kimyasal özelliği, yetiŖmesi için kullanılan metotlar ve yetiŖtirmek için kullanılan gübre türleri etkilemektedir (Nassar vd. 2019).

2.8 Literatür Taraması

Gördes Ŗen (2020) alıŖmasında biyoktle kaynağı olarak pirinç kabuğu atıklarının pirolizini sabit yataklı reaktörde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanarak

gerçekleştirmiştir. Deneysel çalışmasının ilk basamağında optimum piroliz koşullarının belirlenmesi amacıyla sıcaklığın ve ısıtma hızının biyoyağ verimine etkisini araştırmıştır. Pirinç kabuğunun ısıl bozunma özelliklerinin belirlenmesi için termogravimetrik analiz işlemi uygulanmış ve optimum piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneysel çalışma elde edilen biyoyağın bileşiminin tayini için GC-MS analizi kullanılmıştır. Piroliz işleminde optimum biyoyağ verimini 500°C sıcaklık, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1L/dk azot gazı akış hızı koşullarında 38.4 g olarak tespit etmiştir. Biyoyağın GC-MS analiz sonucuna göre biyoyağda en fazla bulunan bileşik türlerinin %66.85 fenol, %13.17 keton, %5.49 ester, %3.94 aromatik hidrokarbon, %2.81 eter, %2.01 alkol ve %0.23 aldehit olduğu tespit edilmiştir. Pirinç biyoyağının FT-IR spektroskopisi ile analizinde fenol, alkol, keton, ester ve aldehit gibi bileşiklere ait fonksiyonel grupların varlığı spektrumda gözlemlenmiştir.

Biswas vd. (2017) çalışmasında biyokütle kaynağı olarak mısır koçanı, buğday samanı ve pirinç küspesi karışımını kullanarak piroliz işlemine tabi tutmuştur. Piroliz sıcaklığı ve belirlenmiş olan biyokütle kaynaklarının piroliz ürün verimine ve bileşimine olan etkisi araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı olarak 300°C, 350°C, 400°C ve 450°C’lerde çalışılmış; piroliz reaktörü olarak sabit yataklı reaktör tercih edilmiştir. Deneysel çalışmada mısır koçanı için optimum piroliz sıcaklığı 450°C, buğday samanı için 400°C, pirinç samanı için 300 °C, pirinç kabuğu için 350°C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklık koşullarındaki biyoyağ veriminin mısır koçanında %47.3, buğday samanında %36.7, pirinç samanında %28.4, pirinç küspesinde ise %38.1 olduğu bulunmuştur.

Abu Bakar ve Titiloye (2013) deneysel çalışmasında biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu küspesini kullanarak katalizör varlığında piroliz işlemine tabi tutmuştur. Piroliz işleminde reaktör olarak sabit yataklı reaktör kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan katalizörler sırasıyla ZSM-5, Al-MCM-41, Al-MSU-F ve pirinç kabuğu külüdür. Çalışmada katalitik piroliz yöntemi ile elde edilen biyoyağ örneklerinde verimin değişimi incelenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında katalitik ve katalitik olmayan biyoyağın su içeriği, pH değeri, asit sayısı, viskozitesi, yoğunluğu, kalorifik değerleri belirlenmiştir. ZSM-5 katalizörü kullanılarak elde edilen biyoyağın bileşiminde aromatik hidrokarbonların ve hafif fenollerin miktarında artış olduğu Al-MCM-41

katalizörü kullanılarak elde edilen biyoyağda ise asetik asit ürün miktarında azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Sarıkaya (2018) deneysel çalışmasında biyokütle kaynağı olarak pirinç kabukları ve atık lastikleri kullanarak kopirroliz işlemine tabi tutmuştur. Piroliz işlemi için sabit yataklı reaktör kullanılarak deneysel çalışma 450°C piroliz sıcaklığı, 10°C/dk ısıtma hızı ve 1 L/dk azot gazı akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada sıra ile %100 atık lastik ve %25, %50, %75 pirinç kabuğu ilave edilen biyokütle kaynakları kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda %25 pirinç kabuğu kullanılan karışımında piroliz ürün verimlerinde artış elde edilmiştir. %50 oranında pirinç kabuğu kullanıldığında ise piroliz ürün verimlerinde düşüş olduğu gözlenmiştir. Biyoyağların kalorifik analiz sonuçlarına göre; %25 pirinç kabuğu kullanılarak elde edilen biyoyağların kalorifik değerinin %50 pirinç kabuğu içerene göre yüksek olduğu bulunmuştur.

Yanbuloğlu (2020) deneysel çalışmasında dizel motorda dizel; pirolitik yağ ve bütanol yakıt karışımının motor performans ve emisyonlarına etkisini incelemiştir. Çalışmanın ilk aşamasında atık lastiklerden piroliz yöntemi ile piroliz yağı elde edilmiş ve bu yağa çeşitli saflaştırma işlemleri uygulanarak dizel motorlarda kullanılabilir bir yakıt türü olan pirolitik yakıt elde etmiştir. Saf dizele pirolitik yakıt ve belirli oranlarda bütanol ilave edilerek çeşitli yakıt karışımları oluşturmuştur. Hazırlanmış olduğu karışımları 3000d/dk sabit motor devrinde tek silindirli hava soğutmalı direk enjeksiyonlu dizel motorda kullanmıştır. Deney sonucunda saf dizele pirolitik yakıt ve n-bütanol karışımlarının ilavesinde fren özgül yakıt tüketiminde Brake Specific Consumption Fuel(BSFC)) tüm test yakıtları ve yükleri için artış meydana geldiğini tespit etmiştir. Saf dizel yakıtına pirolitik yakıt ilavesi efektif verim (BTE) değerini azaltmış ancak bütanol karışımları ilavesiyle n-bütanolün içeriği nedeniyle BTE değerinde az miktarlarda artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca saf dizel ve pirolitik yakıt karışımına n-bütanol ilave edilmesiyle NO_x ve HC emisyon değerlerinde önemli oranlarda azalmaların meydana geldiği tespit edilerek oluşturduğu bu test yakıtlarının dizel bir motorda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Karagöz (2020) deneysel çalışmasının ilk kısmında atık lastiklerden piroliz yöntemi ile piroliz yağı elde etmiştir. Daha sonrasında pirolitik yağ ve dizel yakıtına n-bütanol ilave ederek pirolitik yağ ve dizelde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Çalışmasında yüksek oranlarda dizel yakıt kullanımının NO_x , CO ve HC emisyonlarını oldukça yükselttiğini gözlemlemiştir. Bu gözlemi sonucunda üçlü karışımlara yüksek oranlarda n-bütanol ilavesinin NO_x , CO ve HC emisyonlarını düşürdüğünü belirlemiştir. NO_x , yüksek dizel yakıt karışımlarında daha yüksek oranlarda iken n-bütanolün eklendiği karışımlarda NO_x emisyon değerinde düşme meydana geldiğini, ayrıca CO emisyonunda da tüm motor yüklerinde saf dizel yakıtla kıyasla düşüş olduğunu tespit etmiştir.

Lee vd. (2020) yapmış olduğu çalışmasında piroliz yöntemi ile elde edilen yağın motorlarda doğrudan kullanımı zor olduğundan piroliz yağı dizel yakıt ve n-bütanol ile karıştırarak üçlü bir karışım oluşturulduğunda yakıt özelliklerinin iyileşeceğini ön görmüşlerdir. Deneysel çalışmalarında öğütülmüş kahveden elde edilen pirolitik yağ, dizel ve n-bütanol kullanmışlardır. Elde edilen analiz sonuçlarına göre yakıt türünden bağımsız olarak kararlı bir şekilde yanmanın gerçekleşmenin mümkün olduğunu göstermişlerdir. NO_x emisyonlarında, n-bütanolün buharlaşan gizli ısı sebebi ve kahve çekirdeği pirolizi sonucunda elde edilen yağın bünyesinde bulundurduğu su içeriği nedeniyle harmanlanmış yakıtlar için dizele kıyasla %15-30 civarı azalma meydana gelmiştir. Harmanlanmış yakıtların, n-bütanol ve kahve çekirdeği piroliz yağındaki oksijen nedeniyle dizele kıyasla %70-90 civarı daha düşük partikül madde kütle emisyonları gösterdiğini öne sürmüşlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Keçiboynuzu Küspesi ve Pirinç Kabuğunun Ön Analiz Sonuçları

Keçiboynuzu küspesine ait ön analiz sonuçları daha önce bölümümüzde yapılan lisansüstü çalışmalardan elde edilen verilerden alınmış olup Çizelge 3.1’de verilmiştir (Çoban 2016).

Çizelge 3.1 Keçiboynuzu küspesinin ön analiz sonuçları.

Analiz	Keçiboynuzu küspesi (Kütlece %)
Kül	3.23
Nem	12.47
Uçucu Madde	29.57
Lignin	45.12
Selüloz	29.43
Hemiselüloz	25.45

Pirinç kabuğuna ait ön analiz sonuçları daha önce bölümümüzde yapılan lisansüstü çalışmalardan elde edilen verilerden alınmış olup Çizelge 3.2’de verilmiştir (Gördes Şen 2020).

Çizelge 3.2 Pirinç Kabuğunun Ön Analiz Sonuçları.

Analiz	Pirinç kabuğu (Kütlece %)
Kül	8.17
Nem	17.5
Uçucu Madde	60.78
Lignin	30.6
Selüloz	43.64
Sabit karbon	13.55

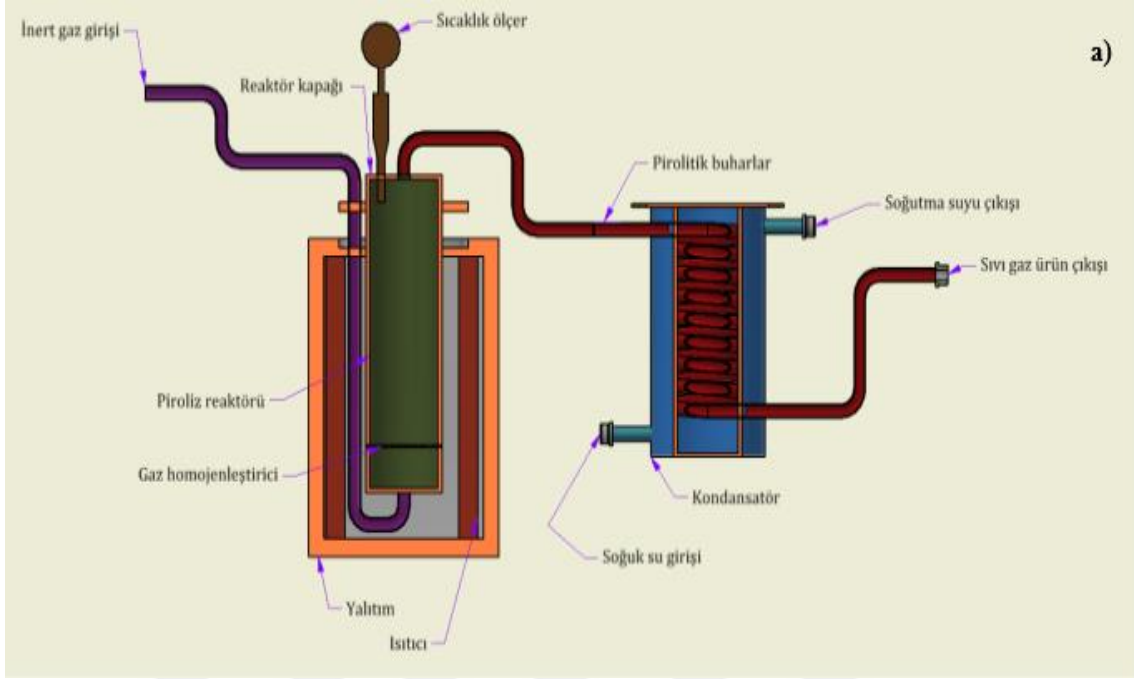
3.2 Deney D zeneg 

Deneysel alışmalar Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan sabit yataklı piroliz cihazında gerçekleştirilmiştir. Sabit yataklı piroliz cihazı Resim 3.1’de gösterilmiştir.

