

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SERA ATIKLARINDAN KATALİTİK HIZLI PİROLİZ
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN
KALİTESİNİN İNCELENMESİ**

**Fatma Seçil KARADEMİR
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HAZİRAN 2019

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SERA ATIKLARINDAN KATALİTİK HIZLI PİROLİZ
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN
KALİTESİNİN İNCELENMESİ**

**Fatma Seçil KARADEMİR
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HAZİRAN 2019

ANTALYA

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

**SERA ATIKLARINDAN KATALİTİK HIZLI PİROLİZ
YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN
KALİTESİNİN İNCELENMESİ**

**Fatma Seçil KARADEMİR
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje birimi tarafından
FYL-2018-4172 nolu proje ile desteklenmiştir.**

HAZİRAN 2019

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERA ATIKLARINDAN KATALİTİK HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ELDE
EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN KALİTESİNİN İNCELENMESİ

Fatma Seçil KARADEMİR
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 27/06/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGİN

Doç. Dr. Muhammet Yunus PAMUKOĞLU





ÖZET

SERA ATIKLARINDAN KATALİTİK HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNÜN KALİTESİNİN İNCELENMESİ

Fatma Seçil KARADEMİR

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Haziran 2019; 51 sayfa

Biyokütle, fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilenebilen ve fosil kökenli olmayan organik maddeler olarak adlandırılmaktadır. Yenilebilir enerji kaynağı olan biyokütle çeşitli dönüşüm teknikleri ile ekonomiye kazandırılabilir. Özellikle teknolojinin ilerlemesi ve yeni proseslerin keşfedilmesi ile biyokütleden elde edilen katı, sıvı ve gaz halde enerji yoğunluğu artırılmış ürünler elde edilebilmektedir.

Bu çalışmada, yoğun sera atıklarından olan domates, biber ve patlıcan atıklarından termokimyasal proses tekniği olan hızlı piroliz yöntemi ile nitelikli sıvı ürün üretilirken, piroliz sıcaklığı ile katalizör türü ve miktarının sıvı ürün verimi ve kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Katalizör olarak seryum oksit, çinko oksit, zirkonyum oksit ve demir (III) klorür kullanılarak hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün örneklerinin bileşen yüzdeleri ve oksijen/karbon değerleri karşılaştırılarak, ürünün yapısı veya bileşenleri (kalitesi) “GC-MS ve Elementel Analiz” ile belirlenerek, ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

Deneyler sonucu, ortalama en yüksek sıvı ürün verimine (%45,4) demir (III) klorür katalizörü kullanımı sonucu ulaşılmıştır. Katalizör türünün sıvı ürün verimini arttırdığı, ancak, piroliz sıcaklığı ile katalizör miktarının önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

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

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

Doç. Dr. Muhammet Yunus PAMUKOĞLU

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE QUALITY OF THE LIQUID PRODUCT PROVIDED BY SERIAL WASTES FROM A NATURAL QUALITY PYROLYSIS METHOD

Fatma Seil KARADEMİR

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Hasan MERDUN

June 2019; 51 pages

Biomass is called organic matter produced by plants by photosynthesis, renewable and non-fossil origin. Biomass, a renewable energy source, can be introduced to the economy by various transformation techniques. Particularly, with the advancement of technology and the discovery of new processes, solid, liquid and gaseous energy density products obtained from biomass can be obtained.

In this study, while high quality liquid product is produced from tomato, pepper and eggplant wastes, which are intensive greenhouse wastes, by using pyrolysis method which is thermochemical process technique, the effects of pyrolysis temperature and catalyst type and amount on liquid product yield and quality are investigated. Rapid pyrolysis experiments were performed using cerium oxide, zinc oxide, zirconium oxide and iron (III) chloride as catalyst. Composition percentages and oxygen / carbon values of liquid product samples were compared and the structure or components of the product (quality) were determined by GC-MS and Elemental Analysis.

As a result of the experiments, the average maximum liquid product yield (45,4%) was achieved by using iron (III) chloride catalyst. It was found that the catalyst type increased the yield of the liquid product, but the pyrolysis temperature and the amount of catalyst had no significant effect.

