

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



ORGANİK ATIKLARIN HIZLI PİROLİZİ İLE BİYOYAĞ ÜRETİLMESİ

Cansın ERDOĞAN NAMAL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAYIS 2018

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



ORGANİK ATIKLARIN HIZLI PİROLİZİ İLE BİYOYAĞ ÜRETİLMESİ

Cansın ERDOĞAN NAMAL

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAYIS 2018

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK ATIKLARIN HIZLI PİROLİZİ İLE BİYOTAĞ ÜRETİLMESİ

Cansın ERDOĞAN NAMAL
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 01.06/2018... tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)

Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN



ÖZET

ORGANİK ATIKLARIN HIZLI PİROLİZİ İLE BİYOYAĞ ÜRETİLMESİ

Cansın ERDOĞAN NAMAL

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Mayıs 2018, 56 sayfa

Türkiye gibi ülkelerde biyokütle en bol enerji kaynaklarından biridir. Biyokütle enerji üretiminde ilginç ve iyi gelecek vadeden bir alandır. Verimli, makul maliyet ve çok çaba gerektirmeyen ve çevre dostu yöntemlerle biyokütleden enerji üretimi, dünya çapında yoğun çalışılmaktadır. Yeni yöntemlerle elde edilen enerji, çevre kirletici enerji kaynakları yerine geçebilir. Biyoyağ üretiminde biyokütle olarak bitki ve gıda atıklarının kullanılması atık yönetimi ve enerji üretimi için yararlı bir yöntemdir. Hızlı piroliz biyokütlenin biyo petrol üretimi için umut verici bir yöntemdir.

Bu çalışmada, park-bahçe ve mutfak atıkları karışımı biyokütle malzemesi olarak kullanılmıştır. Partikül büyüklüğü 1-1.5 mm olan toplam 15 g biyokütle örneği kullanılmıştır. Dolomit, kalsit ve zeolit olmak üzere üç farklı doğal katalizör; üç farklı piroliz sıcaklığı (450, 500, 550°C) ve sabit taşıyıcı gaz (azot) akış hızında (500 mL/dak) hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Biochar ve biyoyağ açısından her üç katalizörün verim ortalaması birbirine yakın, ancak, gaz verimi açısından zeolite katalizörünün ortalaması daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen biyoyağ bileşenlerini belirlemek amacıyla GC-MS analizi yapılmış ve asetik asit biyoyağ içerisinde en fazla miktarda belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyokütle, Enerji, Hızlı Piroliz, Katalizör, Yenilenebilir Enerji

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ABSTRACT

BIO-OIL PRODUCTION OF ORGANIC WASTES BY FAST PYROLYSIS

Cansın ERDOĞAN NAMAL

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof Hasan MERDUN

May 2018, 56 pages

Biomass is the most abundant source of energy in countries like Turkey. Energy production of biomass is an interesting and well promising field. Energy production from biomass using new efficient, reasonable cost and effort demanding and environmental friendly methods is under intensive studies worldwide. Biomass can be used as a substitution for traditional exhausted, environmental polluting energy sources. Using plant and food wastes as biomass in bio oil production is a helpful method for the waste management and energy production. Fast pyrolysis is a promising method for bio oil production of biomass.

In this study, we used garden and food waste as biomass material. A total of 15 g biomass with a particle size of 1-1.5 mm was used in this study. Fast pyrolysis method was used with three different catalysts (dolomite, calcite, and zeolite). The temperature has been increased to 450-550. The rate of nitrogen gas flow was kept constant (500 mL/min). GC-MS analysis was performed to determine the bio-oil components obtained. it was found that the bio-oil contained the most levoglucose and then the acetic acid, 1,2-benzenediol and furfural alcohol compound. In terms of biochar and bio-oil, the yield average of all three catalysts was close to one another but in terms of biogas, zeolite yield average was higher. GC-MS analysis was performed to determine the bio-oil components obtained. As a result, the most product of the bio-oil, acetic acid was detected.

KEYWORDS: Biomass, Catalyst, Energy, Fast Pyrolysis, Renewable Energy

COMMITTEE: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. Mehmet KİTİŞ

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ÖNSÖZ

Danışmanlığımı üstlenen yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, destek verip motive eden ve çalışmalarımın deneysel ve teorik aşamasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Hasan MERDUN'a,

Yüksek Lisans çalışma arkadaşlarım sevgili Begüm GÜZELÇİFTÇİ ve Mona FARDINPOOR'a,

Mühendislik fakültesi teknisyeni Mehmet YÖNTEM'e,

Bugünlere gelmemde sonsuz katkıları bulunan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Neriman ERDOĞAN ve canım babam Yılmaz ERDOĞAN'a,

Çalışmalarım süresince benden zamanını ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim İbrahim NAMAL'a sonsuz tesekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	3
2.1. Biyokütle	3
2.2. Biyokütle Çeşitleri.....	4
2.3. Biyokütlenin Avantajları ve Dezavantajları	4
2.4. Biyokütle Bileşenleri.....	5
2.4.1. Selüloz.....	5
2.4.2. Hemiselüloz.....	5
2.4.3. Lignin.	6
2.5. Biyokütle Kaynakları	6
2.6. Biyokütleden Enerji Elde Etme Yöntemleri.....	6
2.7. Piroliz	8
2.7.1. Piroliz Prensipleri	8
2.7.2. Piroliz Çeşitleri.....	9
2.7.2.1. Yavaş Piroliz	9
2.7.2.2. Flash (Ani) Piroliz	10
2.7.2.3. Hızlı Piroliz	10
2.8. Çalışmanın Amacı.....	11
3. MATERYAL VE METOT	12
3.1. Materyal.....	12
3.1.1. Biyokütle	12
3.1.2. Katalizör	12

3.2. Metot	14
3.2.1. Hızlı Pirolizin Sistemi	14
3.2.2. Hızlı Piroliz Deneyleri	15
3.2.3. Analiz.....	16
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	16
4.1. Genel olgular.....	16
4.1.1. Sıcaklık 450 °C/farklı katalizörler/farklı katalizör boyutları.....	19
4.1.2. Sıcaklık 500 °C/farklı katalizörler/farklı katalizör boyutları.....	19
4.1.3. Sıcaklık 550 °C/farklı boyutta farklı katalizörler.....	20
4.2. Biyoyağ Kalitesinin Belirlenmesi.....	20
5. SONUÇLAR	22
6. KAYNAKLAR	24
7. EKLER.....	27
EK-1 GC-MS Analiz Sonuçları.....	27
EK-2 GC-MS Analiz Spektrumları	42
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Organik atıkların hızlı pirolizi ile biyoyağ üretilmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

15.05.2018

Cansın ERDOĞAN NAMAL

İmzası

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	: Santigrat
Cp	: Viskozite
Dak	: Dakika
Dp	: Parçacık Boyutu
G	: Gram
mm	: Milimetre
S	: Saniye
Mpa	: Megapaskal (basınç ölçütü)
MW	: Megawatt

Kısaltmalar

ETKB	: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
MJ/kg	: Megajoule/kilogram
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğeri Petrol
WB	: Dünya Bankası
WEC	: Dünya Enerji Konseyi
TPES	: Toplam Birincil Enerji Kaynağı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Karbon döngüsü	3
Şekil 2.2. Lignin yapısı	6
Şekil 2.3. Karbon döngüsü, fotosentez ve biyokütle teknolojilerinin temel aşamaları.....	7
Şekil 2.4. Piroliz sonucu ürün verimleri	9
Şekil 2.5. Hızlı piroliz ürünü biyoyağın görünüşü	10
Şekil 3.1. Biyokütle olarak kullanılan hammaddeler	12
Şekil 3.2. Katalizör olarak kullanılan dolomite ilişkin bir görüntü	13
Şekil 3.3. Katalizör olarak kullanılan zeolite ilişkin bir görüntü	14
Şekil 3.4. Hızlı piroliz deney düzeneği.....	14
Şekil 3.5. GC-MS analiz cihazı	16

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Biyokütle grupları	4
Çizelge 2.2. Biyokütlenin bazı avantajları ve dezavantajları	4
Çizelge 2.3. Biyokütle dönüşüm teknolojileri ve elde edilen ürün/enerji formları	7
Çizelge 2.4. Piroliz çeşitleri ve koşulları	9
Çizelge 3.1. Hızlı piroliz deneylerinin deneme planı	15
Çizelge 4.1. Hızlı piroliz deneylerinin ürün verimleri	17
Çizelge 4.2. Piroliz sıcaklığı 450°C olduğunda elde edilen ürün verimleri.....	19
Çizelge 4.3. Piroliz sıcaklığı 500°C olduğunda elde edilen ürün verimleri.....	19
Çizelge 4.4. Piroliz sıcaklığı 550°C olduğunda elde edilen ürün verimleri.....	20
Çizelge 7.1. Dolomit katalizörü kullanılarak yapılan hızlı piroliz ürünü biyoyağın GC-MS analiz sonuçları.....	27
Çizelge 7.2. Kalsit katalizörü kullanılarak yapılan hızlı piroliz ürünü biyoyağın GC-MS analiz sonuçları.....	32
Çizelge 7.3. Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan hızlı piroliz ürünü biyoyağın GC-MS analiz sonuçları.....	37

1. GİRİŞ

İnsan yaşamının vazgeçilmez bir parçası olan enerji, sosyal yaşamın devamı ve gelişmesi için gerekli olup, bir ülkenin gelişmişliğinin de bir göstergesidir. Enerji kaynaklarının üç temel grubu: fosil, yenilenebilir ve nükleer enerji kaynaklarıdır. Fosil enerji kaynakları arasında petrol, kömür, doğal gaz ve katranlı kumlar bulunmaktadır. Fosil enerji kaynakları biyolojik atıkların milyonlarca yıl yeraltında nem, sıcaklık, basınç ve zamanın etkisiyle oluşan ve yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar ve bunlardan elde edilen kimyasallar; çevre kirliliği, sera gazı emisyonları ve enerji güvenliği ile ilgili sorunlara sebep olmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi (termal ve fotovoltai), rüzgâr, su (hidrolik, dalga, jeotermal) ve biyokütle enerjisini içermektedir. En önemli nükleer enerji kaynağı ise uranyum ve toryumdur. Yenilenebilir enerji, kaynağını güneşten alan ve kısa sürede kendisini yenileyebilen ve tükenmeyen bir enerji türü olarak ifade edilir. Yenilenebilir enerji kaynakları, çoğu kez, yerli kaynakları kullanan ve hava kirleticilerinin ve sera gazlarının sıfır veya hemen hemen sıfır emisyonla enerji hizmeti sunma potansiyeline sahip alternatif enerji kaynaklarıdır (Demirbaş 2008).

Dünyanın enerji kullanımı karmaşık ve ülkelere göre değişmektedir. Toplam enerji kullanımı, nüfus ve ekonomik faaliyetlerle birlikte yükselmekte, teknolojik ve ticari yenilikler kullanılan enerji türünü etkilemektedir. Enerji kullanımının miktarı ve türü hem teknolojiye hem de mevcut kaynaklara bağlı olarak dünyada değişmektedir. Gelişmekte olan ekonomiler ve endüstriler, son 10 yılda birincil enerji tüketiminde muazzam bir artış sağlamıştır. Nüfus ve gelir artışı, artan enerjiye olan talebin başlıca etkenlerinden biridir. Bu faktörler ve Endüstri Devrimi'nden günümüze kadar enerji açısından teknolojilerin geliştirilmesi, günden güne enerji tüketimini arttırmaktadır. 2030 yılında dünya nüfusunun 8.5 milyara ulaşacağı tahmin edilmekte (United Nations 2017), yani 1.3 milyar insanın enerjiye ihtiyacı olacağı anlamına gelmektedir.

Artan talebi telafi etmek ve büyüyen ekonomileri desteklemek için insanlar çeşitli enerji kaynaklarını kullanmaya başlamışlardır. Bununla birlikte, küresel düzeyde, bu gerekli enerjinin önemli miktarı, mevcut durumda yenilenemez kaynaklardan sağlanmıştır. Gelişmekte olan ülkelere fosil yakıt ithalatı ve tüketimi ekonomik, sosyal ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Evrensel toplumlarda sürdürülebilir enerji kaynağı kalkınmanın ön şartıdır ve fosil yakıtlar için yenilenebilir, çevre dostu, ucuz bir alternatif bulmanın bir gereklilik olduğu ortadadır. Şimdiye kadar farklı yenilenebilir enerji kaynakları araştırılmıştır. Hidrolik, biyokütle, rüzgâr, güneş ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları dünyada ön plana çıkmalıdır. Fakat ne yazık ki yenilenebilir enerji miktarı fosil yakıtla karşılaştırıldığında gerçekten çok azdır (Farfan ve Breyer 2017).

Türkiye'nin halihazırda 80,810,525 milyon olan nüfusunun hızlı bir artışla 2050 yılında 93.5 milyona ulaşması beklenmektedir (Turkish Statistical Institute 2018). Ayrıca, ekonomik olarak Türkiye dünyada en hızlı gelişen ülkelerden biridir. Kişi başına düşen gelir son yıllarda hızla artmış ve şu an 10.592 ABD dolarını aşmıştır (World Bank 2018). Türkiye kısıtlı fosil enerji kaynaklarına sahip olduğundan, enerjisinin çoğunu ithal etmektedir. Örneğin; 2017 yılı ilk 6 aylık dönem sonunda yurtiçi kalan üretilebilir ham petrol rezervi 332.8 milyon varil (48 milyon ton) olmuştur. Yeni keşifler yapılmazsa, mevcut üretim seviyesi ve toplam yerli ham petrol rezervinin

18 yıllık ömrü mevcuttur. 2017 yılının ilk 5 ayında, tüketimin yaklaşık %7.7'si yerli üretime almış ve bu oran doğal gaz için %0.6'dır (ETKB 2018).

Yenilenebilir enerji, 2015 yılında 15.7 milyon ton petrol eşdeğer (Mtoe) ve Türkiye'nin toplam birincil enerji arzının (TPES) %12.1'ini oluşturmuştur. Bu orandan, biyoyakıtlar ve atıklar 3.3 Mtoe ve TPES %2.5'ini, hidroelektrik enerji 5.8 Mtoe ve TPES %4.4'ünü, jeotermal enerji 4.8 Mtoe ve TPES %3.7'sini, güneş enerjisi 1 Mtoe ve TPES %0.7'sini ve rüzgar enerjisi 1 Mtoe ve TPES %0.8'ini oluşturmuştur (Conti vd. 2016).