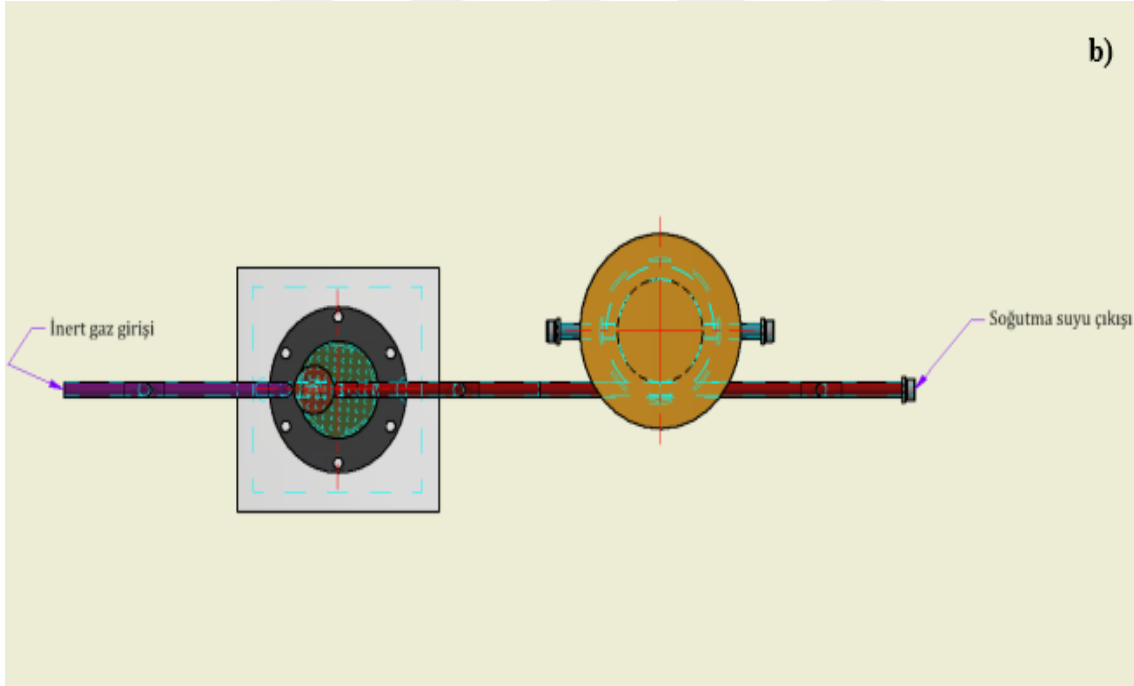


Resim 3.1 Deneyde kullanılan piroliz cihazı.

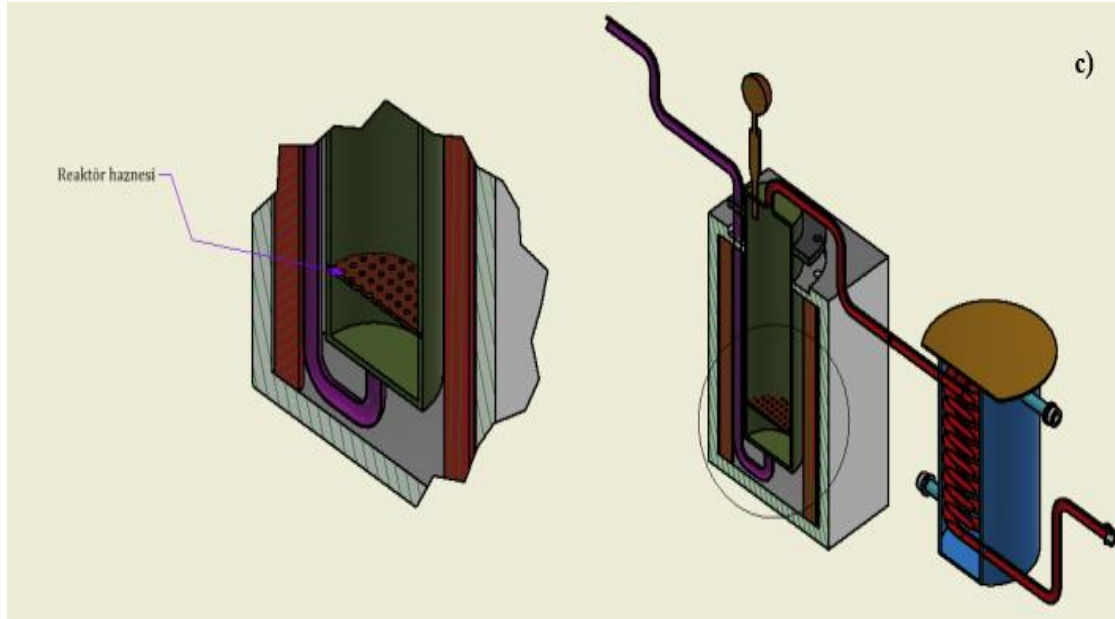
Piroliz cihazı paslanmaz çelikten yapılmış olan reaktör haznesine sahip olup gerekli durumlarda sistemden çıkartılarak temizlenebilmektedir. Ayrıca sistemde debisi ve basıncı ayarlanabilir olan azot gazı girişi bulunmaktadır. Piroliz reaktöründe; reaktör kapağı, inert gaz girişi, reaktör kısmı, yalıtım, ısıtıcı, soğuk su girişi, soğutma suyu çıkışı, pirolitik buharlar, sıvı, gaz ürün çıkışı ve kondansatör kısımları bulunmaktadır. şekil 3.1, şekil 3.2 ve şekil 3.3’de deneysel çalışmalarda kullanılan piroliz reaktörünün farklı açılardan şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün iç kısmının şematik görünüşü.



Şekil 3.2 Piroliz reaktörünün üst kısmının şematik görünüşü.



Şekil 3.3 Piroliz reaktörünün dikey kesitin görünüşü.

Tez çalışmasında piroliz işlemi için kullanılan pirinç kabuğu Edirne Erdoğanlar Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Keçiboynuzu küspesi Antalya Konserve Pekmez Gıda Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi aracılığı ile temin edilmiştir. Keçiboynuzu küspesi pekmez üretiminden kalan posa olduğu için nem içeriği oldukça yüksektir. Biyokütlede nemin yüksek olması istenilen piroliz sıcaklığına ulaşılmasını geciktirmekte ve piroliz süresini de uzatmaktadır. Bu nedenle keçiboynuzu küspesi piroliz işleminden önce oda koşullarında ince bir tabaka halinde serilerek bir hafta kurutulmuştur.

Tez çalışmasında ilk olarak; piroliz yöntemi ile keçiyoynuzu küspesi ve pirinç kabuğu belli oranlarda karıştırılarak biyoyağ elde edilmiştir. Piroliz işlemi sırasında kullanılan biyokütle kaynaklarının oranları, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, bekleme zamanı, gaz akış hızı, parametrelerinin elde edilen biyoyağ verimine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen biyoyağ, n-bütanol ve dizel ile belirli oranlarda karıştırılarak homojen bir karışım oluşturma oranları tespit edilmiştir.

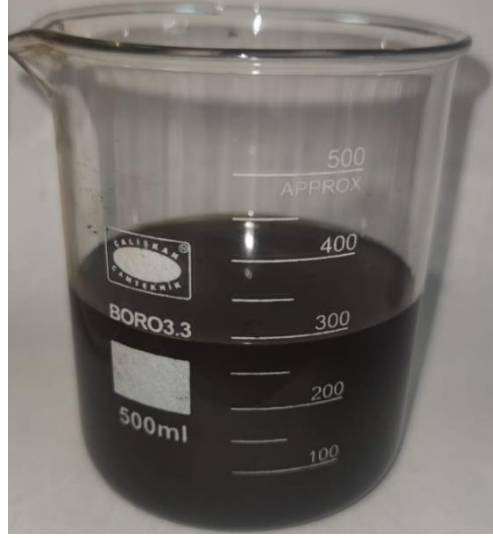
3.3 Keçiboynuzu Küspesi ve Pirinç Kabuğundan Biyoyağ Eldesi

Termokimyasal evrim yöntemlerinden biri olan piroliz yöntemi ile keçiboynuzu küspesi ve pirinç kabuklarının birlikte pirolizi ile biyoyağ elde edilmiştir.

Deneysel çalışmaların başlangıcında biyokütle kaynakları olarak kullanılan keçiboynuzu küspesi ve pirinç kabuğu Zara model mekanik rondo kullanılarak parça boyutları ayrı ayrı kltlmştir. Boyutu küçültülen biyokütle kaynakları 1.6 mm - 0.070 mm'lik elekten geçirilip kalan kısım piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Nemi, %10-15 arasında olan biyokütle kaynaklarına sabit yataklı reaktörde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılarak birlikte piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemi için kullanılan azot gazı reaktörün alt kısmından sisteme beslenmiştir. Azot gazının besleme debisi 1L/dk olarak ayarlanmıştır. Piroliz işleminde açığa çıkan gazlar azot gazı ile sürüklenerek reaktör çıkışında yer alan soğutucuda yoğunlaştırıldıktan sonra toplama kabına alınmıştır. Piroliz işlemi sırasında kullanılan biyokütle kaynaklarının oranları, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, bekleme zamanı, gazın akış hızı parametrelerinin elde edilen biyoyağ verimine etkisi araştırılmıştır.

Birlikte piroliz sonucu reaktörün yoğuşturucu kısmında kalan biyoyağlar diklormetan ile çözülerek toplama kabına alınmıştır. Bir sonraki aşamada diklormetan + biyoyağ karışımı ayırma hunisi yardımı ile biyokütle kaynağının kendi bünyesinde bulunan su fazından ayrılarak szlmştir.

Organik fazda bulunan diklormetan ise döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve elde edilen biyoyağın verimi hesaplanmıştır. Resim 3.2'de birlikte piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın görseli verilmiştir.



Resim 3.2 Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte pirolizi sonucu elde edilen biyoyağ.

Döner buharlaştırıcı ile diklormetan çözücüsünün karışımından uzaklaştırılması işlemi tüm deneyler için 50°C sıcaklık ve 160 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. İşleme diklormetan tamamen uzaklaştırılincaya kadar devam edilmiştir. İşlem sonucunda elde edilen diklormetan destilasyon ile saflaştırılarak bir sonraki piroliz aşamasında kullanılmıştır. Sabit yataklı reaktörde kalan çar soğutulduktan sonra tartılarak verimi hesaplanmıştır. Resim 3.3’de kullanılan biyokütle kaynakları Resim 3.4’de birlikte piroliz işlemi sonucunda elde edilen çar ürününün görseli verilmiştir. Sistemde meydana gelen gazın verimi ise toplam kütle denkliği yardımı ile hesaplanmıştır.



Resim 3.3 Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte piroliz işlemi öncesi görseli.



Resim 3.4 Birlikte piroliz işlemi sonucunda elde edilen çar ürününün görseli.

3.4 Biyokütle Kaynağının Termogravimetrik Analizi

%75PK ve %25K termal davranışını inceleyebilmek için termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiştir. Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz işlemi 10°C/dk ısıtma hızı ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.5 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağın organik bileşenlerinin belirlenmesi için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında GC-MS analizi uygulanmıştır. Analizler Shimadzu GC-MS-QP2020 cihazında ve Çizelge 3.3’de verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.3 GC-MS analiz koşulları.

Kolon	DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm) (uzunluk x çap x kalınlık)
Enjeksiyon modu	Splitless
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
Akış kontrol modu	Çizgisel hız (akış kontrol)
Kolon akışı	1.2 mL.min ⁻¹
Taşıyıcı gaz	Helyum

Çizelge 3.3 (Devam) GC-MS analiz koşulları.