KEYWORDS: Biomass, Catalyst, Rapid Pyrolysis, Renewable Energy

COMMITTEE: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan İĞGIN

Assoc. Prof. Dr. Muhammet Yunus PAMUKOĞLU

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans çalışmalarında deney ve tez aşamasında araştırmalarımın tecrübelerini esirgemeyerek destek veren sayın hocalarım Doç. Dr. Aslı S. Çığgın'a ve Öğr.Gör.İsmail Veli Sezgin'e,

Bugünlere gelmemde sonsuz katkıları bulunan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ailem sevgili annem Aysel İLHAN'a ve canım babam Mustafa İLHAN'a,

Çalışmalarım süresince benden zamanını ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Burak KARADEMİR'e sonsuz tesekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Enerji	3
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	3
2.3. Biyokütle ve Biyokütle Bileşenleri.....	4
2.4. Biyokütle Kaynakları.....	5
2.5. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri	6
2.5.1. Biyokimyasal dönüşüm	6
2.5.2. Termokimyasal dönüşüm	7
2.5.2.1. Yakma	8
2.5.2.2. Piroliz.....	8
2.5.2.3. Gazlaştırma	13
2.5.2.4. Sıvılaştırma	14
2.6. Literatür Taraması	14
3. MATERYAL VE METOD	18
3.1. Materyal.....	18
3.1.1. Sera atıkları	18
3.1.2. Katalizör	20
3.2. Metod.....	21
3.2.1. Biyokütle hızlı piroliz deney düzeneği	21
3.2.2. Katalitik hızlı piroliz deneyi	22
3.2.3. Biyokütle analizleri.....	22
3.2.3.1. Biyokütle ön analizleri	22
3.2.3.2. Biyokütlenin bileşen analizleri	23

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. Biyokütle Özellikleri	25
4.2. Biyokütlenin Termogravimetrik Analizi	25
4.3. Katalitik Hızlı Piroliz Deneyleri	28
4.4. Sıvı Ürünlerin Kalitesinin Belirlenmesi	31
4.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları	31
4.4.2. Katalizörsüz biyoyağ analiz sonuçları	34
4.4.3. Biyoyağ analiz sonuçları	35
4.5. Katalizörlerin Belirlenmesi	38
4.5.1. Katalizörlerin SEM analiz sonuçları	40
4.5.2. Katalizörlerin XRD analiz sonuçları	42
5. SONUÇLAR	46
6. KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Sera Atıklarından Katalitik Hızlı Piroлиз Yöntemi ile Elde Edilen Sıvı Ürünün Kalitesinin İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

27/06/2019

Fatma Seçil KARADEMİR

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat Derece
T	: Sıcaklık
M	: Miktar
K	: Kelvin
Cp	: Viskozite
dak	: Dakika
D _p	: Parçacık Boyutu
g	: Gram
Kg	: Kilogram
mm	: Milimetre
s	: Saniye
Mpa	: Megapaskal (basınç ölçütü)
MW	: Megawatt
Zn	: Çinko
Fe	: Demir
Ca	: Kalsiyum
Ce	: Seryum
La	: Lantan
Cu	: Bakır
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay
N ₂	: Azot
Ar	: Argon
ZnO	: Çinko oksit