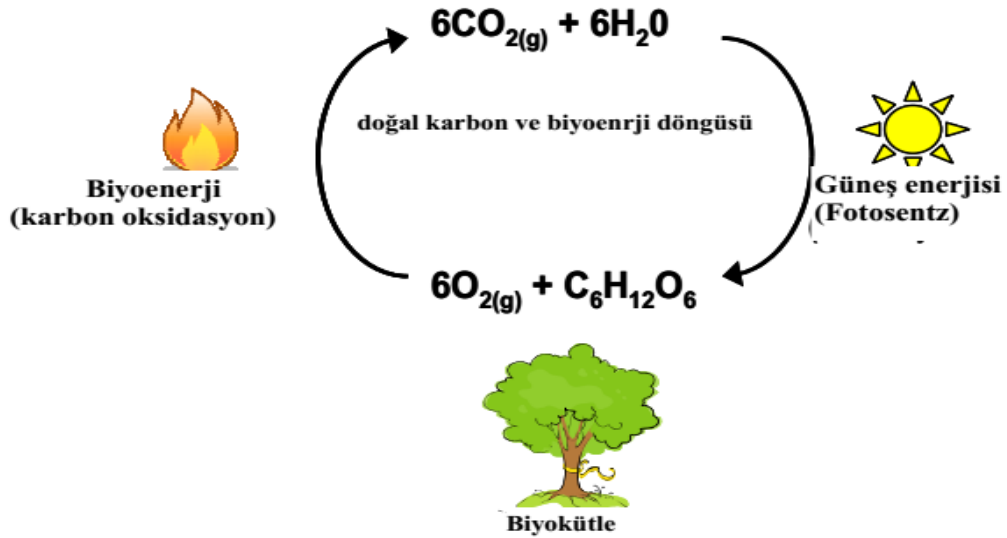


2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMASI

2.1. Biyokütle

Biyokütle esas olarak karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan, yaşayan veya yakın geçmişte dünyada yaşayan organik maddelerdir ve moleküler bağlarında depolanan güneş enerjisine sahiptir. Fosil yakıtlara alternatif ve yüksek bir kullanım potansiyeline sahip olan biyokütle, geleceğin en önemli enerji kaynaklarından biridir (McKendry 2002; Tekin ve Karagoz 2013). Biyokütle, güneş enerjisini kimyasal enerji olarak depolayan organik bir materyaldir. Biyokütle, güneş ışığını fotosentez yoluyla bitki materyaline dönüştüren yeşil bitkiler tarafından üretilir (Hall 1993). Biyokütlenin avantajlarından biri temiz bir enerji kaynağı olmasıdır. Bitkiler tarafından fotosentez yoluyla atmosfere salınan CO₂, bir enerji kaynağı olarak bitki tarafından kullanılır ve ek CO₂ salınımı olmaksızın atmosfere geri döndürülür. Biyokütlenin bir diğer avantajı ise yenilenebilir olmasıdır. Fosil yakıtların oluşumu milyonlarca yıl alırken, biyokütle kaynağı olarak kullanılan bitkiler aylarca ya da yıllarca büyür.

Bitkiler doğrudan biyokütle kaynağı olarak veya bitki temelli atıklar, endüstriyel atıklar, ev çöpleri ve hayvan atıkları gibi düşük ekonomik değere sahip çeşitli hammaddeler olarak kullanılabilir (Tekin vd. 2014). Biyokütle, dünyadaki enerji talebinin %10-14'ünü oluşturmaktadır. 2050 yılına kadar, dünyada petrol rezervinin tükeneceği ve küresel enerji talebinin yaklaşık yarısının biyokütle tarafından sağlanacağı öngörülmektedir (McKendry 2002; Saxena vd. 2009). Biyokütle, diğer yenilenebilir enerji türlerine kıyasla benzersiz bir özelliğe sahip olup; katı, sıvı ve gaz maddeler gibi çeşitli formları alabilir ve böylece elektrik veya mekanik enerji üretimi ve ısısı için kullanılabilir.



Şekil 2.1. Karbon döngüsü (Barber ve Warnken 2008)

2.2. Biyokütle Çeşitleri

Farklı biyokütle kaynakları farklı bileşenlere sahiptir. En iyi sonuçları elde etmek için biyokütle teknolojisi biyokütle türüne göre ayarlanmalıdır. Genellikle, biyokütle kolaylıkla elde edilen bir enerji kaynağıdır ve bu nedenle orman ve tarıma dayalı ekonomi ve sınırlı enerji kaynakları olan ülkeler için özellikle önemlidir. Yakıt kaynakları olarak biyokütle çeşitleri, ön biyokütle çeşitleri ve benzer kaynak ve kökenlerine göre birkaç grup ve alt gruba ayrılabilir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Biyokütle grupları (Vassilev vd. 2010)

Biyokütle Grubu	Örnek
Ahşap ve odunsu	Farklı odun türleri
Otsu ve tarımsal	Otlar, çiçekler, saman
Sucul	Deniz veya tatlısu algleri, mikro algler
Hayvan ve insan atıkları	Kemik, kemik-et, gübreler
Kirlenmiş ve endüstriyel atıklar	Belediye katı atıkları, atıksu arıtma çamuru
Biyokütle karışımı	Yukarıdaki çeşitlerin karışımı

2.3. Biyokütlenin Avantajları ve Dezavantajları

Biyokütle veya biyokütle yakıtlarının başlıca avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.2’de listelenmiştir.

Çizelge 2.2. Biyokütlenin bazı avantajları ve dezavantajları (Vassilev vd. 2010)

Avantajları	Dezavantajları
Doğal biyokütle için yenilenebilir enerji kaynağı	Tüm yaşam döngüsüne göre biyoyakıt için tam olmayan yenilenebilir enerji kaynağı
CO ₂ doğal dönüşümünde etkili ve iklim değişikliği açısından düşük emisyon	Kabul edilen terminoloji sınıflandırmasının ve standartlarının dünyadaki eksikliği
Genelde az miktarda kül, C, S, N içeriği	Kompozisyon, özellikler ve kalite değişkenliği
Ca, H, Mg, O, ve P gibi uçucu maddelerin yüksekliği	Nem, K, Na, Cl ve Mn içeriklerinin yüksekliği
CH ₄ , CO ₂ , NO _x , SO _x gibi tehlikeli emisyonların azaltılmasına katkısı	Gıda ve yem üretimi ile rekabet potansiyeli
Bol miktarda bulunması ve ucuzluğu	Atık sırasında tehlikeli emisyon ve tehlikeli sızıntı ihtimali
Biyokütle içeren atıkların azalması	Toplama, taşıma, depolama ve ön arıtım maliyetlerinin yüksekliği
Okyanuslar ve düşük kalite toprakların değerlendirilmesi	Bölgesel kullanılabilirlik

Alternatif olarak biyoenerji üzerine odaklanma, son yıllarda, çoğunlukla fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan küresel ısınma problemleri nedeniyle muazzam bir biçimde artmıştır. Bununla birlikte, bilim dünyası zaman zaman “mevcut politikalar çerçevesinde, biyoyakıt üretiminden kaynaklanan çevresel etkilerin fosil yakıtlardan daha kötü olabileceğini” vurgulamışlardır (Farrell ve Gopal 2008).

2.4. Biyokütle Bileşenleri

Biyokütle, önemli oranda organik madde ve az miktarda inorganik maddenin karışımından oluşan heterojen bir yapıya sahiptir. Biyokütle esas olarak, suda çözünmeyen karbonhidratlar (lignoselüloz) ve suda çözünen karbonhidratlar (şekerler, nişasta ve proteinler) ve hidrokarbonlardan (lipidler -yağlar) oluşmaktadır.

Hidrokarbonlar ağırlıklı olarak karbon ve hidrojen içerir, yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip ve kritik olan biyolojik organizmalar tarafından enerji depolaması için kullanılırlar. Karbonhidratlar ayrıca, karbon ve hidrojen içerir, ancak yapının her karbon atomu için yaklaşık bir oksijen atomu içerir. Oksijen, hidrokarbonlara kıyasla karbonhidratların enerji yoğunluğunu azaltır; ancak, molekülün suda çözünmesini (proteinler, şekerler ve nişasta) organizma içinde kolayca taşınabilmesi veya polimer oluşumuna yardımcı olması gibi diğer değerli biyolojik rolleri vardır (lignoselüloz). Biyokütlenin karbonhidrat kısmı selüloz ve hemiselülozdan oluşurken, karbonhidrat dışı kısım ligninden oluşmaktadır (Jenkins 2011; Vassilev vd. 2013).

Alg biyokütlesi esas olarak lipitler, karbonhidratlar ve proteinlerden oluşmaktadır. Biyokütlerdeki her bileşen miktarı, biyokütle türüne, doku türüne, büyüme evresine ve bitkinin yetiştirme şartlarına göre değişir. Biyokütle fosil yakıtlara kıyasla yüksek bir oksijen içeriğine sahip olup, tipik olarak, biyokütle kuru ağırlığa göre, kül içeriğine bağlı olarak, %30-40 oksijen, %30-60 karbon ve %5-6 hidrojen içermektedir. Azot, kükürt ve klor biyokütlenin %1'inden azını oluşturmakta ve bazı biyokütle türlerinin yapısında bulunmaktadır (Jenkins 2011). Biyokütlenin elemental içeriği fazladan aza doğru C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, ve Al olarak listelenmektedir (Vassilev vd. 2013). Biyokütlenin inorganik bileşenleri ise bünyesindeki kül içerisinde yer almaktadır.

2.4.1. Selüloz

Selüloz en fazla bulunan doğal bir polimer olup, ham biyokütlenin tükenmez bir kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Klemm vd. 2005). Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak ifade edilen selüloz, yüksek bir polimerizasyon derecesine (yaklaşık 10,000) ve yüksek molekül ağırlığına (yaklaşık 500,000) sahip olan uzun zincirli bir polisakkarit olup, D'nin β -1,4 glikozidik bağıyla oluşturulur. Selüloz oda sıcaklığında suda çözünmez, ancak 302°C'de kısmen çözünür ve kritik koşullar altında 330°C'de tamamen çözünür (Kumar ve Gupta 2008). Hidrojen bağıyla oluşan sıkı lif yapısı sebebiyle selüloz çoğu çözücüde çözünmez.

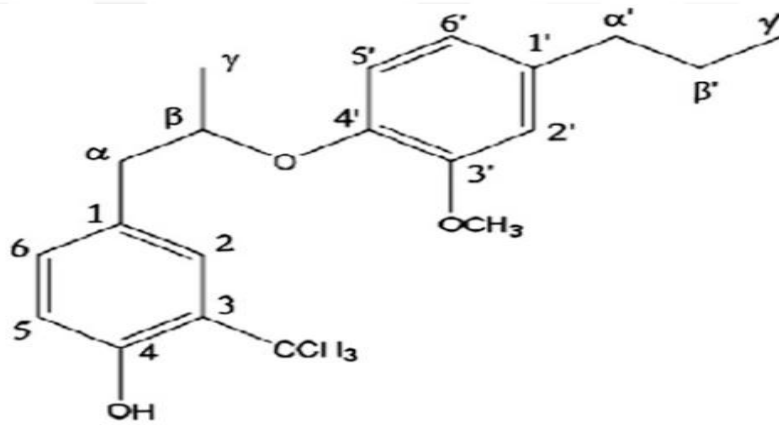
2.4.2. Hemiselüloz

Çoğu ahşap türünün kuru ağırlığının yaklaşık %20-30'unu oluşturan hemiselüloz, amorf bir heteropolisakkarit olup, selülozdan daha düşük bir

polimerizasyon derecesine sahiptir. Çoğunlukla xylan ve gulucomannan'dan oluşan düz zincirli bir iskeletin yüksek derece dallanmasından oluşur.

2.4.3. Lignin

Lignin, vasküler bitkilerin destek dokularında önemli yapısal malzemeler oluşturan kompleks bir organik polimerdir. Çok polimerize ve özellikle odunsu bitkilerde yaygındır. Odunun selüloz duvarları lignin ile emprenye edilir. Bu sürece lignifikasyon denir. Hücrenin gücünü ve sertliğini büyük ölçüde artırır ve ağaca gerekli sertliği verir. Odunsu bitkilerin dik durmaları için bu şarttır (Rouhi ve Washington 2001). Selülozdan sonra Dünyadaki en bol organik polimerlerden biridir. Doğal lignin, birçok bitkide ağırlıkça %15 ile %32 seviyesinde meydana gelen üç boyutlu bir polimerdir. Hem aromatik hem de alifatik varlıkları içeren karmaşık bir yapıya sahiptir (Nordström 2012).



Şekil 2.2. Lignin yapısı (Ek 2009)

2.5. Biyokütle Kaynakları

Biyoenerji projeleri için prensip olarak mevcut olan biyokütlenin çoğunluğu, tipik olarak yüzde 50'lik bir nem içeriğine sahip sağlam işlenmemiş bitki materyali olarak mevcuttur. Buna ek olarak, insan etkinliği ile bağlantılı olarak mevcut biyolojik kütle kaynakları, özellikle tarım, sanayi, belediye, orman ve diğer ekonomik faaliyetlerden kaynaklanan kalıntılar ve atıklardır.