Kolon	DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm) (uzunluk x çap x kalınlık)	
Enjeksiyon modu	Splitless	
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C	
Akış kontrol modu	Çizgisel hız (akış kontrol)	
Kolon akışı	1.2 mL.min ⁻¹	
Taşıyıcı gaz	Helyum	
Kolon sıcaklık koşulları		
Hız (°C min ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)
-	40	0
4	180	0
6	300	0
MS koşulları		
İyon kaynağı sıcaklığı	200°C	
Arayüz sıcaklığı	250°C	
Tarama aralığı	030-800 m/z	
Kütüphane	Wiley NIST	

3.6 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın yapısını aydınlatmak için bünyesinde bulundurduğu bileşenlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde FT-IR analizi uygulanmıştır. FT-IR analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Bruker Tensor 27 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz işlemi sırasında spektroskopik saflıkta kuru potasyum bromür (KBr) kullanılarak peletler hazırlanmıştır. Peletlerin üzerine analizi yapılan biyoyağdan bir damla damlatılarak analiz işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.7 Birlikte Piroliz İşlemi ile Elde Edilen Biyoyağın Fizikokimyasal ve Özellikleri Yakıt Olarak Kullanılabilmesi

Piroliz işlemi sonucu elde edilen biyoyağın fizikokimyasal özellikleri Kocaeli’nde bulunan Standart Laboratuvarlar İşletme Anonim Şirketi’nde yapılmıştır. Biyoyağın analiz sonuçları ile dizel yakıtı ait sonuçlar kıyaslanmıştır.

Biyoyağlar dizel motorlarda doğrudan kullanılamayacağından dizel yakıt ile belirli oranlarda karıştırılarak içten yanmalı dizel motorda kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar literatürde mevcuttur (Yalçın 2021). Biyoyağın katkı olarak kullanılmasındaki amaç daha çevreci egzoz emisyonu elde etmektedir. Literatür çalışmalarında dizel yakıt ile biyoyağın homojen karışması için genellikle n-bütanol kullanıldığı tespit edilmiştir (Yalçın 2021).

Homojenlik testlerinden önce biyoyağ verimi daha fazla olan %75PK-%25K karışımına ait biyoyağların kimyasal analizleri ve elementel analizlerine ait veriler akredite laboratuvarlarda elde edilmiştir.

n-Bütanol; biyoyağ, dizel yakıt karışımına eklendiğinde söz konusu karışımı homojenleştirme özelliğine sahiptir. Çalışmada kullanılan dizel yakıt ve n-bütanolün fizikokimyasal özellikleri Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Dizel, n-bütanol bileşimi ve yakıt özellikleri (Yalçın 2021).

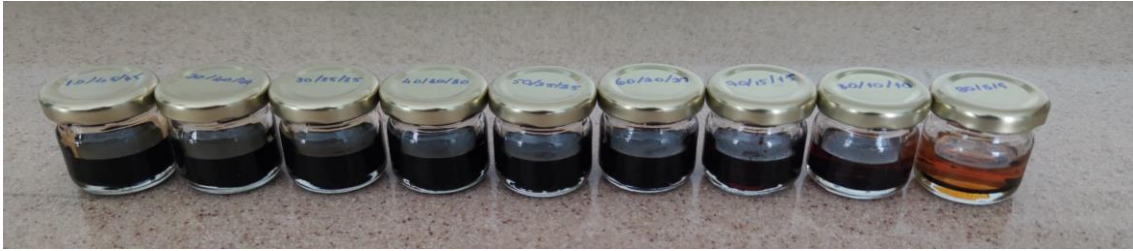
Özellikler mm ²	Dizel	n-Bütanol
Kinematik viskozite (mm ²) (40°C)	2.7	2.2
LHV(MJ/kg)	42.9	33.1
Su içeriği (kütlece%)	0	0
C (kütlece %)	86.1	64.8
H (kütlece %)	13.9	13.6
O (kütlece %)	0	21.6
Yoğunluk (kg/m ³)	822	810

Çizelge 3.4 (Devam) Dizel, n-bütanol bileşimi ve yakıt özellikleri (Yalçın 2021).

pH	5.5-8	7
Setan sayısı	52	15.9
Parlama noktası (°C)	55	35

Homojenlik deneyleri 40 mL’lik ağzı kapaklı cam kavanozlarda gerçekleştirilmiştir. Ağzı kapaklı kavanozlara oda koşullarında ilk olarak dizel yakıt, daha sonra n-bütanol ve son olarak da pirolitik yağ Çizelge 3.5’de verilen miktarlarda konulmuştur.

Hazırlanan karışımların kapakları kapatılarak hafifçe çalkalanmış ve oda koşullarında 48 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışımların homojenlikleri kontrol edilmiştir (Yalçın 2021). Resim 3.5’de homojen ve heterojen karışımlara ait resimler verilmiştir.



Resim 3.5 Homojen ve heterojen karışımlara ait görsel.

Çizelge 3.5 Dizel/n-bütanol/ biyoyağın karışım oranları.

Deney numarası	Dizel (Kütlece %)	Pirolitik yağ (Kütlece %)	n-Bütanol (Kütlece%)
1	5	90	5
2	5	85	10
3	5	80	15
4	5	75	20
5	5	70	25
6	5	65	30
7	5	60	35
8	5	55	40
9	5	50	45
10	5	45	50

Çizelge 3.5 (Devam) Homojen ve heterojen karışımlara ait görsel.

11	5	40	55
12	5	35	60
13	5	30	65
14	5	25	70
15	5	20	75
16	5	15	80
17	5	10	85
18	5	5	90

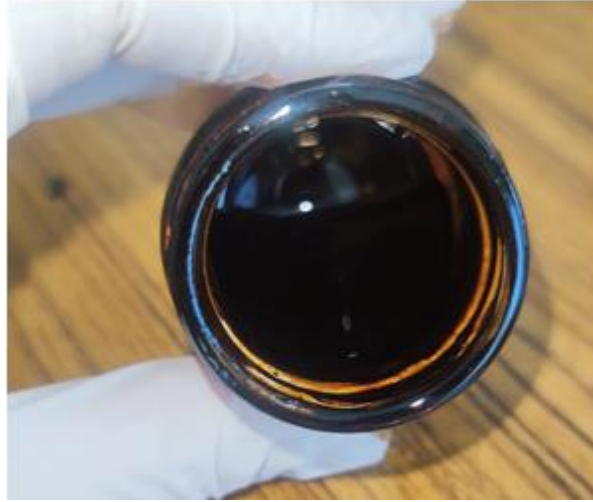
Karışımın homojen olup olmadığına karar verirken kavanozlar yaklaşık 45° açı ile eğilerek alt kısımda çökme olup olmadığı kontrol edilmiş ayrıca cam kavanoza yapışma durumu da tespit edilmiştir (Resim 3.7). Çökmenin ve çeperlere yapışmanın olduğu karışımlar heterojen olarak kabul edilmiştir.

Resim 3.6’da tamamen homojen (D10/P45/B45) ve faz ayrımının tamamen gerçekleştiği heterojen (D90/P5/B5) karışımlara ait görseller verilmiştir.



Resim 3.6 Homojen ve heterojen karışımlar.

Homojenlik deneylerinin daha ayrıntılı olarak incelenmesi için Çizelge 3.6’de verilen karışım oranlarına göre çalışılmıştır.



Resim 3.7 Heterojen yakıt karışımının görüntüsü.

Çizelge 3.6’da dizel, biyoyağ, n-bütanol kütlece karışım oranları verilmiş olup, toplam 88 adet karışım hazırlanmış ve homojen veya heterojenlik durumları tespit edilmiştir. Homojen veya heterojenlik durumları üçlü faz diyagramına aktarılmıştır.

Çizelge 3.6 Karışım oluşturma deney planı (D: dizel, P: biyoyağ B: n-bütanol).

Deney Numarası	Karışımlar (Kütlece %)	Deney Numarası	Karışımlar (Kütlece %)	Deney Numarası	Karışımlar (Kütlece %)
19	D80/P10/B10	43	D45/P5/B50	67	D25/P25/B50
20	D80/P5/B15	44	D40/P30/B30	68	D25/P20/B55
21	D70/P15/B15	45	D40/P25/B35	69	D25/P15/B60
22	D70/P10/B20	46	D40/P20/B40	70	D25/P10/B65
23	D70/P5/B25	47	D40/P15/B45	71	D25/P5/B70
24	D60/P20/B20	48	D40/P10/B50	72	D20/P40/B40
25	D60/P15/B25	49	D40/P5/B55	73	D20/P45/B35
26	D60/P10/B30	50	D35/P35/B30	74	D20/P50/B30
27	D60/P5/B35	51	D35/P30/B35	75	D20/P55/B25
28	D55/P25/B20	52	D35/P25/B40	76	D20/P60/B20
29	D55/P20/B25	53	D35/P20/B45	77	D20/P65/B15
30	D55/P15/B30	54	D35/P15/B50	78	D20/P70/B10
31	D55/P10/B35	55	D35/P10/B55	79	D20/P75/B5
32	D55/P5/B40	56	D35/P5/B60	80	D10/P45/B45
33	D50/P25/B25	57	D30/P35/B35	81	D10/P50/B40

Çizelge 3.6 (Devam) Karışım oluşturma deney planı (D: dizel, P: biyoyağ B: n-bütanol).

34	D50/P20/B30	58	D30/P40/B30	82	D10/P55/B45
35	D50/P15/B35	59	D30/P45/B25	83	D10/P60/B30
36	D50/P10/B40	60	D30/P50/B20	84	D10/P65/B25
37	D50/P5/B45	61	D30/P55/B15	85	D10/P70/B20
38	D45/P30/B25	62	D30/P60/B10	86	D10/P75/B15
39	D45/P25/B30	63	D30/P65/B5	87	D10/P80/B10
40	D45/P20/B35	64	D25/P40/B35	88	D10/P85/B5
41	D45/P15/B40	65	D25/P35/B40		
42	D45/P10/B45	66	D25/P30/B45		

Çalışmanın bir sonraki basamağında; homojen olarak belirlenen numunelerin dizel motorunda yakıt olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla dizel yakıtın fizikokimyasal özellikleri ile homojen yakıt karışımlarının fizikokimyasal özelliğinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla pirolitik yağ için kinematik viskozite, alt ısı değer, su içeriği, karbon içeriği, hidrojen içeriği, oksijen içeriği, yoğunluk ve pH analizleri ulusal akredite laboratuvarında yaptırılmıştır. Homojen olarak belirlenen karışımların Eşitlik 3.1 kullanılarak kinematik viskoziteleri hesaplanmıştır (Honnery vd. 2008, Lee ve Kim 2015).

$$\text{Kinematik viskozite } (v) = \frac{(Pv \times \%P) + (Dv \times \%D) + (Bv \times \%B)}{100} \quad (3.1)$$

Pv : Biyoyağ kinematik viskozitesi (mm^2/s)

$\%P$: Kütlece % biyoyağ

Dv : Dizel kinematik viskozitesi (mm^2/s)

$\%D$: Kütlece % dizel

Bv : n-bütanol kinematik viskozitesi (mm^2/s)

$\%B$: Kütlece % n-bütanol

Yukarıda kinematik viskozitenin hesaplaması için uygulanan oransal yöntem örneği ile yoğunluk (d), alt ısı değeri (LHV), su içerik miktarı (su), karbon içerik miktarı (C), hidrojen içerik miktarı (H) ve oksijen içerik miktarı (O) gibi fizikokimyasal özelliklerin

de elde edilebilmesine yönelik hesaplamalar yapılarak hazırlamış olduğumuz bütün karışımlara ait değerler belirlenmiştir.



4. BULGULAR

4.1 Birlikte Piroliz İşlemi Sonucu Ürün Verimi

Birlikte piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürünlere ait veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen çarın ve biyoyağın miktarı tartımları alınarak tespit edilmiştir. Gaz ürünün miktarı ise kütle denklighinden bulunmuştur. Çizelge 4.1’de farklı biyokütle oranları kullanılarak gerçekleştirilen birlikte piroliz işlemleri sonucu elde edilen kütlece yüzde ürün verimleri belirtilmiştir.

Çizelge 4.1 Kütlece yüzde verim.

Piroliz Ürünleri	%50 PK- %50 K	%75 PK- %25 K
Çar	39.4	43.6
Biyoyağ	21.6	26.8
Gaz	28.1	19.3
Su	10.9	10.3

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi biyokütle karışımında pirinç miktarı %50’den % 75’e çıkartıldığında biyoyağ veriminde artma tespit edilmiştir. Çar veriminde de benzer şekilde artma kaydedilmiştir. Pirinç kabuğunda inorganik madde içeriği yüksek olduğundan karışımdaki pirinç oranı arttıkça çar oranında artış olması beklenen bir sonuçtur (Hopa vd. 2019). %75PK-%25K biyokütle karışımının gaz veriminin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Her iki biyokütle karışımından elde edilen piroliz ürünlerinde su oranlarının oldukça yakın olduğu tespit edilmiştir.