FeCl₃ : Demir klorür

ZrO₂ : Zirkonyum oksit

CeO₂ : Seryum oksit

Na₂SO₄ : Sodyum sülfat

Kısaltmalar

ASTM : Amerikan Test ve Materyaller Topluluğu

AÜ : Akdeniz Üniversitesi

BTX : Benzen, toluen, ksilen

DPT : Devlet Planlama Teşkilatı

MTA : Maden Tetkik Arama

ETKB : Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı

GC-MS : Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi

IEA : Uluslararası Enerji Ajansı

EİGM : Enerji İşleri Genel Müdürlüğü

MJ/kg : Megajoule/kilogram

MTEP : Milyon ton eşdeğer petrol

WB : Dünya Bankası

WEC : Dünya Enerji Konseyi

TPES : Toplam Birincil Enerji Kaynağı

TGA : Termogravimetrik analiz

GC-MS : Gaz kromatografisi – kütle spektroskopisi

FT-IR : Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

XRD : X-ışınları kırınım metodu

TKM : Toplam katı madde

Bu tez çalışmasında ondalık ayırıcı olarak “21,01” stili kullanılmıştır.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Lignoselüloz biyokütle bileşenleri	4
Şekil 2.2. Biyokütle dönüşüm yöntemleri	6
Şekil 2.3. Proses şeması: biyokütle pirolizi ve iyileştirme	12
Şekil 3.1. Biyokütle (sera atıkları: soldan sağa; domates, biber, patlıcan)	18
Şekil 3.2. Biyokütle kırma işlemi	18
Şekil 3.3. Biyokütle öğütme işlemi	18
Şekil 3.4. Biyokütle numunelerinin muhafaza edilmesi	18
Şekil 3.5. Katalizör görselleri	20
Şekil 3.6. Hızlı piroliz deney düzeneği	21
Şekil 4.1. Biyokütle kütleli kayıp değişim grafiği	27
Şekil 4.2. Isı artışına bağlı biyokütle kaybı değişim grafiği	27
Şekil 4.3. CeO ₂ katalizörü SEM görselleri	40
Şekil 4.4. ZnO katalizörü SEM görselleri	41
Şekil 4.5. ZrO ₂ katalizörü SEM görselleri	41
Şekil 4.6. %50 FeCl ₃ + %50 Na ₂ SO ₄ katalizörü SEM görselleri	42
Şekil 4.7. ZnO nanoparçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri	43
Şekil 4.8. ZnO katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri	43
Şekil 4.9. CeO ₂ katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri	44
Şekil 4.10. ZrO ₂ katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri	44
Şekil 4.11. %50 FeCl ₃ + %50 Na ₂ SO ₄ katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Türkiye'nin 2015 yılı yenilenebilir enerji kaynağı potansiyeli	4
Çizelge 2.2. Ahşap biyokütlesinin farklı proseslerdeki ürün dağılımı.....	8
Çizelge 2.3. Biyokütle çeşitlerine göre sıvı ürün verimleri	9
Çizelge 2.4. Farklı yakıtların karbon / hidrojen oranları	13
Çizelge 4.1. Biyokütle karakterizasyon analizi sonuçları ve literatür karşılaştırması	26
Çizelge 4.2. Hızlı piroliz deney sonuçları.....	29
Çizelge 4.3. Sıvı ürün verimleri ve literatür karşılaştırması	31
Çizelge 4.4. Biyoyağ elementel analiz sonuçları	32
Çizelge 4.5. Katalizörsüz piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları (450°C)	34
Çizelge 4.6. Katalizörsüz piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları (500°C)	35
Çizelge 4.7. Katalizörsüz piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS sonuçları (550°C)	36
Çizelge 4.8. Biyoyağ GC-MS analiz sonuçları	37
Çizelge 4.9. Zirkonyum oksit (ZrO_2) katalizörü özellikleri.....	38
Çizelge 4.10. Seryum oksit (CeO_2) katalizörü özellikleri.....	39
Çizelge 4.11. Demir klorür ($FeCl_3$) katalizörü özellikleri	39
Çizelge 4.12. Çinko oksit (ZnO) katalizörü özellikleri.....	39

1. GİRİŞ

Enerji, gelişen teknoloji ile birlikte insanlığın temel ihtiyaçları arasında yer almaktadır. Günümüzde enerji ihtiyacı büyük oranda hammaddesi fosil kaynaklara dayalı enerji teknolojileri ile sağlanmaktadır.

Fosil kaynaklara dayalı enerji teknolojileri çevre kirliliğine neden olmakla birlikte, hammaddenin kısıtlı olmasının neden olduğu enerji fiyatlarında aşırı artışlar ekonomik problemleri de beraberinde getirmektedir. Kaynakların enerji ihtiyacının artışı ile birlikte hem hızla tükenmesi hem de ihtiyaçlar karşısında aynı hızla yenilenememesi enerji temininde süreklilik problemini doğurmuştur. Bu durumda hammaddesi fosil kaynaklar olan enerji teknolojilerinin, günümüzde yaşanan ve gelecekte ön görülen olumsuz etkileri nedeniyle, yenilenebilir enerji üretim teknolojilerine yönelik araştırmaların artmasına neden olmuştur.