2.6. Biyokütleden Enerji Elde Etme Yöntemleri

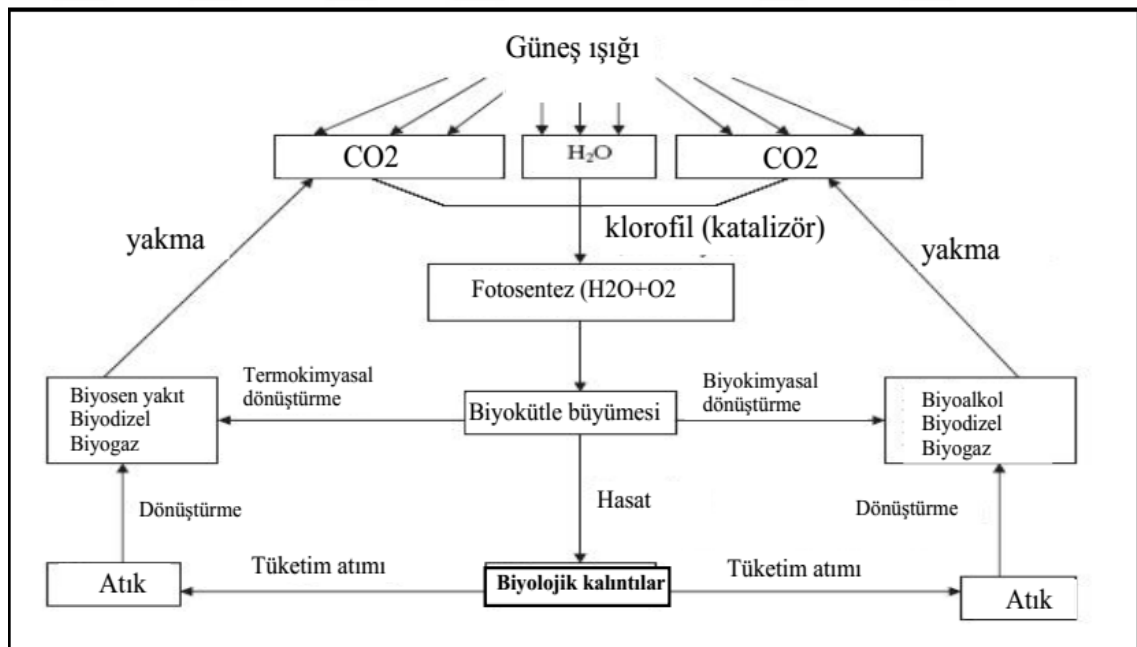
Biyokütleden enerji elde etme yöntemleri genelde termokimyasal ve biyokimyasal olarak iki ana gruba ayrılmakta ve her grup da alt gruplara ayrılmaktadır. Biyokütle dönüşüm teknolojileri dönüşüm sonucunda ısı, katı, sıvı ve gaz formlarda enerji üretmektedir. Anaerobik sindirim (metan açısından zengin gaz eldesi için), fermentasyon (alkol üretimi için şeker fermentasyonu), yağ ekstraksiyonu (biyodizel eldesi için), doğrudan yanma (güç eldesi için), piroliz (biochar, biyoyağ ve gaz eldesi için) ve gazlaştırma (karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H₂) açısından zengin sentez gazı eldesi için) olmak üzere atı farklı biyokütle dönüşüm teknolojisi söz konusudur. Bu teknolojiler ile elde edilen ürünlere bağlı olarak bir dizi ikincil işlemler

(stabilizasyon, susuzlaştırma, yükseltme, rafine etme) söz konusu olabilir (Barber ve Warnken 2008). Biyokütle dönüşüm teknolojileri ile elde edilen ürün/enerji formları farklıdır (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Biyokütle dönüşüm teknolojileri ve elde edilen ürün/enerji formları (Barber ve Warnken 2008)

Biokütle dönüşüm Teknolojisi	Enerji Türü			
	Isı	Katı	Sıvı	Gaz
Anaerobik Sindirim				x
Fermentasyon			x	
Yağ Ekstraksiyonu			x	
Doğrudan Yanma	x			
Piroliz	x	x	x	x
Gazlaştırma	x		x	x

Biyokütle dönüşüm teknolojilerinin seçimi, biyokütlenin yapısına ve istenen ürün çıktılarına göre ayarlanmalıdır. Yukarıdaki tablodan, anaerobik sindirim, fermantasyon ve yağ ekstraksiyon teknolojilerinin, kolaylıkla çıkarılabilir yağlar ve şekerler veya yüksek su içerikleri olan spesifik biyokütle mevcut olduğunda uygun oldukları görülmektedir. Biyokütleden ısı ve güç gerektiğinde doğrudan yanma veya gazlaştırma daha uygundur. Biyokütlenin sadece piroliz yoluyla termal olarak işlenmesi, yukarıdaki ürün formlarının hepsine platform sağlayabilir. Biyokütle teknolojisinin temel aşamaları Şekil 2.3’de görülmektedir.



Şekil 2.3. Karbon döngüsü, fotosentez ve biyokütle teknolojilerinin temel aşamaları

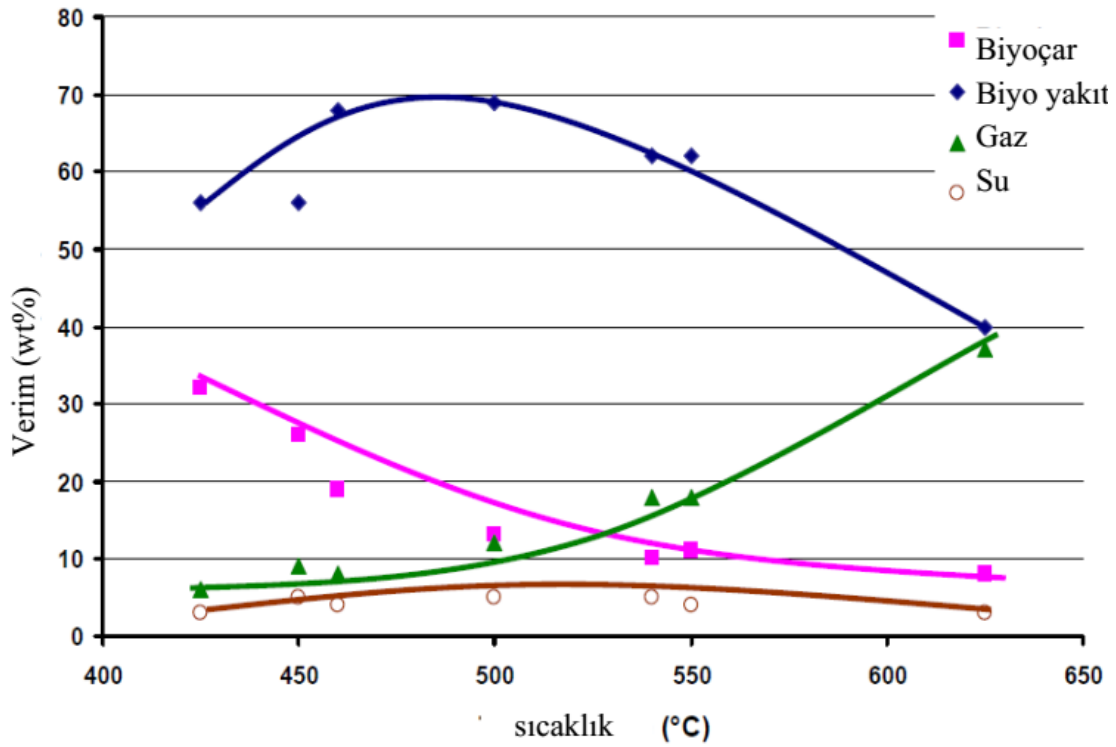
2.7. Piroliz

Piroliz, oksijenin yokluğunda, yüksek sıcaklıklarda ve atmosferik basınç altında biyokütlenin ayrışması işlemidir. Bu sözcük yangın anlamına gelen “pyro” ve parçalanma veya parçalara ayrılma anlamına gelen “lysis” sözcüklerinden oluşmaktadır. Güney Avrupa’da ve Ortadoğu’da 5500 yılı aşkın süre önce, odun kömürü üretimi için piroliz teknolojisi kullanılmıştır (Antal ve Gronli 2003). Piroliz önemli bir teknolojidir, çünkü biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvılar kolayca ele alınabilir, depolanabilir ve taşınabilir (Czernik ve Bridgwater 2004; Maher ve Bressler 2007). Azot ve argon gibi atıl gazlar genellikle piroliz ortamından oksijeni uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Piroliz sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Elde edilen ürünlerin miktarı ve içeriği, çeşitli parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Biyokütlenin pirolizinden, yoğunlaşabilir bir gaz (sıvı) ve yoğunlaşmayan bir gaz (birincil gaz) üretilir. Yoğunlaşabilen gaz ürünü ağır moleküllerden oluşur ve pirolitik yağ, katran ve biyoyağ olarak bilinen isimlerle ifade edilmektedir.

Siyah renkli yoğun katranımsı sıvı ürün biyokütlerdeki selüloz, hemiselüloz ve ligninin ayrışması sonucu oluşmaktadır. Sıvı ürün, fenolik eterler, alkil fenoller, heterosiklik eterler ve poliaromatik hidrokarbonlar gibi oksijenli hidrokarbonlar ve su içermektedir (Di Blasi 2008). Biyokütleden enerji dönüşüm prosesleri arasında piroliz, depolama, taşıma ve yanma motorları, kazanlar, türbinler vb. gibi uygulamalarda çok yönlülüğün avantajlarından dolayı sıvı yakıt ürününün üretiminde daha fazla ilgi çekmektedir. Geçmişte, farklı biyokütle türünün piroliziyle biyoyağ ve diğer ürünlerin (kömür ve gaz) üretimi kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Asadullah et al. 2007; A. Demirbas 2005). Biyokütle pirolizi, piroliz yağı (biyoyağ) üretimi için en umut verici termokimyasal dönüşüm teknolojisi gibi görünmektedir. Pirolitik yağ, stratejik bir değere sahiptir, çünkü yüksek kalorili bir sıvı olarak; depolanması, taşınması ve kullanımı petrole benzemektedir. Nakil yakıtları için hafif hidrokarbonlar elde etmek için yükseltilebilir. Ayrıca, çoğu kömür ve petrole dayalı yakıtlar, biyokütle yağları düşük seviyeli aromatikler ve sülfür içerir (Kockar, Onay, Putun, & Putun 2000). Piroliz teknolojisi, yüksek yakıt-besleme oranları ile biyoyakıt üretme kabiliyetine sahiptir. Bu nedenle, piroliz, biyokütleyi son yıllarda biyoyakıt haline dönüştürmek için etkili bir yöntem olarak daha fazla ilgi görüyor (Demirbaş 2002). İlkel piroliz teknolojisinin dezavantajları arasında yavaş üretim, düşük enerji verimi ve aşırı hava kirliliği sayılabilir. Bu nedenle, belirli bir biyokütle türünden mümkün olan en yüksek enerjiyi elde etmek için teknoloji geliştirilmesi karlı bir yatırım için önemli bir adım olarak devam etmektedir.

2.7.1. Piroliz Prensipleri

Organik maddenin piroliz işlemi çok karmaşıktır ve organik madde reaktif olmayan bir atmosferde ısıtıldığında eş zamanlı ve ardışık reaksiyonlardan oluşur. Bu süreçte; biyokütlerdeki organik bileşenlerin termal bozunması 350-550°C’de başlar ve hava/oksijen olmadan 700-800°C’ye kadar yükselir (Fisher, Hajaligol, Waymack, & Kellogg, 2002). Biyokütlenin bünyesindeki uzun zincirli karbon, hidrojen ve oksijen bileşikleri, piroliz koşulları altında gazlar, yoğunlaşabilir buharlar (katı ve sıvı yağlar) ve katı kömür şeklinde daha küçük moleküllere ayrışmaktadır. Bu bileşenlerin her birinin ayrışma hızı ve derecesi, biyokütle özellikleri, reaktör (piroliz) sıcaklığı, ısıtma hızı ve reaktör tipi gibi parametrelere bağlıdır.



Şekil 2.4. Piroliz sonucu ürün verimleri (International Energy Agency 2006)

2.7.2. Piroliz Çeşitleri

Çalışma koşullarına bağlı olarak, piroliz üç ana kategoriye ayrılabilir: yavaş, hızlı ve flaş piroliz. Bunlar, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, biyokütle partikül boyutu, vb. bakımından farklılık gösterir.

Çizelge 2.4. Piroliz çeşitleri ve koşulları (Balat vd. 2009)

Piroliz türü	Katı kalış süresi	Isı miktarı (K/S)	Biyokütle partikül boyutu (mm)	Sıcaklık (K)	Ürün verimi (%)		
					Yakıt	Çar	Gaz
Yavaş	450-550	0.1-1	5-50	550-950	30	35	35
Hızlı	0.5-10	10-200	<1	850-1250	50	20	30
Flaş	<0.5	>1000	<0.2	1050-1300	75	12	13

2.7.2.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızlarında, biochar üretimini arttırmak için binlerce yıldır kullanılmaktadır. Saatler ve hatta günler boyunca süren yavaş piroliz prosesi sonucunda, biyokütle %35'e varan oranlarda biochar'a dönüştürülmektedir. Bu proseste piroliz buharının kalış süresi çok yüksek (5-30 dakika) ve buhar fazındaki bileşenler birbirleriyle reaksiyona girmeye devam etmekte ve katı ve diğer sıvıların oluşmasına neden olmaktadır (A. V. Bridgwater, Meier & Radlein, 1999).

Yavaş piroliz, kaliteli biyoyağ üretimi için uygun olmayan bazı teknolojik kısıtlara sahiptir. Ürünün yavaş piroliz sırasında parçalanması yüksek kalış süresine bağlı olarak meydana gelir ve biyoyağ verimi ve kalitesini olumsuz şekilde etkileyebilir. Ayrıca, uzun kalış süresi ve düşük ısı transferi ekstra enerji girdisi gerektirmektedir (Demirbaş 2005; Tippayawong vd. 2008).

2.7.2.2. Flaş piroliz

Biyokütleden katı, sıvı ve gazlı yakıt üretimi için umut vadeden bir süreçtir ve biyoyağ verimi %75'e kadar ulaşabilmektedir. Flaş pirolizin ana kriterleri:

- atıl bir atmosferde hızla buharlaşma,
- partiküllerin yüksek ısıtma hızı,
- yüksek 450-1000°C arasındaki reaksiyon sıcaklıkları ve çok kısa gaz kalış süresi (1 s)

2.7.2.3. Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz işleminin temel özellikleri yüksek ısı transferi ve ısıtma hızı, çok kısa buhar kalış süresi, yüksek biyoyağ verimi için buharlar ve aerosollerin hızlı soğutulması ve reaksiyon sıcaklığının hassas kontrolüdür. Yüksek biochar üreten yavaş piroliz ile karşılaştırıldığında, hızlı piroliz çoğunlukla biyoyağ ve az miktarda hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit gibi kalıcı gazlar üretir. Genel olarak, hızlı pirolizde kullanılan biyokütlenin %75'i biyoyağa (Şekil 2.5), %13'ü biochar'a ve %12'si de çeşitli gazlara dönüşmektedir (Bridgwater 2012).



Şekil 2.5. Hızlı piroliz ürünü biyoyağın görünüşü

2.8. Çalışmanın Amacı

Enerji üretimi için biyobozunur atık malzemelerin kullanılması iki fayda sağlar, bu malzemeleri kullanarak onlardan kurtulmaya ve aynı zamanda enerji üretmeye yardımcı olur.

Bu çalışmada hızlı piroliz substratı olarak bitki ve besin atıklarını kullanılmıştır. Katalizör olarak, üç farklı katalizör kullanılarak, farklı katalizörlerin piroliz ürünündeki rolü incelenmiştir.