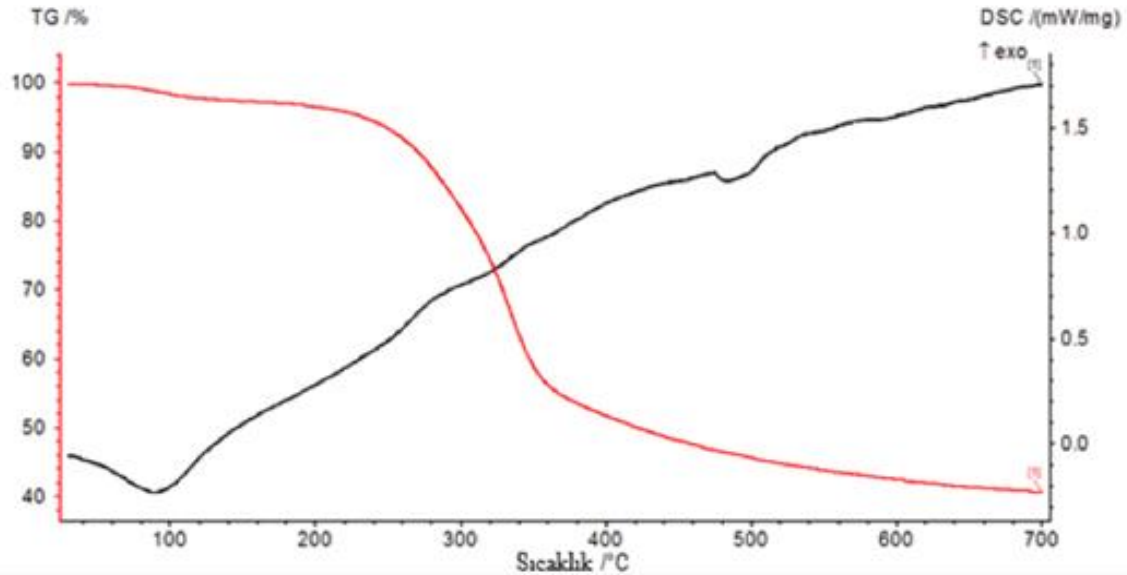
4.2 Biyokütle Kaynağının Termogravimetrik Analizi

%75PK-%25K ve %50PK-%50K’den oluşan biyokütle karışımlarının ısı davranışlarını belirlemek için 10°C/dk ısıtma hızı ve argon atmosferinde Termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir.

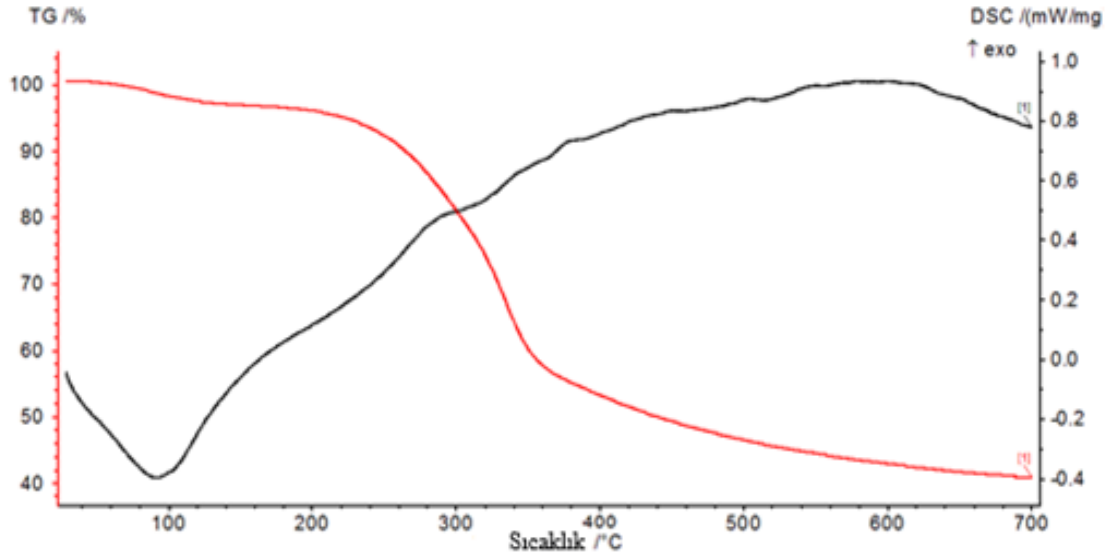
%75PK-%25K, %50PK-%50K içeren biyokütle kaynaklarının TG-DSC eğrilerinin oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir. Kütlece %75PK-%25K içeren biyokütle kaynağının TG-DSC termogramı Şekil 4.1’de kütlece %50PK-%50K içeren biyokütle kaynağının TG-DSC termogramı ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2 incelendiğinde selüloz ve lignin içeren biyokütle kaynaklarına özgü tipik termal bozunma eğrileri gözlenmiştir (İsa vd. 2011). Her iki termogramda da 230°C’ ye kadar olan kütle kaybı nem ve uçucu maddelerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 230°C’ye kadar olan kütle kaybının yaklaşık %5 civarında olduğu tespit edilmiştir.

Her iki şekilde de (Şekil 4.1 ve 4.2) 365°C civarında daha hızlı kütle kaybının olduğu görülmektedir. 230-365°C sıcaklık aralığı selülozun depolimerizasyonu reaksiyonu sonucu bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir. 365 °C’de yaklaşık %44’lük kütle kaybı görülmektedir. Maksimum kütle kaybı hızı 320-345°C aralığında kaydedilmiştir.

75PK-%25K , %50PK-%50K karışımının bozunma sıcaklığı 230°C’de başlayarak ısıtma süresinin sonuna kadar devam etmektedir. Bu alana piroliz bölgesi denilmektedir. Piroliz bölgesinde yaklaşık %58’lik kütle kaybı elde edilmiştir.



Şekil 4.1 %75PK- %25K biyokütle karışımının TG ve DSC eğrileri.



Şekil 4.2 %50 PK- %50 K biyokütle karışımının TG ve DSC eğrileri.

4.3 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)

%75PK-%25K biyokütle karışımı ve %50PK-%50K biyokütle karışımından elde edilen biyoyağın kimyasal bilemişi GC-MS analizi ile belirlenmiştir. %75PK-%25K karışımından elde edilen biyoyağ numunesinden toplamda 133 bileşik, %50PK-%50K biyoyağ numunesinin GC-MS analizinden ise 130 bileşik tespit edilmiştir. Tespit edilen bileşiklerden %0.01'den yüksek bağlı konsantrasyona ve %80'den yüksek doğruluk oranına sahip olan bileşenler Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 %50 PK -%50K karışımının birlikte pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MK
1	1,4-Dioksin, 2,3-dihidro-	3.344	0.07	C ₄ H ₆ O ₂	86
2	1-Hidroksi-2-bütanon	3.417	1.10	C ₄ H ₈ O ₂	88
3	Benzen, metil-	3.695	0.24	C ₇ H ₈	92
4	Siklopentanon	3.820	1.02	C ₅ H ₈ O	84
5	Propanoik asit, 2-metil-	4.030	1.56	C ₄ H ₈ O ₂	88
6	2-Metil tetrahidrofuran 3- on	4.145	0.11	C ₅ H ₈ O ₂	100
7	Butanoik asit	4.440	0.47	C ₄ H ₈ O ₂	88

Çizelge 4.2 (Devam) %50 PK -%50K karışımının birlikte pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

8	2-Siklopentanon-1-on	4.560	1.56	C ₅ H ₆ O	82
9	2-Furankarboksialdehit	4.660	1.84	C ₅ H ₄ O ₂	96
10	Siklopentanon, 2-metil-	4.935	0.15	C ₆ H ₁₀ O	98
11	Metilsiklopentanon	5.055	0.10	C ₆ H ₁₀ O	98
12	3-Hekzanon, 2-metil-	5.300	0.19	C ₇ H ₁₄ O	114
13	Sikloheksan, 1, 2-diasetoksi	5.415	4.38	C ₁₀ H ₁₆ O ₄	186
14	Benzen, 1,2-dimetil-	5.715	0.28	C ₈ H ₁₀	106
15	2(3H)-Furanon,dihidra-	6.015	0.91	C ₄ H ₆ O ₂	86
16	2(5H)-Furanon	6.060	1.04	C ₄ H ₄ O ₂	84
17	2-Siklopenten-1-on,2-metil	6.405	0.75	C ₆ H ₈ O	96
18	Etanon, 1-(2-furanil)-	6.590	0.94	C ₆ H ₆ O ₂	110
19	2, 5-Hezanedion	6.820	0.14	C ₆ H ₁₀ O ₂	114
20	2(3H)-Furanon, 5-metil-	6.910	0.36	C ₅ H ₆ O ₂	98
21	2-Sikloheksen-1-on	6.960	0.14	C ₆ H ₈ O	96
22	2-Siklopenten-1-on, 3, 4-dimetil-	7.375	0.18	C ₇ H ₁₀ O	110
23	2-Silopenten-1-on, 3-metil-	7.815	0.73	C ₆ H ₈ O	96
24	2-Furankarboksialdehit, 5-metil-	7.885	2.15	C ₆ H ₆ O ₂	110
25	2-Bütanon, 1-(asetiloksi)-	7.950	0.75	C ₆ H ₁₀ O ₃	130
26	Metil-2-furoat	8.345	0.21	C ₆ H ₆ O ₃	126
27	Pentanoik asit, 4-okso-metil ester	8.515	0.11	C ₆ H ₁₀ O ₃	130
28	2-Furanon, 2, 5-dihidro-3, 5-dimetil	8.680	0.81	C ₆ H ₈ O ₂	112
29	Fenol	8.855	6.61	C ₆ H ₆ O	94
30	2-Furanmetanol,asetat	8.920	1.13	C ₇ H ₈ O ₃	140
31	Benzofuran	9.055	0.17	C ₈ H ₆ O	118
32	2-Furanmetanol,tetrahidro	9.165	0.59	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
33	4-Hepten-3-ol, 4-metil-	9.445	0.20	C ₈ H ₁₆ O	128
34	Sikloheksanon3, 3, 5-trimetil	9.540	0.25	C ₉ H ₁₆ O	140
35	2-Siklopenten-1-one, 2-hidroksi-3-metil-	9.670	2.83	C ₆ H ₈ O ₂	112
36	Benzen,1-metoksi-4-metil-	9.740	0.43	C ₈ H ₁₀ O	112
37	2-Siklopenten-1-on, 2, 3-dimetil	9.935	0.87	C ₇ H ₁₀ O	110

Çizelge 4.2 (Devam) %50 PK -%50K karışımının birlikte pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