Türkiye'nin 2007 yılında 80 Mtep (Milyon Ton Eşdeğer Petrol) olan nihai enerji tüketim değeri 2017 yılında 111,7 Mtep değerine ulaşmıştır. Ülkemizdeki nihai enerji tüketiminin on yılda %40 artış gösterdiği anlaşılmaktadır. Nihai tüketiminin enerji kaynaklarına göre dağılımı yapıldığında petrol %39, yenilenebilir enerji kaynakları ise %4'lük bir orana sahiptir. Bu sonuç, ülkemizin ağırlıklı fosil kaynaklara dayalı enerji kullanımı yerine yenilenebilir enerji üretim teknolojileri geliştirme çalışmalarının öncelikli bir ihtiyaç olduğunu göstermektedir (EİGM, 2019).

Dünyadaki enerji ihtiyacı, nüfus artışı ve teknoloji alanındaki gelişmelere paralel olarak günden güne artış göstermektedir. Dünyadaki enerji ihtiyacı kömür, petrol ve doğal gaz gibi yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynaklara dayalı enerji kullanımında kaynak rezervlerinin sınırlı olması ve belli coğrafyalarda bulunması küresel enerji krizlerine neden olmaktadır.

Dünya birincil enerji üretimi 2015 yılı toplam itibari ile küresel enerji kullanım miktarı 13.647 Mtep olarak hesaplanmıştır. Bu tüketilen birincil enerji kullanım miktarlarından büyük payı fosil kaynaklı yakıtlardan petrol %31,7, kömür %28,1, doğalgaz %21,6, hidrolik enerji %2,5, nükleer enerji %4,9, yenilenebilir enerji kaynakları %9,7 ve diğer enerji kaynakları (Jeotermal, güneş, rüzgar, gel git/dalga/okyanus, ısı) %1,5 olarak hesaplanmıştır (IEA, 2019).

Fosil kaynakların getirdiği çevresel ve ekonomik problemlerin yanında kaynakların tükenmekte olması dikkate alınması gereken önemli problemlerden biridir. Fosil kaynaklara dayalı yenilenemeyen enerji türleri olan petrol, kömür ve doğal gaz rezerv durumları değerlendirildiğinde kalan ömürlerinin sınırlı olduğu görülmektedir. (Koç vd., 2018)

Sanayi ve ulaşımda verimliliğin sağlanabilmesi için yüksek enerji içeriğine sahip fosil yakıtlar tercih edilmektedir. Ancak, fosil yakıtların aşırı tüketilmesi Dünya'nın en önemli çevresel sorunu olan küresel ısınmaya neden olan sera gazlarını oluşturmaktadır.

Yenilenebilir kaynaklara dayalı enerji teknolojileri; hem kaynakların sürdürülebilir olmaları nedeniyle sınırsız kullanımı sağlarken hem de temiz emisyon değerleri ile sera gazı sorununa karşı çözüm yolu sunarlar.

Yenilebilir enerji kaynaklarından biyokütle; biyolojik yaşam var olduğu sürece tükenmez bir kaynak olması, kolay ulaşılabilir ve bol olması, özellikle kırsal alanlarda sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağıdır. Ayrıca, yanma sonucu az miktarda azot ve kükürt içermesi ve buna bağlı olarak çok az NO_x ve SO_x emisyonuna neden olması, atmosferdeki CO_2 'in kullanılması ile oluşan sürekli yenilenebilir kaynaklara dayalı olması nedeniyle umut verici bir yenilenebilir enerji kaynağıdır.

Biyokütlenin nitelikli katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi için yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört temel termokimyasal dönüşüm yöntemi uygulanmaktadır. Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan hızlı piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulması sonucu geleneksel akaryakıtın yaklaşık yarısı kadar ısıl değere sahip bir sıvıya (biyoyağa) dönüştürüldüğü bir prosestir (Bridgewater, 2000).