3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Biyokütle

Çalışmada, belediye katı atıklarını temsilen park-bahçe atıkları ve mutfak atıkları biyokütle hammaddesi olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan park-bahçe atıkları, Akdeniz Üniversitesi kampüsünden toplanmış, mutfak atıkları ise Akdeniz Üniversitesi Merkez Yemekhanesinden elde edilmiştir (Şekil 3.1). Park-bahçe atıkları toplandıktan sonra yaklaşık üç hafta Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda doğal havada kurutulmuştur. Yüksek nem içeriğine sahip mutfak atıkları yemekhaneden alındıktan ve mixer ile laboratuvarda ufalandıktan sonra laboratuvardaki etüvde 105°C'de 24 saat kurutulmuş, ancak, hala yüksek nem içeriğine sahip olduğundan laboratuvarda üç hafta kadar daha doğal havada kurutulmuştur. Kurutulan park-bahçe ve mutfak atıkları laboratuvarda bulunan değirmende öğütülmüştür. Öğütülen atıklar istenilen parçacık boyutları (0.5-1.0, 1.0-1.5 ve 1.5-2.0 mm) elde edilecek şekilde elek sisteminde elenmiştir. İstenilen parçacık boyutundaki hammadde örnekleri hızlı piroliz deneylerinde kullanılmak üzere hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.1. Biyokütle olarak kullanılan hammaddeler

3.1.2. Katalizör

Ham biyoyağ, yüksek oranda su ve oksijen içeriği, düşük pH ve ısı değeri, termal kararsızlık ve güçlü korozivitesi olan koyu kahverengi viskoz bir sıvıdır. Birkaç oksijenli kimyasal işlevsellik (örneğin, karbonil grupları, asitler, alkol, aldehytler, esterler, ketonlar, şekerler, monofenoller) ve biyokütle ligninden türetilen fenolik oligomerler içeren karmaşık bir karışımdır (Mullen & Boateng 2008). Biyoyağın düşük pH'sı (2.5), karboksilik asit içeriğine (esas olarak formik ve asetik) bağlıdır. Fenolik oligomerlerin varlığı, biyoyağ eğiliminin zaman içinde polimerleşmesine ve asitler tarafından desteklenen aldol reaksiyonlarına neden olur. Bu dezavantajları ham biyoyağı, yakıt olarak doğrudan kullanım için uygun ve uzun süreli depolama için sorunlu hale getirmektedir. Dolayısıyla, biyoyağın bu olumsuz kalitesi çeşitli yöntemlerle geliştirilebilir veya iyileştirilebilir. Bu amaçla, yaygın olarak kullanılan iki

yöntem bulunmaktadır: hidrojen ile oksijensizleştirme ve katalizör ile parçalama. Hidrojen ile oksijensizleştirme yönteminde yüksek oranda hidrojen kullanılması ve yüksek basınç altında çalışıldığından sistemin dizaynı ve işletilmesi maliyetli olduğundan bu çalışmada, doğal katalizör ile parçalama tekniği uygulanarak, hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağ iyileştirilmiştir. Bu çalışmada, katalizör olarak kalsit, dolomit ve zeolit kullanılmıştır.

Kalsit, bir karbonat minerali olup, kalsiyum karbonatın (CaCO_3) en kararlı polimorfudur. Dolomit (MgO-CaO), katran moleküllerini parçalayıp gazlara dönüştürmek amacıyla reaktörde biyokütle yatağından sonra katalizör yatağına yerleştirilir (Bulushev & Ross 2011). Dolomit, O/C oranını etkili bir şekilde düşürmekte ve biyoyağ'da bulunan karboksilik asitleri ve şekerleri (esas olarak levoglucosan) açığa çıkarmaktadır. Verimli CO_2 yakalama özelliği göstererek 600 °C'de 0.5 saat reaksiyondan sonra iyi bir deoksijenizasyon ($\approx 70\%$) özelliği göstermektedir (Valle vd. 2014). Deneylerde kullanılan dolomite ilişkin bir görüntü Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Katalizör olarak kullanılan dolomite ilişkin bir görüntü

Zeolit, mezo-gözenekli metaller gibi heterojen bir katalizör olup, biyoyağın oksijen içeriğini azaltmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Gözenekli aluminosilikat mineralleri (zeolitler), gözenek boyutlarına bağlı olarak mikro-gözenekli veya mezo-gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Gözenek büyüklüğü ve bileşimi bakımından farklı türlerde zeolitler üretilir. Bu katalizör, piroliz reaktöründe (yerinde katalitik hızlı piroliz) biyokütle stoğu ile doğrudan karıştırılabilir. Hem *in situ* hem de *ex situ* katalitik piroliz, aromatikler üretmek için zeolit katalizörleri kullanır (Gou vd. 2017). Deneylerde kullanılan zeolite ilişkin bir görüntü Şekil 3.3'de görülmektedir.

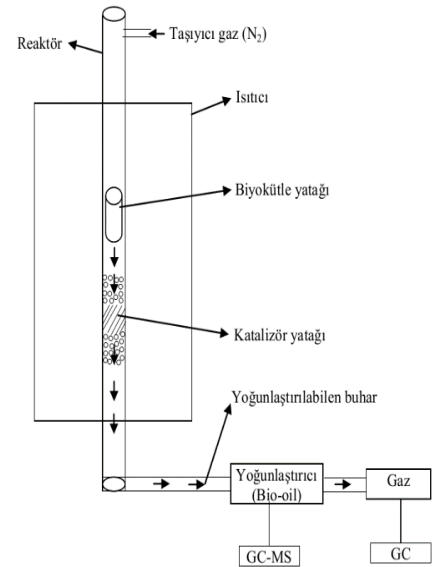


Şekil 3.3. Katalizör olarak kullanılan zeolite ilişkin bir görüntü

3.2. Metot

3.2.1. Hızlı Piroliz Sistemi

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan laboratuvar ölçekli deney düzeneği Şekil 3.4'te görülmektedir. Deney düzeneği özetle şu şekildedir; hammadde (biyokütle) besleme sistemi, camdan yapılmış bir borusal reaktör (3 cm x 1 m), biyokütle ile katalizör yatağı, fırın, ısıl-çift sıcaklık ölçmek için, yoğunlaştırıcı sistemi ve taşıyıcı gaz tankı kullanılmıştır. Reaktör içerisinde oluşan piroliz buharı katalizöre maruz kaldıktan sonra yoğunlaştırıcı içerisinde biyoyağa dönüştürülmüş, yoğunlaşamayan buhar ise gaz olarak atmosfere verilmiştir.



Şekil 3.4. Hızlı piroliz deney düzeneği

3.2.2. Hızlı Piroliz Deneyleri

Hızlı piroliz deneyleri, Çizelge 3.1’de verilen deneme planına göre gerçekleştirilmiştir. Herhangi bir deneyi gerçekleştirmek için, park-bahçe ve mutfak atıklarının 7.5 g karışımından oluşan 15 g biyokütle örneği, hızlı piroliz deney düzeneğinin besleme sistemine yerleştirilmiştir. İlgili parçacık boyutundaki 5g katalizör örneği reaktörde katalizör yatağına yerleştirildikten ve biyokütle yatağı ile katalizör yatağının alt kısımlarına ilgili kalınlıkta cam yünü yerleştirildikten sonra, reaktör hızlı piroliz deney düzeneğine yerleştirilmiştir (Şekil 3.4). Yoğunlaştırıcı sistemin deney düzeneği ile bağlantısı da yapıldıktan sonra sistemin hava sızdırmazlık kontrolü yapılmıştır. Hızlı piroliz deney düzeneğindeki fırının sıcaklığı istenilen sıcaklığa (450 °C, 500 °C, 550 °C) ayarlanmıştır. Daha sonra biyokütle besleme sistemi dâhil hızlı piroliz deney düzeneğinde havasız bir ortam elde etmek amacıyla, taşıyıcı gaz (azot gazı, N₂) ile 1000 mL/dak akış hızında süpürme yapılmıştır. Isıl-çift ile kontrol edilen reaktörün sıcaklığı istenilen değere ulaştığında, besleme sistemindeki biyokütle örneği reaktörün içerisindeki biyokütle yatağına serbest bırakılmıştır. Reaktör içerisinde oluşan piroliz buharı katalizör yatağında bulunan katalizöre maruz kaldıktan sonra yoğunlaştırıcı içerisinde biyoyağa dönüşmektedir. Piroliz buharının yoğunlaşamayan kısmı yoğunlaştırıcıdan geçerek atmosfere verilmektedir. Tüm hızlı piroliz deneylerinde biyokütle örneği 15 g, katalizör miktarı 5 g, taşıyıcı gaz akış hızı 1000 mL/dak ve piroliz reaksiyon süresi 5 dak olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.1. Hızlı piroliz deneylerinin deneme planı

Deney No	Katalizör	Katalizör Parçacık Boyutu (mm)	Sıcaklık (°C)
1	Dolomit	0.5 – 1.0	450
2		0.5 – 1.0	500
3		0.5 – 1.0	550
4		1.0 – 1.5	450
5		1.0 – 1.5	500
6		1.0 – 1.5	550
7		1.5 – 2.0	450
8		1.5 – 2.0	500
9		1.5 – 2.0	550
10	Kalsit	0.5 – 1.0	450
11		0.5 – 1.0	500
12		0.5 – 1.0	550
13		1.0 – 1.5	450
14		1.0 – 1.5	500
15		1.0 – 1.5	550
16		1.5 – 2.0	450
17		1.5 – 2.0	500
18		1.5 – 2.0	550
19	Zeolit	0.5 – 1.0	450
20		0.5 – 1.0	500
21		0.5 – 1.0	550
22		1.0 – 1.5	450
23		1.0 – 1.5	500
24		1.0 – 1.5	550
25		1.5 – 2.0	450
26		1.5 – 2.0	500
27		1.5 – 2.0	550

3.2.3. Analiz

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), bir test örneğindeki farklı maddeleri tanımlamak için gaz-sıvı kromatografisinin ayırma özelliklerini kütle spektrometresinin algılama özelliği ile birleştiren bir analitik tekniktir. GC, bir numunedeki uçucu ve termal olarak kararlı maddeleri ayırmak için kullanılırken; MS, numunenin kütlelerine bağlı olarak tespit eder. Üstün performans, tek ve üçlü dört kutuplu modlarla elde edilir. Çalışma kapsamındaki GC-MS analizleri, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ndeki Agilent 6890 GC ve 5973 inert MS marka GC-MS cihazında hizmet alımı yolu ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. GC-MS analiz cihazı

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Genel olgular

Bu çalışmada 1-1.5 mm partikül büyüklüğüne sahip olan park-bahçe ve mutfak atıklarından 7.5'er g karıştırılarak 15 g biyokütle örneği oluşturularak, toplamda 27 adet hızlı piroliz deneyi gerçekleştirilmiştir.

Atıkların eşit karışımlarından elde edilen biyokütle örnekleri, hızlı piroliz deney düzeneğinde, farklı hızlı piroliz proses parametreleri (sıcaklık ve biyokütle partikül büyüklüğü) ve farklı katalizör kullanılarak hızlı piroliz deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen hızlı piroliz ürünlerinin kütleleri tartılarak dönüşüm verimleri Çizelge 4.1'deki gibi belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. Hızlı piroliz deneylerinin ürün verimleri

Deneme No	Reaktör		Yoğunlaştırıcı		Biochar	Biyoyağ	Gaz
	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası			
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(%)	(%)
1	201.58	207.45	51.08	56.81	39	38	23
2	173.60	178.48	50.21	56.11	33	39	28
3	193.66	198.16	51.12	56.75	30	38	32
4	212.77	218.65	50.27	55.79	39	37	24
5	168.35	172.84	51.27	57.28	30	40	30
6	207.37	211.39	50.28	56.12	27	39	34
7	188.70	194.43	51.27	56.75	38	37	25
8	197.76	202.72	50.37	56.35	33	40	27
9	208.19	212.33	51.24	56.93	28	38	34
10	189.17	195.56	50.27	55.13	43	32	25
11	210.31	215.06	51.08	56.89	32	39	30
12	203.56	207.94	51.15	57.04	29	39	32
13	192.75	199.3	51.18	56.00	44	32	24
14	208.11	212.76	51.21	57.20	31	40	29
15	200.11	204.44	51.20	56.85	29	38	33
16	189.65	195.70	51.11	56.56	40	36	23
17	208.07	212.87	51.20	57.01	32	39	29
18	206.98	211.22	51.14	56.60	28	36	35
19	189.26	194.38	50.26	55.95	34	38	28
20	208.89	213.26	51.09	56.96	29	39	32
21	198.20	202.17	50.43	55.74	26	35	38
22	187.50	193.20	51.24	56.53	38	35	27
23	279.85	281.09	50.21	56.22	8	40	52
24	201.38	205.48	51.13	56.75	27	37	35
25	198.04	201.27	50.23	56.15	22	39	39
26	208.13	212.69	51.20	57.12	30	39	30
27	201.94	206.15	50.24	55.76	28	37	35

Dolomit katalizörü kullanıldığında;

- en düşük biochar verimi (%27), 1-1.5 mm biyokütle partikül büyüklüğü ve 550°C’de,
- en yüksek biochar verimi (%39), 0.5-1 mm partikül büyüklüğü ve 450°C’de,
- en düşük biyoyağ verimi (%37), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 550°C’de,
- en yüksek biyoyağ verimi (%40), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 500°C’de,
- en düşük gaz ürün verimi (%23), 0.5-1 mm partikül büyüklüğü ve 450°C’de,
- en yüksek gaz ürün verimi (%34), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 550°C’de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Kalsit katalizörü kullanıldığında;

- en düşük biochar verimi (%28), 1.5-2 mm partikül büyüklüğü ve 550°C’de,
- en yüksek biochar verimi (%44), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 450°C’de,
- en düşük biyoyağ verimi (%32), 0.5-1 mm partikül büyüklüğü ve 450°C’de,
- en yüksek biyoyağ verimi (%40), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 500°C’de,
- en düşük gaz ürün verimi (%23), 1.5-2 mm partikül büyüklüğü ve 550°C’de,
- en yüksek gaz ürün verimi (%35), 1.5-2 mm partikül büyüklüğü ve 550°C’de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Zeolit katalizörü kullanıldığında;

- en düşük biochar verimi (%8), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 500°C’de,
- en yüksek biochar verimi (%38), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 450°C’de,
- en düşük biyoyağ verimi (%35), 0.5-1 mm partikül büyüklüğü ve 550°C’de,
- en yüksek biyoyağ verimi (%40), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 500°C’de,
- en düşük gaz ürün verimi (%27), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 450°C’de,
- en yüksek gaz ürün verimi (%52), 1-1.5 mm partikül büyüklüğü ve 500°C’de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Ortalama biochar verimleri; dolomit (%33), kalsit (%34) ve zeolit (%27) olarak elde edilmiş ve görüldüğü gibi en yüksek ortalama verim kalsit katalizörü kullanıldığında elde edilmiş, ancak, özellikle dolomit ve kalsit katalizörlerinin ortalama biochar verimleri birbirine çok yakın fakat zeolit katalizörünün ortalama biochar verimi biraz daha düşük olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Ortalama biyoyağ verimleri; dolomit (%38), kalsit (%37) ve zeolit (%38) olarak elde edilmiş ve görüldüğü gibi en yüksek ortalama verim aynı değere sahip olan dolomit ve zeolit katalizörleri kullanıldığında elde edilmiş, ancak, bu iki katalizör ile kalsit katalizörünün ortalama biyoyağ verimindeki fark sadece %1 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.1).