38	İnden	10.355	0.22	C ₉ H ₈	152
39	2-Hekzen, 5, 5-dimetil-	10.495	0.15	C ₈ H ₁₆	112
40	3, 5-Dimetil siklopentenolan	10.580	0.24	C ₇ H ₁₀ O ₂	126
41	Sikloheksanon, 3-metil-	10.630	0.22	C ₇ H ₁₂ O	112
42	Fenol, 2-metil-	10.755	2.73	C ₇ H ₈ O	108
43	3, 4-Dimetil Siklopentanolan	11.015	0.14	C ₇ H ₁₀ O ₂	126
44	2-Pentanon, 5-(asetiloksi)-	11.205	0.11	C ₇ H ₁₂ O ₃	144
45	p-Kresol	11.305	5.52	C ₇ H ₈ O	108
46	Fenol, 2-metoksi-	11.430	6.31	C ₇ H ₈ O ₂	124
47	Maltol	11.890	0.25	C ₆ H ₆ O ₃	126
48	Benzofuran, 2-metil-	11.945	0.14	C ₉ H ₈ O	132
49	Fenol, 2, 6-dimetil-	11.990	0.42	C ₈ H ₁₀ O	122
50	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi	12.170	0.88	C ₇ H ₁₀ O ₂	126
51	4H-Piran-4-on, 2, 3-dihidro-3, 5-dihidroksi-6-metil-	12.845	0.43	C ₆ H ₈ O ₄	144
52	Fenol, 2-etil-	12.955	0.40	C ₈ H ₁₀ O	122
53	Fenol, 2, 4-dimetil-	13.195	1.25	C ₈ H ₁₀ O	122
54	Fenol, 2, 6-dimetil-	13.255	0.60	C ₈ H ₁₀ O	122
55	Fenol, 4-etil-	13.675	4.14	C ₈ H ₁₀ O	122
56	Fenol, 3, 5-dimetil-	13.750	1.10	C ₈ H ₁₀ O	122
54	2-Metoksi-5-metilfenol	13.855	0.64	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
58	Naftalin	13.960	0.72	C ₁₀ H ₈	128
59	2-Metoksi-4-metilfenol	14.215	4.35	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
60	Fenol, 3, 4-dimetil-	14.335	0.57	C ₈ H ₁₀ O	122
61	1, 2-Benzendiol	14.545	3.85	C ₆ H ₆ O ₂	110
62	Benzofuran, 2, 3-dihidroksi-	14.930	1.89	C ₈ H ₈ O	120
63	Fenol, 2-etil-4-metil-	15.230	0.27	C ₉ H ₁₂ O	136
64	2, 3-Dimetoksitoluen	15.315	0.27	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
65	Fenol, 2-etil-4-metil-	15.465	0.70	C ₉ H ₁₂ O	136
66	1, 2-Benzendiol, 3-metoksi	15.820	0.73	C ₇ H ₈ O ₃	140
67	Benzenmetanol, 3-hidroksi-	16.015	1.44	C ₇ H ₈ O ₂	124

Çizelge 4.2 (Devam) %50 PK -%50K karışımının birlikte pirolizi ile elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

68	Etanon, 1-(2, 5-dihidroksifenil)-	16.135	0.20	C ₈ H ₈ O ₃	152
69	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	16.400	3.45	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
70	2-Metoksi-4-vinilfenol	17.150	1.37	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
71	Fenol, 2, 6-dimetoksi-	17.835	1.59	C ₈ H ₁₀ O ₃	154
72	3-Allil-6-metoksifenol	18.235	0.58	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
73	Fenol, 2-metoksi-4-propil	18.530	0.54	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166
74	4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit	18.780	0.26	C ₈ H ₈ O ₃	152
75	1, 3-Benzendiol, 4-etil-	18.935	0.52	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
76	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil), (E)-	19.380	0.46	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
77	1, 2, 3-Trimetoksibenzen	20.100	0.58	C ₉ H ₁₂ O ₃	168
78	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)(E)-	20.295	1.83	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
79	2-Propanon,1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	21.730	1.46	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180
80	5-Tert-Bütilpirogallol	21.860	0.48	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182
81	Hezadekan	22.145	0.10	C ₁₆ H ₃₄	226
82	9H-Fluoren	23.095	0.14	C ₁₃ H ₁₀	166
83	1-Hekzadekanol, 3, 7, 11, 15-tetrametil-	26.770	0.17	C ₂₀ H ₄₂ O	298
84	Antrasen	26.850	0.11	C ₁₄ H ₁₀	178
85	Hekzadekanoik asit, metil ester	29.955	0.26	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270
86	l-(+)-Askorbik asit 2, 6-diheksadekanoat	30.530	0.57	C ₃₈ H ₆₈ O ₈	652
87	9-Oktadekenik asit	33.370	0.96	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282
88	Dotrikanton	34.675	0.1	C ₃₂ H ₆₆	450
89	Dihidrasitilben	35.690	0.17	C ₁₆ H ₁₈ O ₄	274
90	Bis(2-etilhekzil) fitalat	39.025	0.30	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390
91	Tetrapentakosan	46.275	0.20	C ₅₄ H ₁₀	758

Çizelge 4.3 %75PK-%25K karışım sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alınma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MK
1	1-Hidroksi-2-bütanon	3.460	0.39	C ₄ H ₈ O ₂	88
2	Benzen, metil-	3.700	0.17	C ₇ H ₈	92
3	Propanoik asit, 2-metil-	3.783	0.30	C ₄ H ₈ O ₂	88
4	Siklopentanon	3.835	0.29	C ₅ H ₈ O	84
5	Bütanoik asit	4.302	0.18	C ₄ H ₈ O ₂	88
6	2-Siklopenten-1-on	4.600	0.56	C ₅ H ₆ O	82
7	Siklopentanon-2-metil	4.946	0.10	C ₆ H ₁₀ O	98
8	Bütanoik asit, 3-metil-	5.577	0.33	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
9	Benzen, etil-	5.722	0.13	C ₈ H ₁₀	106
10	Benzen, 1, 2-dimetil-	5.935	0.20	C ₈ H ₁₀	106
11	2(3H)-Furanon, dihidra-	6.026	0.52	C ₄ H ₆ O ₂	86
12	2-Siklopenten-1-on, 3-metil	6.423	0.64	C ₆ H ₈ O	96
13	Etanon, 1-(2-furanil)-	6.612	0.51	C ₆ H ₆ O ₂	110
14	2-Siklopenten-1-on	6.997	0.12	C ₆ H ₈ O	96
15	2-Siklopenten-1-on, 2, 3-dimetil-	7.384	0.15	C ₇ H ₁₀ O	110
16	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	7.837	0.55	C ₆ H ₈ O	96
17	4 - (Hidroksimetil) - tetrahydro - piran - 3-on	7.878	0.68	C ₆ H ₁₀ O ₃	130
18	5-Bütil-3-enil-4-metilfuran-2(5H)-on	7.930	0.16	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
19	2-Bütanon, 1-(asetiloksi)-	7.970	0.62	C ₆ H ₁₀ O ₃	130
20	2-Furanon, 2, 5-dihidro-3, 5-dimetil	8.703	0.24	C ₆ H ₈ O ₂	112
21	2-Siklopenten-1-on, 3, 4-dimetil-	8.732	0.28	C ₇ H ₁₀ O	110
22	Fenol	8.844	7.87	C ₆ H ₆ O	94
23	2-Furanmetanol, tetrahydro-	9.162	0.87	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
24	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	9.641	1.87	C ₆ H ₈ O ₂	112
25	Benzen, 1-metoksi-4-metil-	9.744	0.26	C ₈ H ₁₀ O	122
26	2-Siklopente-1-on, 2, 3-dimetil-	9.936	0.89	C ₇ H ₁₀ O	110
27	1H-Inden, 1-kloro-2 3-dihidro-	10.356	0.16	C ₉ H ₉ Cl	152
28	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-	10.570	0.32	C ₇ H ₁₀ O ₂	126

Çizelge 4.3(Devam) %75PK-%25K karışım sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

29	3,4-Dimetil-2-bütenoik asit lakton	gama	10.637	0.23	C ₆ H ₈ O ₂	112
30	Fenol, 2-metil-		10.745	3.12	C ₇ H ₈ O	108
31	3-Etilsiklopent-2-en-1-on		10.846	0.43	C ₇ H ₁₀ O	110
32	p-Kresol		11.301	6.31	C ₇ H ₈ O	108
33	Fenol, 2-metoksi-		11.417	6.25	C ₇ H ₈ O ₂	124
34	Metilpiridin-N-oksit		11.754	0.22	C ₆ H ₈ N ₂ O	124
35	Fenol, 2, 6-dimetil-		11.988	0.67	C ₈ H ₁₀ O	122
36	Benzofuran, 2-metil-		12.095	0.21	C ₉ H ₈ O	132
37	2-Siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-		12.158	0.90	C ₇ H ₁₀ O ₂	126
38	Siklohekzenon, 3-etenil-		12.483	0.34	C ₈ H ₁₂ O	124
39	Fenol, 2-etil-		12.956	0.52	C ₈ H ₁₀ O	122
40	Fenol, 2, 4-dimetil-		13.196	1.48	C ₈ H ₁₀ O	122
41	Fenol, 2, 5-dimetil-		13.252	0,82	C ₈ H ₁₀ O	122
42	Fenol, 3-etil-		13.669	3.87	C ₈ H ₁₀ O	122
43	Fenol, 3, 5-dimetil-		13.747	1.32	C ₈ H ₁₀ O	122
44	2-Metoksi-5-metilfenol		13.855	0.32	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
45	Naftalin		13.960	0.93	C ₁₀ H ₈	128
46	2-Metoksi-5-metilfenol		14.022	0.35	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
47	2-Metoksi-4-metilfenol		14.206	3.38	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
48	Fenol, 3, 4-dimetil-		14.333	0.49	C ₈ H ₁₀ O	122
49	Katekol		14.551	2.73	C ₆ H ₆ O ₂	110
50	2-Vinil-2, 3-dihidrabenzofuran		14.724	0.33	C ₁₀ H ₁₀ O	146
51	Benzenpropannitril		14.801	0.23	C ₉ H ₉ N	131
52	Benzofuran, 2, 3dihidra-		14.931	2.40	C ₈ H ₈ O	120
53	2, 3-Dimetoksitoluen		15.310	0.38	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
54	Benzen, 1-etil-4-metoksi-		15.464	0.62	C ₉ H ₁₂ O	136
55	1,2-Benzendiol, 3-metoksi-		15.817	0.69	C ₇ H ₈ O ₃	140
56	Ethanon, 1-(2, 5-dihidroksifenil)-		16.132	0.37	C ₈ H ₈ O ₃	152
57	Fenol, 3, 4, 5-trimetil-		16.185	0.25	C ₉ H ₁₂ O	136
58	2, 3, 5-Trimetilfenol		16.301	0.24	C ₉ H ₁₂ O	136

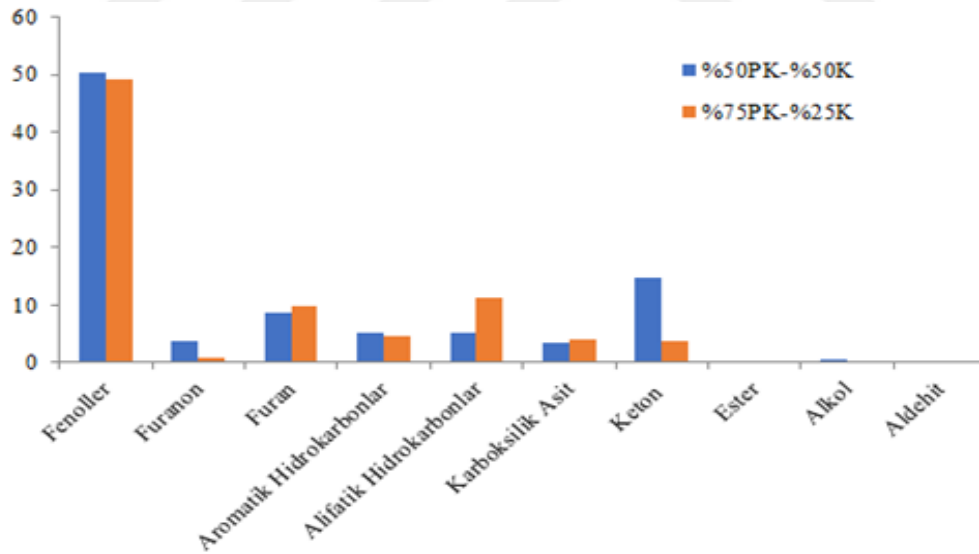
Çizelge 4.3(Devam) %75PK-%25K karışım sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

59	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	16.394	3.30	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
60	2-Metoksi-4-vinilfenol	17.145	1.94	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
61	Fenol, 2, 6-dimetoksi-	17.825	2.09	C ₈ H ₁₀ O ₃	154
62	Fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)-	18.232	0.79	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
63	Fenol, 2-metoksi-4-propil-	18.529	0.49	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166
64	1H-Indol, 3-metil	18.640	0.18	C ₉ H ₉ N	131
65	Benzaldehit,4-hidroksi-3-metoksi-	18.781	0.13	C ₈ H ₈ O ₃	131
66	1, 3-Benzendiol, 4-etil-	18.950	0.40	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
67	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil) (E)-	19.382	0.42	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	64
68	1, 2, 3Trimetoksibenzen	20.095	0.87	C ₉ H ₁₂ O ₃	168
69	Öjenol	20.294	1.84	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
70	2-Propanon,1-(4-hidroksi-3- metoksifenil)-	21.722	1.06	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180
71	5-Tert-Bütilpiragallol	21.857	0.69	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182
72	Hekzadekan	22.146	0.18	C ₁₆ H ₃₄	226
73	9H-Floren	23.101	0.16	C ₁₃ H ₁₀	166
74	Fenol, 2, 6-dimetoksi-4-(2-propenil)	23.420	0.12	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194
75	2, 6-Dimetoksi-4-propil-fenol	23.628	0.19	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	196
76	Oktadekan	24.223	0.29	C ₁₈ H ₃₈	254
77	Fenol, 2, 6-dimetoksi-4- (2-propenil)-	25.337	0.63	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194
78	1-Oktadekanol	25.979	0.07	C ₁₈ H ₃₈ O	270
79	Heptadekan	26.181	0.15	C ₁₇ H ₃₆	226
80	2, 6-Dimetoksi-4-(2-oksopropil)-fenol	26.393	0.20	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210
81	1-Hekzadekanol, 3, 7, 11, 15- tetrametil-	26.773	0.22	C ₂₀ H ₄₂ O	298
82	Pentakosan	28.045	0.14	C ₂₅ H ₅₂	352
83	2-Pentadekanon, 6, 10, 14-trimetil-	28.562	0.07	C ₁₈ H ₃₆ O	268
85	Heptadekannitril	29.254	0.22	C ₁₇ H ₃₃ N	251
86	Okzasikloheptadek-8-en-2- on	29.773	0.22	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252
87	Hekzadekanoik asit metil ester	29.958	0.51	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270

Çizelge 4.3(Devam) %75PK-%25K karışım sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS sonuçları.