Literatürde, çeşitli biyokütle kaynaklarından (buğday, arpa, mısır koçanı, yulaf samanı, çam talaşı gibi) hızlı piroliz yöntemi ile nitelikli sıvı ürün elde edilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Antalya İl'inin seracılık ile yetiştiricilik yapılan il olma özelliği bulunmaktadır. İl genelinde 17.252 ha cam ve plastik sera alanından her yıl yaş bazda yaklaşık olarak 1.182 bin ton, kuru bazda ise 176 bin ton bitkisel biyokütle atığı oluşmaktadır. Bu değerler Türkiye sera alanlarından çıkan atıkların yaklaşık olarak %70'ine tekabül etmektedir (Karaca, 2017).

Bu çalışmada, yoğun sera atıklarından olan domates, biber ve patlıcan atıklarından termokimyasal proses tekniği olan hızlı piroliz yöntemi ile nitelikli sıvı ürün üretilirken, piroliz sıcaklığı ile katalizör türü ve miktarının sıvı ürün verimi ve kalitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Katalizör olarak seryum oksit, çinko oksit, zirkonyum oksit ve demir (III) klorür kullanılarak hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün örneklerinin bileşen yüzdeleri ve oksijen/karbon değerleri karşılaştırılarak, ürünün yapısı veya bileşenleri (kalitesi) "GC-MS ve Elementel Analiz" ile belirlenerek, ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji

Yaşamın devamı için enerjiye ihtiyaç vardır. Nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler ile doğru orantı olarak enerji talebi de her geçen gün artış göstermektedir. Günümüzde enerji ihtiyacı büyük oranda hammadde fosil kaynaklara dayalı enerji teknolojileri ile sağlanmaktadır.

Ülkemizin temel enerji politikası; ekonomik gelişmeyi engellemeden, sosyal kalkınmayı destekleyecek ve yönlendirecek yeterli, güvenilir enerji temini sağlamak olmalıdır. Ancak, bu amacı gerçekleştirmek için ulusal enerji yönetimi açısından yurtiçi kaynaklarının düzenlenmesi, enerjinin üretimi, dağıtımı ve rasyonel kullanımı çevre değerleri korunarak yapılmalıdır (ÇMO, 2004).

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir (yeni - temiz - tükenmez - alternatif) enerji kaynakları:

- Güneş
- Rüzgar
- Su Gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, dalga enerjisi)
- Biyokütle

şeklinde sınıflandırılmaktadır (Karaosmanoğlu, 2006).

Yenilenebilir enerji kaynakları bilindiği gibi sürekliliği itibarıyla sürdürülebilir olmasının yanında dünyanın her ülkesinde var olabilmesi kaynağın ulaşılabilir olmasını sağlamaktadır. Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzlukların yanında, dünya fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmıştır. Diğer taraftan yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel etkileri, yenilenemeyen enerji kaynaklarına oranla çok azdır. Yenilenebilir enerji kaynakları, mevcut teknik ve ekonomik sorunların çözülmesi halinde 21. yüzyılda en avantajlı ve gelecek vaat eden enerji kaynağı haline gelecektir (ÇMO, 2004).

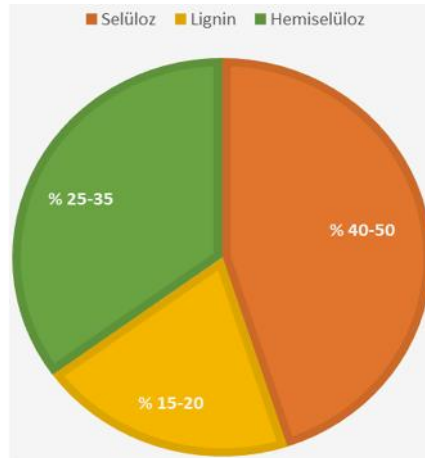
Çizelge 2.1. Türkiye'nin 2015 yılı yenilenebilir enerji kaynağı potansiyeli

	Hidrolik	Rüzgar	Güneş	Biyokütle	Jeotermal
Kurulu Güç (Mw)	25.867,8	4.503,2	248,8	362,4	623,9
Elektrik Üretimi (Gwh)	67.1453,8	67.1453,8	67.1453,8	67.1453,8	67.1453,8
Isı (Bin Tep)	-	-	795	-	4,99
Potansiyel	160 TWh/yıl	48000 MW	1500 kWh/m ² -yıl	20 Milyon TEP	31500 MWt 2000 MW