Ortalama gaz verimleri; dolomit (%29), kalsit (%29) ve zeolit (%35) olarak elde edilmiş ve görüldüğü gibi en yüksek ortalama verim zeolit katalizörü kullanıldığında elde edilmiş, ancak, dolomit ve kalsit katalizörlerinin ortalama gaz verimleri birbirine eşit ve zeolit katalizörünün ortalama gaz veriminden %6 daha düşük olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi; dolomit, kalsit ve zeolit katalizörleri kullanıldığında; en yüksek ortalama biyoyağ veriminde ve en düşük ortalama gaz veriminde elde edilmiş, ortalama biochar verimi ise bu ikisi arasında yer almıştır.

Deneyler sonucunda elde edilen biyoyağ’ın yapısı veya kalitesi GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. GC-MS analizi ile biyoyağ’ın temel bileşenleri olan asitler, alkoller, şekerler, aldehidler, ketonlar, vb. ile bunların alt bileşiklerinin (cihazın kütüphanesinde tanımlı olduğu kadarıyla) belirlenmesi amaçlanmıştır.

4.1.1. Sıcaklık 450 °C /farklı katalizörler/ farklı katalizör boyutları

Çizelge 4.2. Piroliz sıcaklığı 450°C olduğunda elde edilen ürün verimleri

Deneme No	Reaktör		Yoğunlaştırıcı		Biochar (%)	Biyoyağ (%)	Gaz (%)
	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası			
	(g)	(g)	(g)	(g)			
1	201.58	207.45	51.08	56.81	39	38	23
4	212.77	218.65	50.27	55.79	39	37	24
7	188.7	194.43	51.27	56.75	38	37	25
10	189.17	195.56	50.27	55.13	43	32	25
13	192.75	199.3	51.18	56	44	32	24
16	189.65	195.7	51.11	56.56	40	36	23
19	189.26	194.38	50.26	55.95	34	38	28
22	187.5	193.2	51.24	56.53	38	35	27
25	198.04	201.27	50.23	56.15	22	39	39

Sıcaklık 450°C olduğunda, genelde (25 numaralı deney hariç) biochar artış, biyoyağ ve biyogaz ise azalış göstermektedir. Bu da sıcaklığın önemli bir faktör olduğunu gösterir. Katalizör boyutu ve türü; biochar, biyoyağ ve biyogaz miktarını anlamlı bir şekilde etkilemez.

4.1.2. Sıcaklık 500 °C / farklı katalizörler/ farklı katalizör boyutları

Çizelge 4.3. Piroliz sıcaklığı 500°C olduğunda elde edilen ürün verimleri

Deneme No	Reaktör		Yoğunlaştırıcı		Biochar (%)	Biyoyağ (%)	Gaz (%)
	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası			
	(g)	(g)	(g)	(g)			
2	173.6	178.48	50.21	56.11	33	39	28
5	168.35	172.84	51.27	57.28	30	40	30
8	197.76	202.72	50.37	56.35	33	40	27
11	210.31	215.06	51.08	56.89	32	39	30
14	208.11	212.76	51.21	57.2	31	40	29
17	208.07	212.87	51.2	57.01	32	39	29
20	208.89	213.26	51.09	56.96	29	39	32
23	279.85	281.09	50.21	56.22	8	40	52
26	208.13	212.69	51.2	57.12	30	39	30

Çizelgeden görüleceği üzere genellikle biochar azalır, biyogazın yanı sıra biyoyağ da artış gösterir. Katalizör türü ve boyutuda anlamlı bir şekilde sonuçları değiştirmez.

4.1.3. Sıcaklık 550 °C / Farklı boyutta farklı katalizörler

Çizelge 4.4. Piroliz sıcaklığı 550°C olduğunda elde edilen ürün verimleri

Deneme No	Reaktör		Yoğunlaştırıcı		Biochar (%)	Biyoyağ (%)	Gaz (%)
	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası			
	(g)	(g)	(g)	(g)			
3	193.66	198.16	51.12	56.75	30	38	32
6	207.37	211.39	50.28	56.12	27	39	34
9	208.19	212.33	51.24	56.93	28	38	34
12	203.56	207.94	51.15	57.04	29	39	32
15	200.11	204.44	51.2	56.85	29	38	33
18	206.98	211.22	51.14	56.6	28	36	35
21	198.2	202.17	50.43	55.74	26	35	38
24	201.38	205.48	51.13	56.75	27	37	35
27	201.94	206.15	50.24	55.76	28	37	35

Sıcaklık artınca (550°C) biyoyağ miktarı 500°C'ye kıyasla azalış göstermektedir.

4.2. Biyoyağ Kalitesinin Belirlenmesi

Biyoyağ, lignin selüloz ve hemiselülozlar depolimerizasyondan ve parçalanmasından elde edilen çok bileşenli organik bir karışımdır. Esas olarak asitler, aldehitler, ketonlar, esterler, fenoller, alkoller ve eterler gibi çeşitli oksi-bileşiklerden oluşur. Hızlı piroliz işlemi, biyoyağ olarak adlandırılan koyu, kahverengi, viskoz sıvı oluşumuna neden olur. Asitler, şekerler, esterler, ketonlar, aldehitler, furanlar, fenoller, guaiacols ve su gibi 200'den fazla bileşikten oluşur. Standart gereklilik, iyileştirilecek biyoyağın özelliklerine ihtiyaç duyar.

Isıtma değeri; Isıtma değeri biyoyağın yanması sırasında açığa çıkan enerji miktarıdır ve genellikle MJ/kg olarak ifade edilir. Biyo-yağın enerji içeriği, ısıtma değeriyle açıklanmaktadır. Biyoyağın ısıtma değeri yüksek olmalıdır (Mortensen, Grunwaldt, Jensen, Knudsen, & Jensen, 2011).

Viskozite; Viskozite biyo-yağın akış karakteristiğiyle ilgilidir. Olefinler gibi son derece reaktif bileşikler, biyoyakıtın moleküler kütlelerini artıran termodinamik denge için polimerleşmeye eğilimlidir. Ketonlar, aldehitler ve asitler gibi bileşikler, polimerleri meydana getiren eterleri ve asetalleri oluşturma eğilimindedirler. Bu koşullar biyo-petrolün viskozitesinin artmasına yol açarak sıvı yakıtlara alternatif olarak uygun değildir (Oasmaa ve Czernik 1999).

Asidik; Formik asit ve asetik asitler gibi organik asitlerin varlığı, biyo-petrolün asidik yapıda olmasının başlıca nedenidir. Alternatif yakıt için çok uygun olmayan yaklaşık 2-4 pH değerine sahiptir (Oasmaa vd. 2010; Wittkowski vd. 1992).

Biyoyağ kalitesini katalizör ile yükseltmek; Katalitik piroliz işlemi CaO, MgO, ZnO ve dolomit gibi ucuz baz metallerle yapılabilir, bu da istenmeyen bir durumdur. biyo-yağdan bileşenler. CaO ve CaO.MgO (dolomit) kullanımı asitliği ve oksijen içeriğini azaltır (Biddy vd. 2013).

Bu çalışmada, biyoyağın kalitesini arttırmak üzere üç farklı katalizör uygulanmıştır. Her üç katalizör uygulandığında:

- Biyoyağ içerisinde en fazla bulunan kimyasal organik asit, biyoyağın asidik karakter göstermesine sebep olmaktadır ki, biyoyağın stabilitesi açısından istenmeyen bir durumdur.
- Elde edilen biyoyağda aromatik maddeler az miktarda bulunmakta, bu da biyoyağın ısıtma değerini oldukça azaltmaktadır.
- Biyoyağ içerisinde hidrojen ve oksijen içeren maddeler de bulunmakta ve bu maddeler biyoyağın viskozitesini etkilemekte ve biyoyağın kalitesini düşürmektedir.

GC-MS sonuçlarında, biyoyağ içerisindeki yaklaşık 70 bileşenden GC-MS pik alanları 0,50 ve üzeri olan birçok bileşen içermektedir. Pik alanlarına bakılarak sonuçlar değerlendirildiğinde, hızlı piroliz sonucu elde edilen başlıca ana bileşiklerin asetik asit, 1,2-benzenediol, furfural alkol vb. olduğu gözlenmiştir. Asetik asit veya diğer ismi ile etanoik asit basit yapılı bir organik asittir ve biyolojik yollarla elde edilebilen, suda çözünme özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Benzenediol çevresel ve biyolojik anlamda önemli bir bileşiktir. Benzenediol ve benzenetriol beraber kullanıldığında doğal sular için basit bir ön arıtma özelliğine sahiptir. Furfural ise, saman veya mısır koçanı gibi artıklardan üretilir. Birçok reçine ve organik madde sentezinde, petrol arıtımında, ayrıca çözücü özelliği olması sebebiyle makine yağlarının saflaştırılması gibi işlemlerde kullanılır.

Biyoyağ verimine ilişkin literatürde ki değerler incelendiğinde, biyokütleden ağırlık olarak %75'lik bir oranla sıvı ürün eldilmekte olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilmiş olan bu çalışmada ortalama biyoyağ verimi dolomit (%38), kalsit (%37) ve zeolit (%38) olarak elde edilmiştir. Biyoyağ verimi deneyde kullanılan biyokütle çeşidine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışma sonuçlarına göre, kullanılan katalizör çeşidinin de verimi etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca katalizör parçacık boyutunun da verimi etkileyen bir diğer önemli parametre olduğu görülmüştür. Konuyla ilgili özellikle doğru katalizörün seçilmesi ve kullanımı ile istenilen verimli ürünün elde edilmesine ilişkin araştırmalar devam etmektedir.

Katalizör partikülünün yüzeyinin fazla olması sonucunda, yanma sırasında ki tarın tutulmasını sağlar ve ürün verimi artar. Katalizörün toz şekline getirilerek kullanılması ise verimi olumsuz etkileyen bir durumdur. Bu sebeple katalizör partikül boyutunun çalışmaya göre iyi seçilmesi ve biyoyağın katalizör yüzeyi ile en iyi şekilde temas etmesi için parçacık boyutunun uygun tespit edilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada seçilen 3 çeşit katalizör partikülünün boyutu olan; 0,5-1 mm, 1-1,5 mm ve 1,5-2 mm'lik boyutlardan verimi arttıran 1-1,5 mm parçacık boyutundaki katalizör olduğu ortaya çıkmıştır.

Biyoyağ içerisinde ortaya çıkan oksijen varlığı, düşük enerji yoğunluğuna sebep olduğu için istenmemektedir. Oluşan bu oksijenin ortamdan uzaklaşmasını sağlayan parametre sürükleyici gaz akış hızıdır. Literatürde yapılan birçok araştırmada en çok azot gazı akış hızı kullanılmıştır. Bu çalışmada da azot gazı akış hızı 1000 mL/dak olarak sabit tutulması tercih edilmiştir.

5. SONUÇLAR

- Tez çalışmasında, belediye katı atıklarının organik kısımlarından hızlı piroliz yöntemi ile biyoyağ elde ederken, hızlı piroliz proses parametreleri olan sıcaklık ve biyokütle partikül büyüklüğü ile farklı katalizör uygulamasının biyoyağ verim ve kalitesine etkileri araştırılmıştır.
- Ayrıca, katalizör miktarı sabit tutularak, doğada bol bulunan, ucuz ve literatürde yaygın olarak kullanılan doğal katalizörler (dolomit, kalsit, zeolit) kullanılmaktadır. Diğer bütün parametre değerleri gibi biyokütle örneği miktarıda sabit tutularak her bir deneyde bu parametre değerlerinden birisinin değeri değiştirilerek biyoyağ verim ve kalitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.
- Hızlı piroliz deneyleri sonucunda elde edilen biyoyağ'ın miktar ve kalitesini etkileyen piroliz sıcaklığı (450°C, 500°C, 550°C) ve biyokütle partikül büyüklüğü gibi hızlı piroliz parametrelerinin optimum değerleri belirlenmektedir.
- Akdeniz Üniversitesi kampüs alanında park-bahçe ve mutfak atıkları toplanarak biyokütle örneği olarak seçilmiştir. Öncelikle mutfak atıklarından oluşan biyokütle örneği blenderdan geçirilerek daha küçük ebata getirilmiş ve 105°C'ye ayarlanmış etüvde 12 saat bekletilmiştir.
- Kurutulan mutfak atıkları ile toplanan park-bahçe atıkları eşit miktarda alınarak homojen bir şekilde karıştırılmıştır ve değirmende öğütülmüştür. Elde edilen biyokütle örneği elek yardımıyla $1.0 < D_p < 1.5$ mm parçacık boyutuna getirilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere uygun şartlarda laboratuvar ortamında depolanmıştır.
- Hızlı piroliz deneylerinde kullanılacak doğal katalizörler (dolomit, kalsit, zeolit) yüksek sıcaklıkta çalışan vakumlu kül fırınında kademeli olarak kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur (60°C'de 2 saat, 80°C'de 1 saat, 120°C'de 1 saat ve 550°C'de 2 saat).
- Park-bahçe ve mutfak atıklarının eşit karışımlarından elde edilen $1.0 < D_p < 1.5$ mm sabit parçacık boyutlu 15 g'lık biyokütle örnekleri, üç çeşit parçacık boyutuna (0.5-1.0, 1.0-1.5, 1.5-2.0 mm) sahip dolomit, kalsit ve zeolit ile karıştırılarak, 1000 mL/dak sürükleyici gaz akış hızı ve 450, 500, 550°C piroliz sıcaklıkları ile laboratuvarımızda tasarlanan sabit yataklı bir piroliz reaktörü içerisinde hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.
- Çalışmanın sonraki aşamasında hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ'ın yapısı veya kalitesi "GC-MS ve Elementel Analiz" cihazları ile analiz edilmiştir.