88	Hekzadekanoik asit	30.531	2.16	$C_{16}H_{32}O_2$	652
89	Pentakosan	31.509	0.95	$C_{25}H_{52}$	352
90	Oktadekanoik asit metil ester	32.804	0.35	$C_{19}H_{36}O_2$	296
91	Hekzakosan	33.130	0.22	$C_{26}H_{54}$	366
92	Hekzadekanamit	33.709	0.36	$C_{16}H_{33}NO$	255
93	Hekzatriokantan	36.161	0,93	$C_{36}H_{74}$	506
94	1-Heptakosanol	37.468	0.12	$C_{27}H_{56}O$	396
95	Dotriakontan	37.588	0.86	$C_{32}H_{66}$	450

%50PK-%50K biyokütle karışımı ve %75PK-%25K biyokütle karışımından birlikte piroliz işlemiyle elde edilen biyoyağların bileşimindeki farklılıkları tespit etmek için fenoller, furanonlar, furanlar, aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, karboksilik asitler, ketonlar, ester, alkol ve aldehit olmak üzere gruplara ayrılarak elde edilen grafik Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.3 %50PK-%50K ve %75PK-%25K’den elde edilen biyoyağların kimyasal bileşimi.

Çizelge 4.2, 4.3 ve Şekil 4.3’den elde edilen verilere göre iki biyoyağ numunesinin genel olarak kimyasal bileşiminin beklenildiği gibi çok benzer olduğu tespit edilmiştir. Her iki biyoyağ numunesinde de en fazla bulunan bileşik grubunun fenoller olduğu (%50.31-49.29) belirlenmiştir. Fenoller; furanlar (%8.68-9.83), ketonlar (%14.61-

3.75), alifatik hidrokarbonlar (%5.23-11.35), aromatik hidrokarbonlar (%5.25-4.51), karboksilik asitler (%3.36-4.06), furanonlar (%3.64-0.76) takip etmektedir.

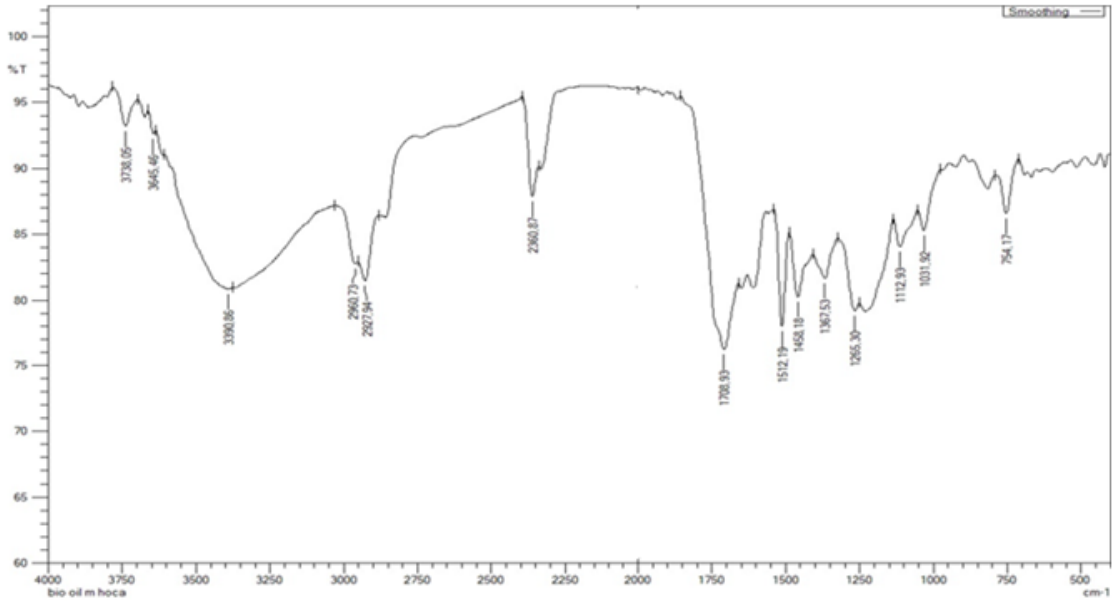
Biyoyağın verim ve bileşimine keçiboynuzu küspesi ve pirinç kabuğundan oluşan biyokütle kaynağının farklı oranlarının sinerjik etkisini gözlemlemek için yapılan çalışmada biyokütle karışımındaki pirinç kabuğu oranı arttıkça fenol oranında çok az düşme, furan ve alifatik hidrokarbonların oranında ise bir miktar yükselme meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 4.2 ve 4.3).

Pirinç kabuğu fenol içeriği yüksek olan (~%44) bir biyokütle kaynağıdır (Hopa vd. 2019, Özçatal 2021). Benzer şekilde keçiboynuzu küspesinden elde edilen biyoyağın bileşiminde de fenol içeriği (~%30) oldukça yüksek bulunmuştur (Çoban 2016, Mutlu 2022). Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte pirolizi sonucu fenol içeriğinin %37-38 civarında olması gerekirken yaklaşık %49-50 oranında bulunmuştur. Pirinç kabuğu ve keçiboynuzu küspesinin birlikte pirolizi sonucu sinerjik etki neticesinde biyoyağın özelliklerinde iyileşmeler kaydedilmesi beklenen bir durumdur. Her bir biyokütle kaynağının uçucu bileşenlerinin birlikte piroliz sırasında temas etmesi sonucunda sinerjik etkide çok önemli bir rol oynar (Su vd. 2022).

Bu pozitif etki sayesinde her iki biyokütle kaynağından birlikte piroliz ile elde edilen biyoyağın fenol içeriğinin de arttığı düşünülmektedir. Sinerjik etki sadece biyoyağ verimini arttırmakla kalmayıp aynı zamanda biyoyağın kalitesini de arttırmaktadır. Birlikte piroliz işleminde kullanılan yüksek uçucu madde içeriğine sahip olanlar biyoyağ üretiminde etkili olurken, yüksek kül içerenler ise biyoyağ veriminde negatif etki yaparak, çar üretimini arttırmırlar (Dhyani and Bhaskar 2018).

4.4 FT-IR Analizi

%75PK-%25K içeren biyokütle kaynağının pirolizi ile elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 %75PK-%25K'dan elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu.

Şekil 4.4'de $3600-3000\text{cm}^{-1}$ arasındaki geniş bant O-H grubuna ait olup biyoyağın bileşiminde alkol, fenol veya karboksilik asit olduğunu göstermektedir.

$2960, 2927\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler biyoyağın yapısında alifatik, C-H gerilme piklerine aittir. 1708 'de görülen pik C=O grubuna ait olup biyoyağın yapısında aldehit, keton, karboksilik asit ve ester gruplarının olabileceğini ifade etmektedir. 1648 cm^{-1} 'de görülen pik ise C=C gruplarına aittir. 1460 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_2-$ eğilme titreşim pikidir. 1367 cm^{-1} 'deki pik $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim pikidir. 1265 cm^{-1} 'de görülen pik ise O-H eğilme pikine aittir.

4.5 Biyoyağ Dizel ve n-Bütanolün Homojenlik Deneyleri

Pirinç kabuğu ve keçiyoynuzu küspesinin birlikte pirolizi sonucu elde edilen biyoyağın özelliklerini ve dizel yakıt ile homojen olarak karışmasını sağlamak için n-bütanol ile belirli oranlarda karıştırılmıştır. Çizelge 4.4'da görüldüğü gibi kütlece %5, %10, %20 ve %30 dizel oranlarında homojenlik tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4 Biyoyağın dizel yakıt ve n-bütanolle homojenlik testi.

Karışım (kütlece%)	Homojenlik Durumu
D90/P5/B5	Homojen Değil
D80/P10/B10	Homojen Değil
D70/P15/B15	Homojen Değil
D60/P20/B20	Homojen Değil
D50/P25/B25	Homojen Değil
D40/P30/B30	Homojen Değil
D30/P35/B35	Homojen
D20/P40/B40	Homojen
D10/P45/B45	Homojen

Çizelge 4.4'den elde edilen sonuçlardan yararlanarak dizel oranı belirlenmiş, biyoyağ ve n-bütanol miktarı da ters orantılı olarak ayarlanarak Çizelge 4.5 oluşturulmuştur. Çizelge 4.5'de elde edilen verilerden yararlanarak Şekil 4.5'deki üçlü faz diyagramı çizilmiştir.

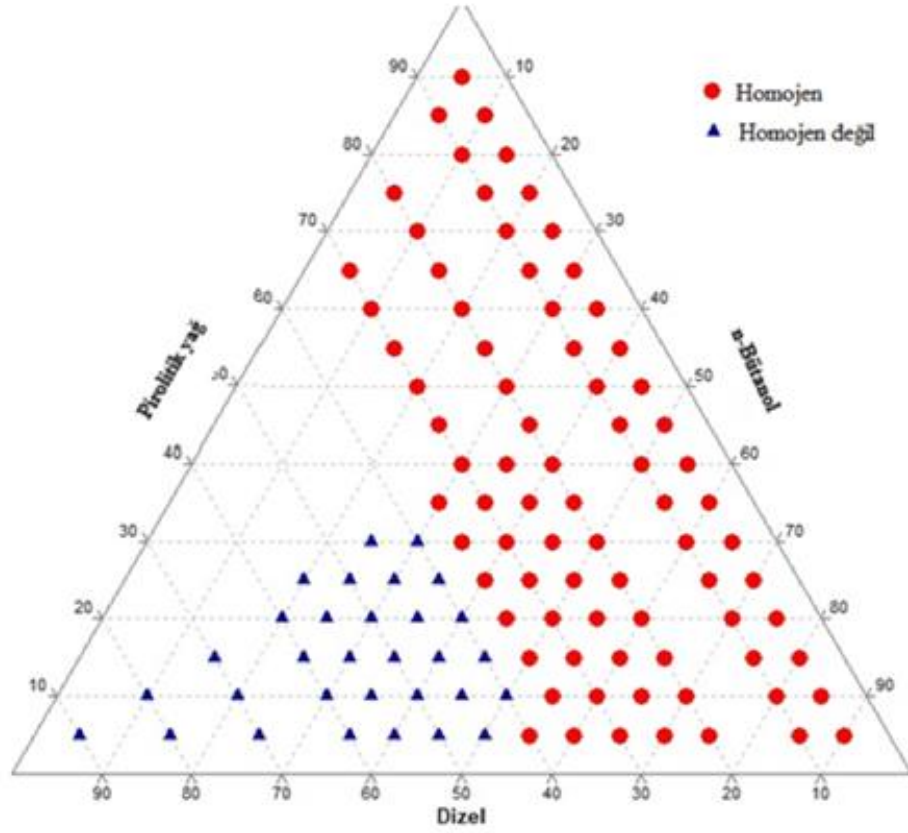
Çizelge 4.5 Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.