- Ortalama biochar verimleri; dolomit (%33), kalsit (%34) ve zeolit (%27) olarak elde edilmiş ve görüldüğü gibi en yüksek ortalama verim kalsit katalizörü kullanıldığında elde edilmiş, ancak, özellikle dolomit ve kalsit katalizörlerinin ortalama biochar verimleri birbirine çok yakın fakat zeolit katalizörünün ortalama biochar verimi biraz daha düşük olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.1).
- Ortalama biyoyağ verimleri; dolomit (%38), kalsit (%37) ve zeolit (%38) olarak elde edilmiş ve görüldüğü gibi en yüksek ortalama verim aynı değere sahip olan dolomit ve zeolit katalizörleri kullanıldığında elde edilmiş, ancak, bu iki katalizör ile kalsit katalizörünün ortalama biyoyağ verimindeki fark sadece %1 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.1).
- Ortalama gaz verimleri; dolomit (%29), kalsit (%29) ve zeolit (%35) olarak elde edilmiş ve görüldüğü gibi en yüksek ortalama verim zeolit katalizörü kullanıldığında elde edilmiş, ancak, dolomit ve kalsit katalizörlerinin ortalama gaz verimleri birbirine eşit ve zeolit katalizörünün ortalama gaz veriminden %6 daha düşük olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.1).
- Dolomit, kalsit ve zeolit katalizörleri kullanıldığında; en yüksek ortalama biyoyağ veriminde ve en düşük ortalama gaz veriminde elde edilmiş, ortalama biochar verimi ise bu ikisi arasında yer almıştır.
- Hızlı piroliz işleminde sıcaklık en önemli parametrelerden biridir ve maksimum verim için optimum sıcaklık 500°C civarındadır. Sıcaklık 450°C olduğunda, genelde biochar artış, biyoyağ ve biyogaz ise azalış göstermektedir. Bu da sıcaklığın önemli bir faktör olduğunu gösterir. Katalizör boyutu ve türü; biochar, biyoyağ ve biyogaz miktarını anlamlı bir şekilde etkilemez.
- Daha yüksek sıcaklık daha yüksek gaz üretimine, düşük sıcaklık biochar artışına neden olmaktadır.
- Elde edilen bioyağda organik asitler bol miktarda bulunmaktadır. Aromatik maddeler çok az görünmektedir. Hidrojen ve oksijen içeren maddeler bol miktarda bulunmaktadır. Bu parametrelere bakarak elde edilen biyoyağın asidik pH, yüksek viskozite, az ısıtma değeri görünmektedir.
- Üç katalizör arasında çok anlamlı bir fark görünmemektedir.

6. KAYNAKLAR

- Antal, M. J. and Gronli, M. 2003. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640. doi:10.1021/ie0207919
- Asadullah, M., Rahman, M. A., Ali, M. M., Rahman, M. S., Motin, M. A., Sultan, M. B. and Alam, M. R. 2007. Production of bio-oil from fixed bed pyrolysis of bagasse. *Fuel*, 86(16), 2514-2520. doi:10.1016/j.fuel.2007.02.007
- Balat, M., Kirtay, E. and Balat, H. 2009. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147-3157. doi:10.1016/j.enconman.2009.08.014
- Barber, M. and Warnken, M. 2008. Biomass Technology Review: Processing for Energy and Materials. *Crucible Carbon Pty Ltd*.
- Biddy, M., Dutta, A., Jones, S. and Meyer, A. 2013. Ex-situ catalytic fast pyrolysis technology pathway (No. PNNL-22317; NREL/TP-5100-58050). National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO..
- Bridgwater, A. V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94.
- Bridgwater, A. V., Meier, D. and Radlein, D. 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479-1493. doi:10.1016/S0146-6380(99)00120-5
- Bulushev, D. A. and Ross, J. R. H. 2011. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catalysis Today*, 171(1), 1-13. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.005
- Conti, J., Holtberg, P., Diefenderfer, J., LaRose, A., Turnure, J. T. and Westfall, L. 2016. International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040 (No. DOE/EIA--0484 (2016)). USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis.
- Czernik, S. and Bridgwater, A. V. 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18(2), 590-598. doi:10.1021/ef034067u
- Demirbas, A. 2002. Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Conversion and Management*, 43(14), 1801-1809. doi:10.1016/S0196-8904(01)00137-6
- Demirbas, A. 2005. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 33(1), 39-43. doi:10.1016/j.jaap.2004.04.002
- Demirbas, A. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy conversion and management*, 49(8), 2106-2116.
- Demirbas, A. H. 2005. Yields and heating values of liquids and chars from spruce trunkbark pyrolysis. *Energy Sources*, 27(14), 1367-1373. doi:10.1080/009083190523208
- Di Blasi, C. 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), 47-90. doi:10.1016/j.pecc.2006.12.001
- Ek, M. 2009. *Pulping chemistry and technology* (Vol. 2): Walter de Gruyter.
- ETKB. 2018. Petrol. <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Petrol> [Son erişim tarihi: 01.05.2018].

- Farfan, J. and Breyer, C. 2017. Structural changes of global power generation capacity towards sustainability and the risk of stranded investments supported by a sustainability indicator. *Journal of Cleaner Production*, 141, 370-384. doi:10.1016/j.jclepro.2016.09.068
- Farrell, A. E. and Gopal, A. R. 2008. Bioenergy research needs for heat, electricity, and liquid fuels. *Mrs Bulletin*, 33(4), 373-380. doi:DOI 10.1557/mrs2008.76
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. and Kellogg, D. 2002. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2), 331-349. doi:Doi 10.1016/S0165-2370(01)00129-2
- Gou, J. S., Wang, Z. P., Li, C., Qi, X. D., Vattipalli, V., Cheng, Y. T. and Fan, W. 2017. The effects of ZSM-5 mesoporosity and morphology on the catalytic fast pyrolysis of furan. *Green Chemistry*, 19(15), 3549-3557. doi:10.1039/c7gc01395g
- Hall, D. O., Rosillo-Calle, F., Williams, R.H. and Woods, J. 1993. Biomass for energy: Supply prospects. Washington, DC: Island Press. International Energy Agency. 2006. IEA Bioenergy. International Energy Agency.
- Jenkins, B., Baxter, L. L. and Koppejan J. 2011. Biomass combustion, thermochemical processing of biomass: conversion into fuels. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P. and Bohn, A. 2005. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(22), 3358-3393. doi:10.1002/anie.200460587
- Kockar, O. M., Onay, O., Putun, A. E., & Putun, E. (2000). Fixed-bed pyrolysis of hazelnut shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil. *Energy Sources*, 22(10), 913-924.
- Kumar, S., & Gupta, R. B. (2008). Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Subcritical and Supercritical Water in a Continuous Flow Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(23), 9321-9329. doi:10.1021/ie801102j
- Maher, K. D. and Bressler, D. C. 2007. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 98(12), 2351-2368. doi:10.1016/j.biortech.2006.10.025
- McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. doi:Pii S0960-8524(01)00118-3 Doi 10.1016/S0960-8524(01)00118-3
- Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. and Jensen, A. D. 2011. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), 1-19.
- Mullen, C. A. and Boateng, A. A. 2008. Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops. *Energy & Fuels*, 22(3), 2104-2109. doi:10.1021/ef700776w
- Nordström, Y. 2012. *Development of softwood kraft lignin based carbon fibers*. Luleå tekniska universitet,
- Oasmaa, A. and Czernik, S. 1999. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users. *Energy & Fuels*, 13(4), 914-921.
- Oasmaa, A., Elliott, D. C. and Korhonen, J. 2010. Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. *Energy & Fuels*, 24(12), 6548-6554.
- Rouhi, A. M. and Washington, C. 2001. Only facts will end the lignin war. *Chem. Eng. News (April 2)*, 52-56.

- Saxena, R. C., Adhikari, D. K. and Goyal, H. B. 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13(1), 167-178. doi:10.1016/j.rser.2007.07.011
- Tekin, K. and Karagoz, S. 2013. t-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions. *Environmental Chemistry Letters*, 11(1), 25-31. doi:10.1007/s10311-012-0373-3
- Tekin, K., Karagoz, S. and Bektas, S. 2014. A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687. doi:10.1016/j.rser.2014.07216
- Tippayawong, N., Kinorn, J. and Thavornun, S. 2008. Yields and gaseous composition from slow pyrolysis of refuse-derived fuels. *Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 30(17), 1572-1580. doi:10.1080/15567030701258550
- Turkish statistical institute. (2018). population by year. <http://www.turkstat.gov.tr/UstMenu.do?metod=temelist> [Son erişim tarihi: 01.05.2018]
- United Nations Department of Economic and Social Affairs Population Division. 2017. World Population Prospects: The 2017 Revision, Key Findings and Advance Tables. new york:
- Valle, B., Aramburu, B., Santiviago, C., Bilbao, J. and Gayubo, A. G. 2014. Upgrading of Bio-Oil in a Continuous Process with Dolomite Catalyst. *Energy & Fuels*, 28(10), 6419-6428. doi:10.1021/ef501600f
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. and Vassileva, C. G. 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913-933. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105, 40-76. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.041
- Wittkowski, R., Ruther, J., Drinda, H. and Rafiei-Taghanaki, F. 1992. Formation of smoke flavor compounds by thermal lignin degradation. In: ACS Publications.
- World bank. (2018). Country Context. <http://www.worldbank.org/en/country/turkey/overview> [Son erişim tarihi: 01.05.2018]

7. EKLER

EK-1: GC-MS Analiz Sonuçları

Çizelge 7.1. Dolomit katalizörü kullanılarak yapılan hızlı piroliz ürünü biyoyağın GC-MS analiz sonuçları

Kimyasal Bileşen	Nispi Miktar (% Alan)								
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
acetic acid	-	-	8.77	-	1.54	-	11.37	6.89	-
Trimethylamine	-	9.43	-	-	5.43	-	-	-	6.09
benzene, 1-ethyl-4-methyl-	-	-	-	-	-	1.45	-	-	0.56
benzene, 1-ethyl-2-methyl	-	-	-	-	-	0.54	-	-	-
benzene, 1-methyl-3-propyl-	0.50	-	-	-	-	1.38	-	-	-
benzene, 1,2,3-trimethyl-	-	0.59	-	-	-	2.55	-	-	1.17
benzene, 1,2,4-trimethyl-	1.18	1.39	-	-	0.77	-	-	0.77	-
benzene, 1,3,5-trimethyl-	-	-	-	-	-	1.07	-	-	-
benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-
1,2-benzenediol, 3-methoxy-	-	-	-	1.32	-	-	1.27	0.85	-
2-hydroxy-2-methyl-4-pentanone (diacetone)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.57
2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	-	0.65	-	-	-	0.59	-	-	-
2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	-	-	1.47	-	0.75	-	-	-	0.93
2-cyclopenten-1-one	-	-	1.14	1.24	-	-	1.85	1.17	-
dl-serine, methyl ester, hydrochloride	1.84	2.49	-	-	-	6.50	-	-	2.16
ethanone, 1-(2-furanyl)-	-	0.55	-	-	-	-	-	1.24	0.61
2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	-	1.08	-	-	1.13	1.54	-	3.90	1.64
2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	0.77	0.53	-	-	0.69	0.90	0.52
butanoic acid	-	0.61	3.01	1.28	0.63	1.44	1.67	1.75	1.04
oleic acid	43.55	-	-	-	-	-	-	-	-
butanoic acid, 3-methyl-	-	-	-	-	-	-	0.63	-	-
butanal	-	-	-	-	-	-	0.55	-	-
2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2- hydroxy-	-	0.52	-	0.88	-	-	1.30	0.74	-

2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	-	1.08	-	3.28	-	-	3.77	-	-
1,3-cyclopentanedione	-	-	-	-	-	1.43	-	-	-
furfuryl alcohol	0.64	1.06	2.56	2.57	1.09	1.95	2.66	2.60	1.22
2-furancarboxaldehyde	0.63	-	-	-	-	-	1.08	-	-
2-furancarboxylic acid	-	-	-	0.98	-	-	1.37	-	-
2-furancarboxaldehyde, 5-methyl-	-	-	-	0.66	-	-	0.98	-	-
2-furyl-methylketone; 2-acetylfura	-	-	1.01	0.92	-	0.60	1.22	-	-
1,5-cyclooctadiene, perdeutero-	-	-	-	-	-	-	-	0.94	0.50
pentanoic acid	-	-	0.63	-	-	-	-	-	0.50
propanoic acid	0.84	-	4.76	3.62	-	2.83	4.76	-	-
2(5H)-furanone	-	0.84	-	1.97	0.73	-	2.68	1.54	0.60
2(5H)-furanone, 5-methyl-	-	-	-	0.52	-	-	0.64	-	-
1,2-cyclopentanedione, 3-methyl-	0.60	-	1.39	-	0.77	1.48	-	2.41	0.97
1,5-octadiene, 4,8-dibromo-3,7-	1.40	1.54	-	-	0.77	-	-	0.97	-
dichloro-3,7-dimethyl-, (3r*,4s*,5e,7s*)-(-)-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hexanoic acid	-	-	0.67	-	-	-	-	-	0.64
carbamic acid, methyl-, methyl ester	-	-	-	0.79	-	-	-	-	-
Butyl aldoxime, 3-methyl-, syn-	-	-	1.56	-	-	-	-	-	-
N-carbamoylimino-d5-pyridinium	-	-	-	0.59	-	-	-	-	-
betaine 2(5h)-furanone, 5-butyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
heptanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	0.86	-
5-hexenoic acid	-	-	0.97	-	-	-	-	-	0.78
Phenol	0.62	2.13	2.78	1.51	2.08	1.82	1.91	4.71	3.75
phenol, 2-methoxy-4-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	0.63	-
phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	-	-	-	-	-	-	-	0.69	-
phenol, 4-ethyl-	-	0.91	-	-	0.97	-	-	1.92	1.63
phenol, 4-amino-	-	-	0.85	-	-	-	0.64	-	-
phenol, 4-methyl-	-	-	-	1.30	-	-	1.66	-	-
phenol, 2,4-dimethyl-	-	-	-	0.71	-	-	-	0.65	-
phenol, 2,6-dimethoxy-	-	-	-	-	5.69	0.50	-	-	-

6-heptenoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	0.59
p-cresol	-	1.65	1.21	-	1.62	0.96	-	3.78	2.80
m-cresol	-	0.52	0.53	-	0.53	-	-	1.12	1.04
8-nonenoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	0.81
2,3-anhydro-d-mannosan butanoic acid, ethyl ester	-	0.57	-	1.67	-	0.85	2.49	-	0.55
2,6-dimethoxyphenol	-	0.68	-	1.58	0.63	-	2.08	1.78	0.63
9-decenoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	0.55
9-phenanthrenol	-	-	-	-	-	-	-	1.55	-
1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	-	0.54	1.71	-	-	1.42	-	1.98	0.86
4-pyridinol	-	-	2.27	1.90	-	-	-	-	1.21
4-bromo-2-methylbenzoic acid	2.05	-	-	-	-	-	-	3.47	-
dodecanoic acid	-	-	-	-	1.22	-	-	-	0.96
2-methoxybenzenethiol	-	-	-	-	0.58	-	-	-	0.50
octaethylene glycol monododecyl ether	-	-	-	-	5.02	-	-	-	5.65
heptaethylene glycol monododecyl ether	-	-	-	-	-	-	-	-	-
tetradecanoic acid	-	-	-	-	3.18	-	-	-	6.32
15-crown-5	3.73	1.49	14.32	8.10	2.33	9.33	4.94	4.65	6.13
10-undecenoic acid	-	-	-	-	-	-	-	0.57	-
1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane	3.03	1.34	9.65	5.60	4.30	11.24	5.60	0.96	4.15
1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane	1.13	4.49	-	-	1.24	1.85	-	-	0.90
n-hexadecanoic acid	7.75	10.94	-	-	11.53	-	-	-	9.73
octadecanoic acid	-	2.97	-	-	3.89	-	-	-	2.33
9-octadecenoic acid, (E)-	-	12.25	-	-	12.81	-	-	-	10.15
1,4,7,10,13,16,19-heptaoxacyclohenicosane	-	-	-	-	-	-	-	-	0.66
1,4-Eicosanediol	-	1.42	2.59	-	-	-	-	-	-
9,17-octadecadienal, (Z)-	6.88	6.20	-	-	6.70	-	-	-	5.51
propanal	-	-	-	-	-	-	1.44	12.83	-
toluene	-	-	-	-	-	-	-	0.53	-

pyridine	-	-	1.77	1.02	-	1.07	1.03	0.80	-
pyridine, 2-methyl-	-	-	0.92	0.70	-	-	0.72	-	-
pyrazine, 2,6-dimethyl-	-	-	-	-	-	0.86	-	-	-
pyrazine, methyl-	-	-	0.50	-	-	0.62	-	0.86	-
2-methylpyrazine	-	-	0.72	-	-	-	0.59	-	-
2(3H)-furanone, dihydro-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-
mepivacaine metabolite oxazole, 4,5-	-	-	-	-	-	-	-	0.87	-
dihydro-2,4,4-trimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-methyl-2(5H)-furanone	-	-	-	-	-	-	0.69	0.67	-
guaiacol	-	0.65	-	1.31	0.57	-	1.61	1.47	-
maltol	-	-	-	1.17	-	0.63	1.48	0.84	-
anhydro-d-mannosan	-	-	0.79	-	-	-	-	1.56	-
2,6-dimethoxyphenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	-	-	-	0.64	-	-	-	0.99	-
benzoic acid, 2,3,4-trihydroxy-6-	-	-	-	-	1.20	-	-	-	-
propyl-, methyl ester	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-piperidinone, 1-methyl-	-	-	-	0.50	-	-	-	0.57	-
2-(2-aminoethyl)piperidine	-	-	-	-	-	-	0.78	-	-
3 furancarboxylic acid, 5-ethyl-2, 4-	-	-	-	-	-	-	-	1.40	-
dimethyl-,methyl ester	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,4-dimethyl-1,2-cyclopentadione	-	-	-	0.61	-	-	0.67	-	-
3-pyridinol	-	-	-	-	-	1.93	2.11	1.79	-
2,5-pyrrolidinedione	-	-	0.80	0.51	-	-	0.70	0.54	-
2,5-pyrrolidinedione, 3-ethyl-3-methyl-	-	-	-	-	-	-	0.61	-	-
2-pyrrolidinone	-	-	0.58	0.55	-	-	0.72	-	-
4-methyl-1,6-heptadien-4-ol	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-
tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one,	-	5.56	-	-	-	-	-	0.66	-
3-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
methyl-1,4,7,10,13,16-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hexaoxacyclooctadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-	-	-	-	1.79	0.53	-	2.41	-	-
glucopyranose 3-Aminopiperidin-2-one	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Cyclopropanecarboxamide, N-2-methylpropyl									
1,1-dimethyl-2-oxohydrazine	-	-	-	-	-	-	1.50	-	-
1-hydroxy-2-butanone	-	-	-	1.46	-	-	2.32	-	-
gamma-butyrolactone	-	-	0.51	-	-	-	0.56	-	-
oxazole, 4,5-dihydro-2,4,4-trimethyl-	-	-	-	-	-	-	0.88	-	-
4-Octanone	-	-	-	-	-	-	0.88	-	-
3-Aminopiperidin-2-one butanoic acid, 2-methyl-, 2-methyl butyl ester	-	-	-	-	-	-	0.64	-	-
4H-pyran-4-one, 3,5-dihydroxy-2-methyl-	-	-	-	-	0.50	-	0.70	-	-
3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid	-	-	-	-	-	-	0.78	-	-
n,n-dimethylmethanamine	6.18	-	1.05	-	-	19.40	-	-	-
DI-erythro-o-methylthreonine formamide, n-methyl-		-	-	-	-	1.04	-	-	-
1-aminoisopropane-1-carboxylic acid-D3 acetic acid	-	-	-	8.76	-	-	-	-	-

*Deney numaralarına karşılık gelen parameter değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Kalsit katalizörü kullanılarak yapılan hızlı piroliz ürünü biyoyağın GC-MS analiz sonuçları

Kimyasal Bileşen	Nispi Miktar (% Alan)								
	10*	11	12	13	14	15	16	17	18
acetic acid	-	-	-	-	3.73	5.99	-	10.33	-
acetone	-	-	-	20.86	-	-	-	0.89	-
trimethylamine	-	-	-	-	-	-	-	-	11.13
benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1.30	0.78	-	1.51	-	-	1.18	-	-
benzene, 1-ethyl-2-methyl	0.90	0.83	-	1.15	-	-	0.86	-	1.37
benzene, 1-methyl-3-propyl-	1.15	0.73	-	1.30	-	-	1.03	-	-
benzene, 1,2,3-trimethyl-	1.09	1.75	-	1.19	0.63	0.97	2.43	-	1.02
benzene, 1,2,4-trimethyl-	3.06	-	-	3.48	1.36	-	0.95	-	2.79
benzene, 1,3,5-trimethyl-	0.72	0.68	-	0.72	-	-	0.58	-	0.56
benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.68
benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0.60	-	-	0.68	-	-	-	-	-
benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	0.91	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-benzenediol	-	-	-	-	-	-	-	6.25	-
1,2-benzenediol, 3-methoxy-	-	-	-	-	4.49	-	-	1.11	-
1,2-benzenedicarboxylic acid	-	1.47	-	-	-	-	-	-	-
benzenemethanol	-	-	-	-	-	-	-	1.33	-
benzene, diethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.14
2-hydroxy-2-methyl-4-pentanone (diacetone)	0.92	0.60	-	1.17	0.94	-	-	-	-
2-pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.97
2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	-	1.03	1.54	-	1.43	1.46	-	-	1.30
2-cyclopenten-1-one	-	-	1.03	-	-	0.96	1.07	0.96	-
germacyclopent-3-ene, 1,1,3,4- tetramethyl-	-	-	-	-	-	11.32	-	-	-
p-cymene	-	-	-	-	-	-	0.57	-	-
2-methyl-3,3-d2-aziridinetrans-3- deuterocyclopentene-3,5-diol	-	-	-	-	-	-	11.99	-	-
Trimethylamine									

dl-serine, methyl ester, hydrochloride	1.12	1.65	-	2.26	-	-	3.48	-	3.08
dl-Erythro-O-methylthreonine	-	-	1.14	-	-	1.14	-	-	-
formamide, n-methyl-	-	-	-	-	0.86	0.91	0.53	-	0.52
ethanone, 1-(2-furanyl)-	-	-	-	-	0.86	0.91	0.53	-	0.52
2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	-	1.19	3.93	-	2.45	3.20	1.21	4.49	1.77
2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	-	-	-	-	0.69	-	0.69	-
1-penten-3-one, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	0.90	-
butanoic acid	-	0.63	1.98	-	1.11	1.68	0.54	2.02	0.91
oleic acid	-	14.30	-	-	-	-	8.17	-	-
propanal	-	10.01	11.31	-	-	11.95	-	-	-
2-propen-1-ol	-	-	0.52	-	-	0.56	-	-	-
2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	-	-	1.80	-	0.59	-	-	3.32	-
1,3-cyclopentanedione	-	-	-	0.88	-	-	-	-	0.54
1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	-	-	1.00	-	0.67	-	-	-	-
furfuryl alcohol	-	1.05	2.35	-	1.75	2.14	0.79	2.89	1.27
2-furyl-methylketone; 2-acetylfura	-	-	1.08	-	-	-	-	1.04	-
1,5-cyclooctadiene, perdeutero-	-	-	0.58	-	0.59	0.50	-	0.65	0.50
pentanoic acid	-	-	0.54	-	0.50	0.53	-	-	-
propanoic acid	-	-	-	0.99	-	-	1.52	-	-
methanethioamide, N,N-dimethyl-	21.91	-	-	-	-	-	-	-	-
2(5H)-furanone	-	-	-	-	-	-	0.85	2.09	-
2(5H)-furanone, 5-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2(5H)-furanone, 3-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	0.70	-
furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	-	-	-	3.74	-	-	-	-	-
1,2-cyclopentanedione, 3-methyl-	-	0.79	-	0.58	1.57	-	1.05	-	0.82
1,5-octadiene, 4,8-dibromo-3,7-dichloro-3,7-dimethyl-, (3r*,4s*,5e,7s*)-(-)-	-	-	-	-	0.98	-	-	-	-
hexanoic acid	-	-	-	-	0.82	-	-	-	-
1H-imidazole, 4,5-dihydro-2-methyl-	-	0.88	-	-	0.85	-	-	-	-
heptanoic acid	-	-	0.87	-	-	-	-	-	-

5-hexenoic acid	-	-	0.83	-	-	0.72	-	-	-
5-hydroxymethyldihydrofuran-2-one	-	-	-	-	-	-	-	0.87	-
ethyl 5-oxotetrahydro-2-furancarboxylate									
phenol	1.32	2.07	4.28	1.13	3.76	3.69	1.48	1.83	2.58
phenol, 2-methoxy-4-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	-	-	-	-	0.51	-	-	-	-
phenol, 4-ethyl-	0.63	0.94	1.45	-	1.60	1.16	0.60	-	0.80
phenol, 3-amino-	-	-	-	-	-	-	-	0.79	-
phenol, 2,6-dimethoxy-	-	-	0.75	-	-	-	-	-	-
6-heptenoic acid	-	-	0.59	-	-	-	-	-	-
p-cresol	1.12	1.60	2.82	0.93	2.89	2.53	1.42	-	1.61
m-cresol	-	0.51	1.09	-	0.91	0.91	-	-	0.63
8-nonenoic acid	-	-	0.57	-	0.61	0.75	-	-	-
2,3-anhydro-d-mannosan butanoic acid, ethyl ester	-	0.50	-	-	-	0.98	0.84	2.09	-
2-sec-butylbicyclo[2.2.1]heptane	-	0.86	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimethoxyphenol	-	0.63	-	0.55	1.24	0.69	-	1.11	-
9-decenoic acid	-	-	-	-	0.53	-	-	-	-
9-phenanthrenol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	-	-	-	-	-	-	-	2.48	0.75
dodecanoic acid	-	-	-	-	0.95	-	-	-	-
2-methoxybenzenethiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
octaethylene glycol monododecyl ether heptaethylene glycol monododecyl ether	-	-	-	3.96	2.81	-	0.60	-	-
thianaphthene-2-carbonyl chloride	-	0.64	-	-	-	-	-	-	-
tetradecanoic acid	-	5.03	-	-	-	-	-	-	-
15-crown-5	4.96	3.42	3.51	14.38	-	3.50	1.39	2.60	5.16
di-n-octyl phthalate	2.21	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4,7,10,13-	4.59	1.04	3.98	1.23	0.72	6.77	2.42	1.05	5.65

pentaoxacyclopentadecane									
1,4,7,10,13,16-	3.71	1.09	-	0.53	1.86	1.75	4.48	2.15	2.95
hexaoxacyclooctadecane									
1,4,7,10,13-hexaoxacyclopentadecane	-	-	6.31	1.63	-	-	1.29	-	1.72
n-hexadecanoic acid	8.66	12.31	-	7.38	10.04	2.95	9.13	-	6.69
2,4-hexadienal	-	-	-	-	-	-	-	1.87	
octadecanoic acid	-	3.78	-	-	2.73	-	-	-	
9-octadecenoic acid, (E)-	7.49	-	-	-	12.85	-	-	-	4.66
9-phenanthrenol	-	1.59	-	-	-	-	-	-	-
1,4,7,10,13,16,19-	-	-	1.35	-	-	-	4.41	-	-
heptaoxacyclohenicosane									
1,4-Eicosanediol	-	-	-	-	-	-	1.06	-	-
18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-	-	-	-	-	-	2.53	-	-	-
hexaoxacyclononadecane									
9,17-octadecadienal, (Z)-	-	7.41	-	-	7.48	-	-	-	-
9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	-	-	-	-	-	-	3.93	-	-
toluene	-	-	-	-	0.52	0.50	-	-	-
pyridine	-	-	1.32	-	-	1.02	-	1.19	-
pyridine, 2-methyl-	-	-	0.61	-	-	-	-	0.83	-
pyrazine, 2,6-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pyrazine, methyl-	-	-	-	-	-	-	-	0.75	-
2-methylpyrazine	-	-	0.91	-	-	0.53	-	-	-
2-pyrrolidinone	-	-	-	-	-	-	-	0.66	-
2(3H)-furanone, dihydro-	-	-	-	-	-	-	-	0.64	-
mepivacaine metabolite oxazole, 4,5-	-	-	-	-	-	0.57	-	-	-
dihydro-2,4,4-trimethyl-									
guaiacol	-	-	0.54	0.50	0.98	0.51	0.82	0.90	-
maltol	-	-	-	-	-	-	0.79	0.96	-
anhydro-d-mannosan	-	-	0.75	-	-	-	-	-	-
2,6-dimethoxyphenol	0.52	-	-	-	-	-	1.04	-	-
benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	-	-	-	-	0.88	-	-	-	-
2-furancarboxylic acid	-	-	-	-	-	-	-	1.20	-

3 furancarboxylic acid, 5-ethyl-2, 4-dimethyl-,methyl ester	0.50	-	-	-	-	-	0.77	-	-
3-pyridinol	-	-	1.98	-	0.89	1.24	0.77	-	0.85
3-pyridinol, 2-methyl-	-	-	0.78	-	-	0.65	-	-	-
3-pyridinol, 6-methyl-	-	-	0.99	-	-	0.82	-	-	-
4-pyridinol	-	-	-	-	-	-	-	2.19	-
2,5-pyrrolidinedione	-	-	0.87	-	-	1.45	-	1.03	-
2-norpinanol, 3,6,6-trimethyl-	-	-	0.99	-	-	-	-	-	-
tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one,	-	4.70	-	-	-	-	-	-	-
3-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2-methyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose 3-Aminopiperidin-2-one	-	-	1.53	-	1.04	1.63	0.76	-	-
Cyclopropanecarboxamide, N-2-methylpropyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,1-dimethyl-2-oxohydrazine	-	-	-	-	-	-	-	0.90	-
octanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	0.69	-
2H-pyran-2,5(6H)-dione, 3-methoxy-4-phenyl-6-(phenylmethylene)-	-	-	-	-	-	-	-	10.84	-
4-vinylphenol	-	-	0.53	-	-	-	-	-	-
n,n-dimethylmethanamine	-	-	-	-	8.56	-	-	-	-
2,4-Dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	-	-	-	-	-	-	-	4.26	-
1-aminoisopropane-1-carboxylic acid-D3 acetic acid	-	-	6.68	-	-	-	-	-	-