Karışım	Homojenlik	Karışım	Homojenlik	Karışım	Homojenlik
D80P10B10	-	D55P25B20	-	D50P25B25	-
D80P5B15	-	D55P20B25	-	D50P20B30	-
D70P15B15	-	D55P15B30	-	D50P15B35	-
D70P10B20	-	D55P10B35	-	D50P10B40	-
D70P5B25	-	D55P5B40	-	D50P5B45	-
D60P20B20	-				
D60P15B25	-				
D60P10B30	-				
D60P5B35	-				
				D35P35B30	+
D45P30B25	-	D40P30B30	-	D35P30B35	+
D45P25B30	-	D40P25B65	-	D35P25B40	+
D45P20B35	-	D40P20B40	-	D35P20B45	+
D45P15B40	-	D40P15B45	-	D35P15B50	+

Çizelge 4.5 (Devam) Homojen (+) ve homojen olmayan (-) karışımlar.

D45P10B45	-	D40P10B50	-	D35P10B55	+
D45P5B50	-	D40P5B55	+	D35P5B60	+
D30P35B35	+	D25P40B35	+	D20P40B40	+
D30P40B30	+	D25P35B40	+	D20P45B35	+
D30P45B25	+	D25P30B45	+	D20P50B30	+
D30P50B20	+	D25P25B50	+	D20P55B25	+
D30P55B15	+	D25P20B55	+	D20P60B20	+
D30P60B10	+	D25P15B60	+	D20P65B15	+
D30P65B5	+	D25P10B65	+	D20P70B10	+
		D25P5B70	+	D20P75B5	+
D10P45B45	+	D5P90B5	+	D5P45B50	+
D10P50B40	+	D5P85B10	+	D5P40B55	+
D10P55B35	+	D5P80B15	+	D5P35B60	+
D10P60B30	+	D5P75B20	+	D5P30B65	+
D10P65B25	+	D5P70B25	+	D5P25B70	+
D10P70B20	+	D5P65B30	+	D5P20B75	+
D10P75B15	+	D5P60B35	+	D5P15B80	+
D10P80B10	+	D5P55B40	+	D5P10B85	+
D10P85B5	+	D5P50B45	+	D5P5B90	+

Biyoyağ, dizel ve n-bütanolün karışım oranlarının bir fonksiyonu olarak diyagramda üçünün kesiştiği her nokta üç bileşenden oluşan yakıtların faz davranışları gösterilmektedir. Yakıtlar sınıflandırılırken görsel olarak değerlendirilmiş olup, homojen ve heterojen olarak ayrılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 Biyoyağ/dizel/n-bütanol yakıt karışımların üçlü faz diyagramı.

Şekil 4.5 incelendiğinde biyoyağ, dizel ve n-bütanolden çok sayıda homojen karışımların oluşturulabildiği görülmektedir. Kütlece %5'den %35'e kadar olan dizel oranlarında homojen karışımlar elde edilmiştir. Kütlece %35'den daha fazla dizel içeren karışımlar ise heterojendir.

Şekil 4.5'deki elde edilen verilere göre karışımdaki dizel oranı arttıkça heterojenliğin arttığı, buna karşılık n-bütanol miktarı arttıkça homojenliğin arttığı tespit edilmiştir. Resim 4.1'de biyoyağ, dizel ve n-bütanolden oluşan homojen ve heterojen karışımlara ait görseller verilmiştir.



Resim 4.1 Homojen heterojen üçlü faz karışımları.

Resim 4.1’da görüldüğü gibi D90P5B5- D80P10B10- D70P15B15-D60B10P30 üçlü faz karışımlarının tümünde 48 saatin sonunda faz ayrımı gözlenmiştir. D10B45P45 üçlü faz karışımının 48 saatin sonunda homojen olduğu gözlenmiştir.

4.5.1 Biyoyağın Bileşimi ve Yakıt Özellikleri

%75PK-%25K’dan elde edilen biyoyağın bileşimi ve yakıt özellikleri Çizelge 4.6’de verilmiştir.

Çizelge 4.6 %75PK-%25K'dan elde edilen biyoyağın bileşimi ve yakıt özellikleri.

Kimyasal Analizler	Birim	Sonuçlar	Deney Metodu
Kükürt Tayini	%	0.05	TS EN ISO 9784
Kinematik Viskozite Tayini (40 °C)	mm ² /sn	3.40	TS 1451 EN ISO 3104
Yoğunluk Tayini (15°C)	kg/m ³	1203.40	ASTM D 4052
Su Miktarı Tayini	%	1.12	TS 6147 EN ISO 12937
Kül İçeriği	%	0.01	ASTM D 482
pH Tayini		5.56	İç Metot

Elementel Analiz	Birim	Sonuçlar	Deney Metodu
Karbon	%	35.16	ASTM D 5373
Azot	%	0.78	ASTM D 5373
Hidrojen	%	2.00	ASTM D 5373
Oksijen	%	62.00	ASTM D 3176

Kimyasal Analizler	Birim	Havada Kuru Değer / Üst Kalori Değeri	Havada Kuru Değer / Alt Kalori Değeri	Deney Metodu
Kalori Değeri	j/g	22251	21827	ASTM D 240/ TS 1740
	cal/g	5314	5213	
	Btu/lb	9566	9384	

Çizelge 4.6'dan elde edilen sonuçlara bakıldığında %75PK-%25K için birlikte pirolizi ile elde edilen biyoyağın kükürt içeriği %0.05 olarak bulunmuştur. Yönetmeliğe göre %0.001 oranında olması gerekirken biyoyağın kükürt içeriği daha yüksek çıkmıştır. Biyoyağın kinematik viskozitesi (40 °C) 3.14 mm²/sn çıkmıştır. Dizel yakıtın kinematik viskozitesi aynı sıcaklıkta 2.7 mm²/s'dir.

Biyoyağın 15°C'deki yoğunluğu 1203.4 kg/m³ iken dizelin 822 kg/m³'tür. Biyoyağın su içeriği %12 iken dizel yakıtın %0'dır. Biyoyağın kül içeriği %0.01 çıkmıştır. Biyoyağın pH'ı 5.56 iken dizelin pH'ı ise 5.5-8 aralığındadır. %75PK-%25K'dan elde edilen biyoyağın kükürt, kinematik viskozite, su ve yoğunluk değerlerinin dizele göre daha

yüksek olduğu tespit edilmiş olup dizel yakıtı katkı olarak yüksek oranlarda kullanılacaksa ön işlemlerden geçirilmesi gerekmektedir.

%75PK-%25K'dan elde edilen biyoyağın karbon içeriği %35.16, hidrojen içeriği %2, oksijen içeriği %62, azot içeriği %0.78 bulunmuştur. Dizel yakıtta karbon oranı biyoyağa göre oldukça yüksek olup %86.1'dir. Dizelin hidrojen içeriği ise %13.9 olup biyoyağdan oldukça yüksektir. Oksijen içeriklerine bakıldığında biyoyağda oksijen oranının (%62) çok yüksek olduğu belirlenmiştir. Dizelde azot olmamasına karşın biyoyağda %0.78 çıkmıştır. Biyoyağın kalorifik değeri 22.251 Mj/kg iken dizelin 42.9 Mj/kg'dır.

4.5.2 Yakıt Karışımlarının Fizikokimyasal Özellikleri

Homojen olarak tespit edilen numunelerden dizel yakıtına fizikokimyasal açıdan en yakın olan yakıt karışımının tespit edilmesi amacıyla elde edilen veriler incelendiğinde kütlece %40-%5 dizel içeren karışımların homojen karışım oluşturduğu görülmüştür.

Harmanlanmış yakıtlarda kütlece %35 dizel bulunması, yetersiz kendiliğinden tutuşma gösterir. Karışım yakıtların kendiliğinden tutuşabilme özelliğini artırmak için ateşleme geliştiricileri eklemek veya karışımlarda dizel oranını artırmak bu tip sorunların aşılmasına yönelik çözümlerdendir (Kim vd. 2015, Lee vd. 2020). Bu nedenle %40-%5 dizel içerikli karışımlar arasında Çizelge 4.7'de verilen karışımların yakıt olarak kullanılabilecek karışımlar olabileceğini söyleyebiliriz.

Çizelge 4.7 Yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.

Karışım	Kinematik Viskozite mm ² /s	Yoğunluk (kg/m ³)	LHV (MJ/kg)	Su (kütlece %)	C (kütlece %)	H (kütlece %)	O (kütlece %)
Dizel	2.7	822	42.9	0	86.1	13.9	0
Biyoyağ	3.40	1203.40	21.83	1.120	35.16	2.00	62.00
D40/P5/B55	2.46	834.47	36.46	0.056	71.84	13.14	14.98

Çizelge 4.7(Devam) Yakıtların hesaplanan fizikokimyasal özellikleri.

D35/P35/B30	2.80	951.89	32.59	0.392	61.88	9.65	28.18
D35/P30/B35	2.74	932.22	33.15	0.336	63.36	10.23	26.16
D35/P25/B40	2.68	912.55	33.71	0.280	64.85	10.81	24.14
D35/P20/B45	2.62	892.88	34.28	0.224	66.33	11.39	22.12
D35/P15/B50	2.56	873.21	34.84	0.168	67.81	11.97	20.10
D35/P10/B55	2.50	853.54	35.40	0.112	69.29	12.55	18.08
D35/P5/B60	2.44	833.87	35.97	0.056	70.77	13.13	16.06

Kütlece %35 dizel oranına sahip yakıt karışımlarının yetersiz kendiliğinden tutuşma özelliği ilgili karışımlara ateşleme geliştirici eklenmesi ile veya dizel oranı %40'a çıkarılarak yaşanan bu sorun ortadan kaldırılabilir. Seçilen bu yakıt karışımlarının fizikokimyasal özellikleri Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.6 incelendiğinde %40 dizel, %5 pirolitik yağ ve % 55 n-bütanol yakıt karışımının kinematik viskozite, yoğunluk, alt ısı değerlerinin dizele yakın olduğu görülmektedir.

Yakıttaki yüksek su içeriği arzu edilmez bir durumdur. Beklendiği gibi, harmanlanmış yakıtlar orijinal pirolitik yağa kıyasla çok daha düşük bir su içeriğine (kütlece % 0.056-0.112) sahiptir. Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere karışımların su içeriği artan pirolitik yağ içeriği ile artmaktadır.

Karışımlardaki C içerikleri, kütlece % 61.88-71.84 aralığında, H içerikleri ise ağırlıkça %9.65-13.14 aralığında olup geleneksel dizele yakındır. Harmanlanmış yakıtlarda artan pirolitik yağ içeriği ile Çizelge 4.6'da görüldüğü üzere aynı dizel oranında C içeriği artarken H içeriği azalmıştır. Karışımlardaki O içerikleri kütlece geleneksel dizele göre daha yüksek olup, artan pirolitik yağ içerikleri ile azalmaktadır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Birlikte piroliz işlemi biyokütle karışımında %50PK-%50K ve %75PK-%25K kullanılarak yapılmıştır. %75PK-%25K karışımından elde edilen biyoyağ veriminde artma olduğu tespit edilmiştir. Pirinç kabuğunda inorganik madde ve uçucu madde miktarı daha fazla olduğu için karışım oranında pirinç kabuğu miktarı arttırıldığında elde edilen çar %39.4'den 43.6'a ve biyoyağ verimi %21.6'dan 26.8'e yükselmiştir. Karışımında pirinç kabuğu miktarı düşürüldüğünde gaz verimi %19.3'den 28.1'e ve su oranı %10.3'den 12.2'e yükselmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen maksimum biyoyağ verimi biyokütle kaynağının 10 °C/dk ısıtma hızı, 1 L/dk azot gazı akış hızı ve öğütülmüş parçacık boyutu, 20 dk alıkonma süresi ve 500 °C'lik reaktör sıcaklığı parametreleri kullanılarak elde edilmiştir.