*Deney numaralarına karşılık gelen parameter değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.3. Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan hızlı piroliz ürünü biyoyağın GC-MS analiz sonuçları

Kimyasal Bileşen	Nispi Miktar (% Alan)								
	19*	20	21	22	23	24	25	26	27
acetic acid	5.30	7.73	7.67	5.38	5.25	7.29	11.22	-	6.31
acetamidine hydrochloride acetone	-	-	-	-	-	-	1.21	-	-
azetidine-D1	-	11.08	-	-	-	-	-	-	-
trimethylamine	-	-	-	-	-	-	-	7.25	11.90
benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1.04	-	-	-	-	-	-	0.64	-
benzene, 1-ethyl-3-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	0.72	-
benzene, 1-ethyl-4-methyl-	-	-	-	-	1.18	-	-	-	-
benzene	-	-	-	-	-	0.88	-	-	-
benzene, 1,2,3-trimethyl-	0.89	1.05	-	1.47	2.48	-	-	1.33	1.28
benzene, 1,2,4-trimethyl-	2.02	1.19	-	-	-	-	-	-	-
benzene, 1,3,5-trimethyl-	-	-	0.89	0.71	0.89	-	-	-	0.74
benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-benzenediol	-	9.53	9.25	5.35	5.27	11.01	4.73	-	10.88
tetradecanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	3.91	-
2-hydroxy-2-methyl-4-pentanone (diacetone)	-	-	-	-	-	-	-	0.56	-
2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1.72	2.05	1.70	1.47	1.39	1.52	-	0.76	1.93
2-cyclopenten-1-one	1.65	1.77	1.39	1.73	1.19	1.40	1.95	-	1.69
3,4-dimethyl-1,2-cyclopentadione	-	0.92	-	0.57	-	-	0.88	-	-
3,4-altrosan nonanoic acid	-	-	-	-	-	-	1.13	-	-
dl-serine, methyl ester, hydrochlo ride	-	-	-	-	-	-	-	1.63	-
dodecanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	1.04	-
ethanone, 1-(2-furanyl)-	0.99	-	1.14	-	0.64	-	-	-	-
2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	2.91	4.87	4.71	-	-	4.32	1.99	0.99	4.26
2-cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.72	0.96	0.86	0.58	-	0.79	0.79	0.57	0.91
1-penten-3-one, 2-methyl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
butanoic acid	-	2.43	2.77	1.36	1.21	2.46	2.11	0.61	2.13
2-butanone	-	-	-	-	-	-	0.57	-	0.59

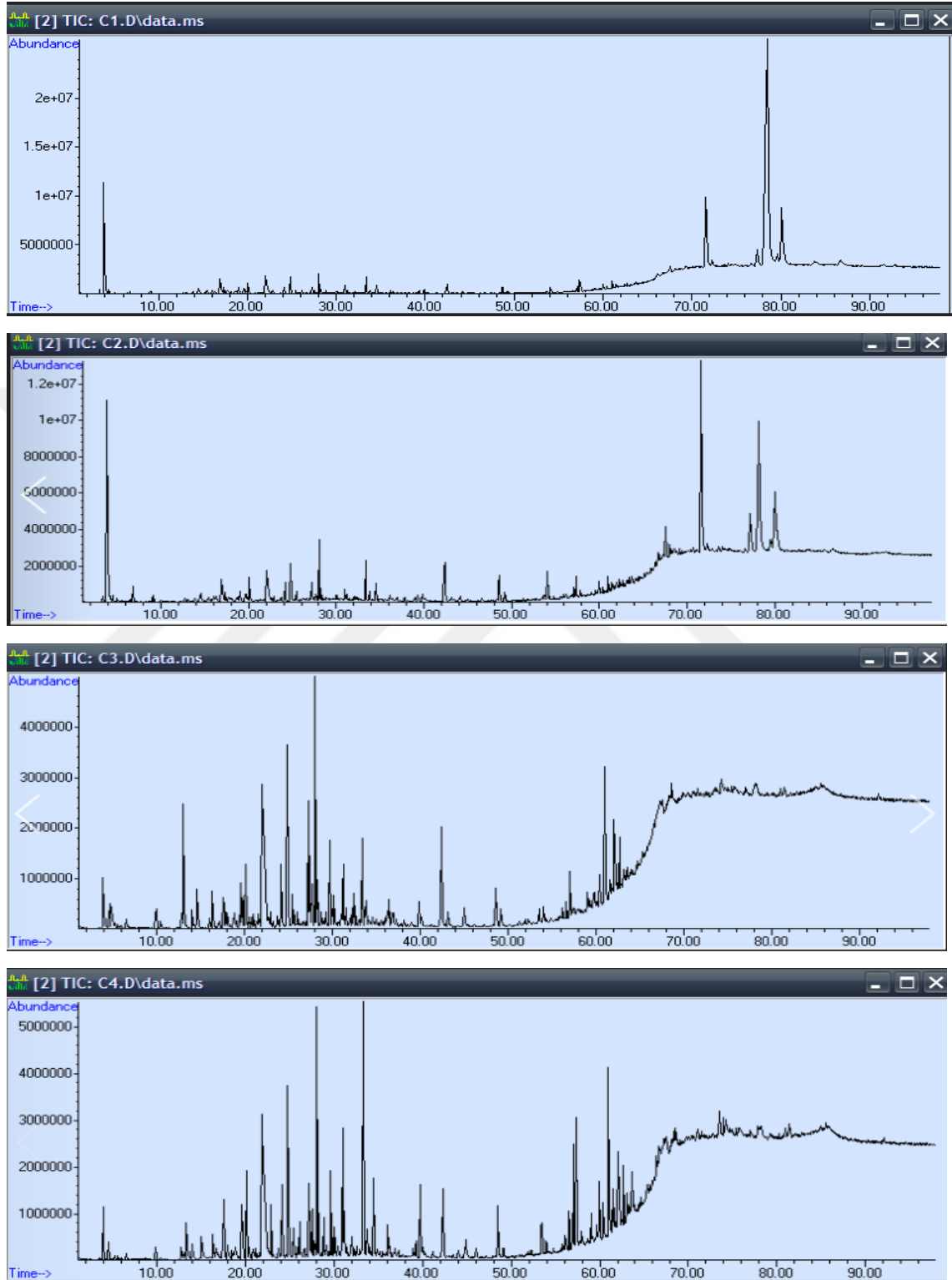
2-butenic acid, (E)-	-	-	-	-	-	1.46	-	-	-
oleic acid	5.71	-	-	-	-	-	-	14.77	-
propanal	-	-	-	-	-	9.50	-	-	-
1,3-propanediamine, n-methyl-	-	-	-	-	-	-	0.85	-	-
2-propen-1-ol	-	-	0.55	-	-	0.62	0.58	-	0.62
2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	-	-	-	1.65	-	-	4.11	-	-
2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	-	-	-	-	-	-	1.05	-	-
3-hydroxy-4-methoxycinnamic acid	-	-	-	-	-	-	-	1.40	-
furfuryl alcohol	1.32	1.53	1.11	1.63	1.49	1.67	2.24	0.53	1.55
2-furyl-methylketone; 2-acetylfura	-	1.42	-	0.96	-	1.03	1.27	-	1.12
1,5-cyclooctadiene, perdeutero-	-	0.75	0.69	-	-	0.57	-	-	0.54
pentanoic acid	0.73	1.29	0.98	0.51	0.70	0.78	1.15	0.99	0.75
4-pentenoic acid	-	-	-	-	-	-	-	-	1.03
propanoic acid, 2-methyl-, dodecylester	-	0.80	-	2.93	2.49	-	5.13	-	-
2-methyl-3,3-d2-aziridine trans-3-deutero cyclopentene-3,5-diol trans-3-deutero cyclopentene-3,5-diol	10.38	-	-	-	-	-	-	-	-
2(5H)-furanone	-	-	-	-	1.01	-	2.35	-	-
2(5H)-furanone, 5-methyl-	0.64	0.52	-	0.53	-	-	0.68	-	-
2(5H)-furanone, 3-methyl-	-	-	-	-	-	-	0.81	-	-
2(5H)-furanone, 4-methyl-	0.60	-	-	-	-	-	-	-	-
2(3H)-furanone, dihydro-	-	0.62	0.51	-	-	-	-	-	-
1,2-cyclopentanedione, 3-methyl-	1.63	2.52	1.11	-	1.34	1.52	-	0.55	1.40
crotonic acid	1.07	2.21	1.83	1.13	-	-	-	1.03	1.50
hexanoic acid	0.87	1.29	0.93	0.76	0.50	-	-	-	1.22
heptanoic acid	-	-	-	-	-	0.98	-	-	-
5-hexenoic acid	-	-	0.67	-	-	0.73	-	-	0.70
4-methyl-5H-furan-2-one	-	1.00	-	-	-	-	-	-	-
phenol	3.25	4.92	5.74	2.71	1.58	4.11	1.81	1.82	4.74

phenol, 4-ethyl-	1.22	1.69	1.47	1.00	-	0.90	-	0.87	1.32
phenol, 3-amino-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.51
phenol, 2,4- dimethyl-	-	-	1.11	-	-	0.55	-	-	0.70
phenol, 2,6-dimethoxy-	-	-	0.55	-	-	-	-	-	-
6-heptenoic acid	-	0.57	-	-	-	-	-	-	0.55
p-cresol	2.22	3.26	3.09	2.03	1.26	2.18	-	1.47	2.58
m-cresol	0.73	1.12	1.51	0.56	-	0.96	-	-	1.17
8-nonenoic acid	-	1.46	-	-	-	-	-	-	-
2,3-anhydro-d-mannosan	-	-	-	0.69	0.65	-	1.32	-	-
2-sec-butylbicyclo[2.2.1]heptane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimethoxyphenol	0.81	1.10	-	1.10	0.71	-	-	0.72	-
1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	-	-	1.17	-	1.02	1.34	2.44	-	1.22
dianhydromannitol	-	-	-	-	-	-	0.63	-	-
4-Dimethylaminopyridin-2-amine	-	-	-	-	-	-	-	-	0.73
2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
octaethylene glycol monododecyl ether	0.68	0.65	-	3.39	-	-	-	1.38	-
heptaethylene glycol monododecyl ether	5.00	-	-	-	-	-	-	-	-
brenzkatechin	5.92	-	-	-	-	-	-	-	-
15-crown-5	1.12	-	6.56	1.58	5.25	6.16	3.82	-	1.05
1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane	3.21	0.76	0.89	0.98	4.75	1.04	1.44	0.98	3.05
1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane	3.57	2.19	2.75	5.78	2.70	4.27	1.64	1.63	1.88
1,4,7,10,13-hexaoxacyclopentadecane	-	-	1.40	-	1.35	-	-	-	-
n-hexadecanoic acid	7.26	-	-	6.06	6.74	-	-	12.95	-
octadecanoic acid	-	-	-	-	-	-	-	4.88	-
1,4,7,10,13,16,19-	-	1.99	1.20	-	-	-	-	1.46	1.57

heptaoxacyclohenicosane									
1,4-Eicosanediol	0.76	-	2.51	-	0.83	-	-	-	-
18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	1.42	-	-	-	1.58	-	-	1.79	2.20
9-octadecadienoic acid (Z)-	-	-	-	5.98	6.71	-	-	-	0.51
9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-	-	-	-	-	-	-	-	5.93	-
toluene	0.79	-	-	-	-	-	-	-	0.51
pyridine	-	0.64	1.26	0.79	0.66	1.45	1.25	-	1.06
pyridine, 2-methyl-	-	0.77	0.86	-	-	0.88	0.72	-	1.11
pyridine, 3-methyl-	-	-	-	0.87	-	-	-	-	-
pyrazine, methyl-	-	-	-	-	-	0.50	0.64	-	0.63
pyrazine, 4-propyl-	-	-	-	-	1.08	-	-	-	-
methylurea	-	-	-	-	-	-	0.90	-	-
2-pyrrolidinone	-	-	0.66	-	-	0.53	0.81	-	-
mepivacaine metabolite oxazole, 4,5-dihydro-2,4,4-trimethyl-	-	-	-	0.85	-	0.67	-	-	0.50
guaiacol	0.78	1.07	-	1.01	0.53	0.69	1.30	-	-
maltol	-	0.59	-	-	0.69	-	1.67	-	-
benzoic acid, 3-hydroxy-4-methoxy-	0.59	0.54	-	0.71	-	-	1.12	0.51	-
2-furancarboxylic acid	-	-	-	-	0.67	-	0.94	-	-
2-furancarboxylic acid, 3-methyl ester	-	-	-	-	-	-	-	1.34	-
3-furancarboxylic acid, 5-ethyl-2, 4-dimethyl-,methyl ester	0.54	-	-	0.83	-	-	-	-	-
3-pyridinol	0.72	-	2.06	0.87	1.40	2.04	-	-	1.86
3-pyridinol, 2-methyl-	-	0.58	-	-	0.70	-	-	-	-
3-pyridinol, 6-methyl-	-	-	0.96	-	-	-	1.35	-	-
4-pyridinol	-	2.29	-	-	-	-	2.63	-	-
2,5-pyrrolidinedione	-	-	0.57	0.51	-	0.94	2.75	-	-
2-norpinanol, 3,6,6-trimethyl-	-	-	-	-	-	1.23	-	-	-
2-tert-butyl-4-(hydroxymethyl)-5-furanylbenzene, 1,2,5-	-	-	-	-	-	-	-	0.59	-

trimethoxy-3-methyl 1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d- glucopyranose 3-Aminopiperidin-2- one	0.76	1.29	-	0.93	-	-	-	0.51	-
cyclopropanecarboxamide, N-2- methylpropyl n,n-dimethylmethanamine	-	-	12.01	9.53	11.77	-	-	-	-
2,4-dimethyl-2-oxazoline-4-methanol	-	1.82	-	-	0.69	-	4.69	4.85	-

*Deney numaralarına karşılık gelen parameter değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

EK-2: GC-MS Analiz Spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Cansın ERDOĞAN NAMALcnsnerdogan@yahoo.com

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2014-2018	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans 2008-2012	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

C Sınıfı İş Güvenliği Uzmanı 2017-Devam Ediyor	OTONOM Özel Sağlık Hizmetleri Turizm İşletmecilik Tic. LTD. ŞTİ., Antalya
Çevre Görevlisi 2012-2014	ARÜV ÇEVRE Müh. Müş. Hiz. İnş. San. ve Tic. A.Ş., Antalya