Daha önce yapılan benzer çalışmalardakine göre fenol içeriğinin yüksek çıkmasının birlikte piroliz ile sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sinerjik etkinin biyoyağın özelliklerini iyileştirdiği ve verim artışı meydana getirdiğine yönelik literatür çalışmaları bulunmaktadır (Su vd. 2022).

%75PK-%25K'nin pirolizinden elde edilen biyoyağın FT-IR analizi sonucunda fenol, alkol, alken, karboksilik asit, aldehit, keton ve ester gibi bileşenlere ait fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir.

%75PK-%25K ve %50PK-%50K'dan oluşan biyokütle karışımlarının termogravimetrik analizleri sonucunda selüloz ve lignince zengin biyokütle kaynaklarındakine benzer termal bozunma eğrileri gözlenmiştir (İsa vd. 2011). Her iki biyokütle kaynağının farklı oranlardaki karışımlarının bozunma sıcaklığının 230 °C civarında başladığı ve 700 °C'lere kadar devam ettiği tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığı bölgesinde %58 oranında kütle kaybı tespit edilmiştir.

Biyokütle kaynaklarından elde edilen biyoyağın yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle %75PK- %25K ve %50P-%50K'dan elde edilen biyoyağlar karıştırılarak n-

bütanol ve dizel ile beraber karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımların bir kısmı homojen bir kısmı heterojen davranış göstermiştir. Üçlü faz diyagramına göre pirinç kabuğu ve keçiyoynuzu küspesinden elde edilen biyoyağ karışımı ile dizel ve n-bütanolden çok sayıda homojen karışımlar hazırlanabileceği tespit edilmiştir.

Homojenlik deneylerinde ayrıca karışımındaki dizel miktarı arttıkça homojenliğin arttığı tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca 48 saatlik bekleme süresi sonunda karışımlarının homojenliklerini koruduğu tespit edilmiştir.

Pirinç kabuğu ve keçiyoynuzu küspesinden elde edilen biyoyağ viskozite, yoğunluk, su içeriği, elementel analiz sonuçları değerlendirilerek dizel ve diğer biyoyağ örnekleri ile karıştırılmıştır. Pirinç kabuğu ve keçiyoynuzu küspesinden elde edilen biyoyağın pH haricinde diğer fiziksel özelliklerinin dizelden farklı olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKÇA

- Abu Bakar M S, Titiloye J O, 2013, Catalytic Pyrolysis of Rice Husk for Bio-oil Production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 362-368.
- Anastopoulos G, Zannikou Y, Stamoulis S, Kalligeros S, 2009, Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters, *Energies*, 2, 362-376.
- Battle I, Tous J, 1997a, Carob tree, *Ceratonia Siliqua* L.-Promoting The Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops, *International Plant Genetic Resources Institute*, 92, Rome, Italy.
- Battle I, Tous J, 1997b, Carob Tree: *Ceratonia siliqua* L. - Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops. 17, *IPGRI*.
- Biswas B, Pandey N, Bisht Y, Singh R, Kumar J, Bhaskar T, 2017, Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, 57–63.
- Bridgwater A V, Grassi G, 1991, *Biomass Pyrolysis Liquids : Upgrading and Utilisation*, New York : Elsevier Applied Science.
- Bridgwater A V, Meier D, Radlein D, 1999, An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass, *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493.
- Bridgwater A V, Peacocke G V C, 2000, Fast Pyrolysis Processes for Biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 1-73.
- Budak S M, 2017, *Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi* Sakarya Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 83, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chen H, Wang W, Martin J C, Oliphant A J, Doerr P A, Xu J F, DeBorn K M, Chen C vd.Sun L, 2013, Extraction of Lignocellulose and Synthesis of Porous Silica Nanoparticles from Rice Husks: a Comprehensive Utilization of Rice Husk Biomass, 254-259.
- Crocker M, 2010, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*.

- Çoban H, 2016, Keçiboynuzu Küspesinin Pirolizi ile Biyoyakıt Eldesi,, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Linsans Tezi, 59.
- Dandik L, 1996, Kullanılmış Yağların Pirolizi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi
- Deviren H, İlkiliç C, Aydın S, 2017, Biyogaz Üretiminde Kullanılabilen Materyaller ve Biyogazın Kullanım Alanları, Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 7, 79-89.
- El Hajaji H, Lachkar N, Alaoui K, Cherrah Y, Farah A, Ennabili A, El Bali B vd.Lachkar M, 2010, Antioxidant Properties and Total Phenolic Content of Three Varieties of Carob Tree Leaves from Morocco, 193.
- Gördes Şen E, 2020, Pirinç Küspesinden Pirolitik Yağ ve Fenolik Reçine Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 61.
- Guiraud P, Steiman R, Ait-Laydi L, Seigle-Murandi F, 1999, Degradation of Phenolic and Chloroaromatic Compounds by *Coprinus* spp, *Chemosphere*, 38, 2775-2789.
- Hirai H, Itoh T, Kondo R, Sakai K, Nishida T, 2002, Intracellular Ferrireductase Involved in Mn(IV)-Reducing Enzyme System to Supply Mn(II) for Lignin Biodegradation by White-rot Fungus *Phanerochaete Sordida* YK-624, *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 467-473.
- Honnery D, Ghojel J, Stamatov V, 2008, Performance of a DI Diesel Engine Fuelled by Blends of Diesel and Kiln-Produced Pyroligneous Tar, *Biomass and Bioenergy*, 358-365.
- Hopa Y D, Alagöz O, Yılmaz N, Dilek M, Arabacı G, Mutlu T vd., 2019, Biomass Copyrolysis: Effects of Blending Three Different Biomasses on Oil Yield and Quality, 925-933.
- Isa K M, Daud S, Hamidin N, Ismail K, Saad S A, Kasim H F vd., 2011, Thermogravimetric Analysis and The Optimisation of Bio- Oil Yield From Fixed-Bed Pyrolysis of Rice Husk Using Response Surface Methodology, 481-487.

- Karaaslan A, Gezen M, 2017, Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Değerlendirilmesi– Türkiye Örneği, Ekin Yayınevi, Bursa.
- Karababa E, Coskuner Y, 2013, Physical Properties of Carob Bean (*Ceratonia siliqua* L.): An Industrial Gum Yielding Crop, *Industrial Crops and Products* 42, 440-446,.
- Karagöz M, 2020, Investigation of Performance and Emission Characteristics of an CI Engine Fuelled with Diesel – Waste Tire oil – Butanol Blends, *Fuel*, 282, 118872.
- Kim T Y, Lee S, Kang K, 2015, Performance and Emission Characteristics of a High-Compression-Ratio Diesel Engine Fueled with Wood Pyrolysis Oil-Butanol Blended fuels, *Energy*, 2241-2250.
- Koç E, Şenel C M, 2013, Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu–Genel Değerlendirme, *Mühendis ve Makina Dergisi*, 54, 32-44.
- Lee S, Kim T Y, 2015, Feasibility Study of Using Wood Pyrolysis Oil–Ethanol Blended Fuel with Diesel Pilot Injection in a Diesel Engine, *Fuel*, 65-73.
- Lee S, Woo S H, Choi Y, Kang K, 2020, Combustion and Emission Characteristics of a Diesel-Powered Generator Running with n-Butanol/coffee Ground Pyrolysis oil/diesel Blended Fuel, *Energy*
- Li J, Yan R, Xiao B, Wang X, Haiping Y, 2007, Influence of Temperature on the Formation of Oil from Pyrolyzing Palm Oil Wastes in a Fixed Bed Reactor, *Energy & Fuels - ENERG FUEL*, 21.
- Liu X, Chen X, Yang L, Chen H, Tian Y, Wang Z, 2016, A Review On Recent Advances In The Comprehensive Application of Rice Husk Ash, *Research on Chemical Intermediates*, 42, 893-913.
- Ljungdahl L G, Eriksson K E, 1985, Ecology of Microbial Cellulose Degradation, *Advances in Microbial Ecology*, 8, 237-299.
- Martins M A, Ferreira I C, Santos I M, Queiroz M J, Lima N, 2001, Biodegradation of Bioaccessible Textile Azo Dyes by *Phanerochaete chrysosporium*, *J Biotechnol*, 89, 91-98.

- McKendry P, 2002, Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass, Bioresource Technology, 83, 37-46.
- Mutlu N, 2022, Keçiboynuzu Küspesinden Elde Edilen Biyo-Yağdan Formaldehit İçermeyen Fenolik Reçine Eldesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Nassar M Y, Ahmed I S, A. R M, 2019, Facile and Tunable Approach for Synthesis of Pure Silica Nanostructures from Rice Husk for The Removal of Ciprofloxacin Drug From Polluted Aqueous Solutions, Journal of Molecular Liquids, 282, 251-263.
- Nutsubidze N N, Sarkanen S, Schmidt E L, Shashikanth S, 1998, Consecutive Polymerization and Depolymerization of Kraft Lignin by Trametes Cingulata Paper No. 974436801 of the Scientific Journal Series of the Minnesota Agricultural Experiment Station, funded through Minnesota Agricultural Experiment Station Project No. 43-68, Supported by Hatch Funds, Phytochemistry, 49, 1203-1212.
- Özçatal D, 2021, Pirinç Kabuğu ve Haşhaş Küspesinin Ko-Pirolizinde Değişken Parametrelerin Biyoyağ Verimi ve Fenol İçeriğine Etkisinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Petit M D, Pinilla J M, 1995, Production and Purification of a Sugar Syrup from Carob Pods, LWT - Food Science and Technology, 28, 145-152.
- Rosillo-Calle F, Groot d P, Hemstock S L, Woods J, 2007, Biomass Assessment Handbook., 267
- Sarıkaya A, 2018, Atık Lastik ve Pirinç Kabuğu Kopyrolizinde Pirinç Kabuğunun Ürün Verimlerine Etkisi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Saxena R C, Adhikari D K, Goyal H B, 2009, Biomass-Based Energy Fuel Through Biochemical Routes: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 167-178.
- Srirangan K, Akawi L, Moo-Young M, Chou C P, 2012, Towards Sustainable Production of Clean Energy Carriers from Biomass Resources, Applied Energy, 100, 172-186.

- Su G, Ong C H, Gan Y Y, Chen W-H, Chong C T, Ok S Y, 2022, Co-pyrolysis of Microalgae and Other Biomass Wastes for the Production of High-quality Bio-oil: Progress and Prospective, *Bioresource Technology*, 344, 14.
- Watson R R, Preedy V R, 2009, *Bioactive Foods in Promoting Health: Fruits and Vegetables*.
- Williams P T, Besler S, 1993, The Pyrolysis of Rice Husks in a Thermogravimetric Analyser and Static Batch Reactor, *Fuel*, 72, 151-159.
- Yalçın H A, 2021, *Biyokütle Atıklardan Elde Edilen Alternatif Yakıt Kullanımının Motor Performans ve Emisyonlara Etkisi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Doktora Tezi, 58.
- Yaman S, 2004, Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, *Energy Conversion and Management*, 45, 651-671.
- Yanbuloğlu B, 2020, *Dizel Bir Motorda Dizel, Piroliz Yağı ve Bütanol Yakıt Karışımının Motor Performans ve Emisyonlarına Etkisi* Karabük Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Yazıcı E, 2021, *Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü*, TEPGE, 54.
- Yousif A K, Alghzawi H M, 2000, Processing and Characterization of Carob Powder *Food Chemistry*, 69, 283-287.
- Yüksel F, 2017, Fungal İnokulasyon Yoluyla Buğday Samanı Lignoselülozik İçeriğinin Parçalanması ve In-Situ Naylon Torbatekniği ile Yem Değerinin Belirlenmesi, *Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1-87.
- Zaror C A, Pyle D L, 1982, The Pyrolysis of Biomass: A General Review, *Proceedings of The Indian Academy of Sciences Section C: Engineering Sciences*, 5, 269-285.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://enerji.gov.tr/> , 21.12.2021
- 2- <https://tr.wikipedia.org/> , 21.12.2021

- 3- <https://www.bilgiustam.com/> , 19.02.2022
- 4- <https://tr.linkedin.com/> , 19.02.2022
- 5- <https://acikders.ankara.edu.tr/> , 20.02.2022
- 6- <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/> , 22.02.2022