2.3. Biyokütle ve Biyokütle Bileşenleri

Güneş enerjisinin fotosentez yolu ile bitki organizmasının bağ dokusunda depolanması ile biyokütle oluşmaktadır. Odun ve bitki artıkları ülkemizin yakın tarihine baktığımızda da evlerde ısınma amaçlı kullanılan bir enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. İlk çağlardan beri süregelen bu alışkanlık, sanayi devrimi ile birlikte enerji değeri yüksek kaynaklara olan ihtiyacın ortaya çıkması ve taşıma-kullanım avantajları nedeniyle fosil kaynaklara yönelerek değişmiştir.

Biyokütlenin içeriğinde selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler (yağlar, proteinler, nişasta, basit şekerler, hidrokarbonlar, su) ve kül bulunmaktadır. Selüloz ve hemiselüloz önemli bir değere sahip iki karbonhidrattır. Genel olarak lignoselülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğine sahiptir (Şekil 2.1) (Alonso vd. 2010).

**Şekil 2.1.** Lignoselülozik biyokütle bileşenleri

Bitkilerin fotosentez sırasında kimyasal bağlarında selüloz olarak depolanan enerji kaynağı güneştir. Fotosentez sırasında bitki bünyesinde atmosferden alınan CO₂ ve güneş ışığı ile organik madde sentezlenirken; canlı yaşamı için gereken oksijen atmosfere verilir. Daha sonra üretilen organik maddenin yakılması sırasında atmosfere verilen CO₂ daha önce organik madde sentezlenmesi için atmosferden alınmış olduğundan, atmosfer CO₂ salınımı açısından ekstra bir kirlilik yüküne maruz kalmaz (Türe, 2010).

Lignin, biyokütlerde su ve çözünen madde taşınımı için yapısal sertliği sağlayan fenilpropan yapıda amorf bir polimerdir. Biyokütlerde lignin, hemiselüloz ve selüloz fraksiyonlarını çevrelemektedir (Alonso Martin, D. 2010).

Hemiselüloz; D-ksiloz, L-arabinoz, D-galaktoz, D-glukoz, D-mannoz olmak üzere genellikle beş farklı şeker monomerinden olmaktadır. Biyokütlerde hemiselüloz lignine bağlıdır. Selüloz ve hemiselüloz kordonları iç içedir. Biyokütlerde, hemiselüloz ekstraksiyonu genellikle fiziksel metotlar ile fiziksel ve kimyasal metotların karışımı ile elde edilir.

Selüloz, hemiselüloz ve lignin ana organik bileşenleri biyokütlenin yaklaşık %90-95'ini oluşturmaktadır. Biyokütle ağırlıkça %5-10 gibi daha az oranlarda düşük molekül ağırlıklı inorganik ve organik ekstraktifler de içermektedir.

Ana bileşenlerin farklı davranışları kimyasal yapılarıyla açıklanabilir. Selüloz, kütlelerini basit yapısı ile tutarlı olarak nispeten dar bir sıcaklık aralığında kaybeder. Daha az kararlı olan ksilan (hemiselüloz) selülozdan daha erken ayrılmaya başlar. Selüloz ve hemiselülozun aksine lignin, yaklaşık 200-500°C arasında kademeli bir ağırlık kaybı gösterir. Bu davranış, çok çeşitli fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır ve sonuç olarak, ligninde bulunan bağların kuvvetli olmasından kaynaklanmaktadır (Morf, 2001).

Biyokütlenin yapısındaki organik ekstraktifler yağlar, nişastalar, reçineler, mumlar, alkaloidler, fenolik bileşikler, pektin ve terpenler gibi organik bileşiklerdir. Ekstraktifler biyokütlenin yapısından; su, alkol, toluen ve hegzan gibi uygun çözücüler ile yıkanarak alınır (Mohan, 2006).

Biyokütlenin yanması sonrası geriye kalan kül, biyokütlenin inorganik kısmıdır. Kül içeriği ise Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkaliler ve S, Cl, N, P, Si, Al içeren diğer bileşenler ile ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmaktadır (Erdoğan, 2003).

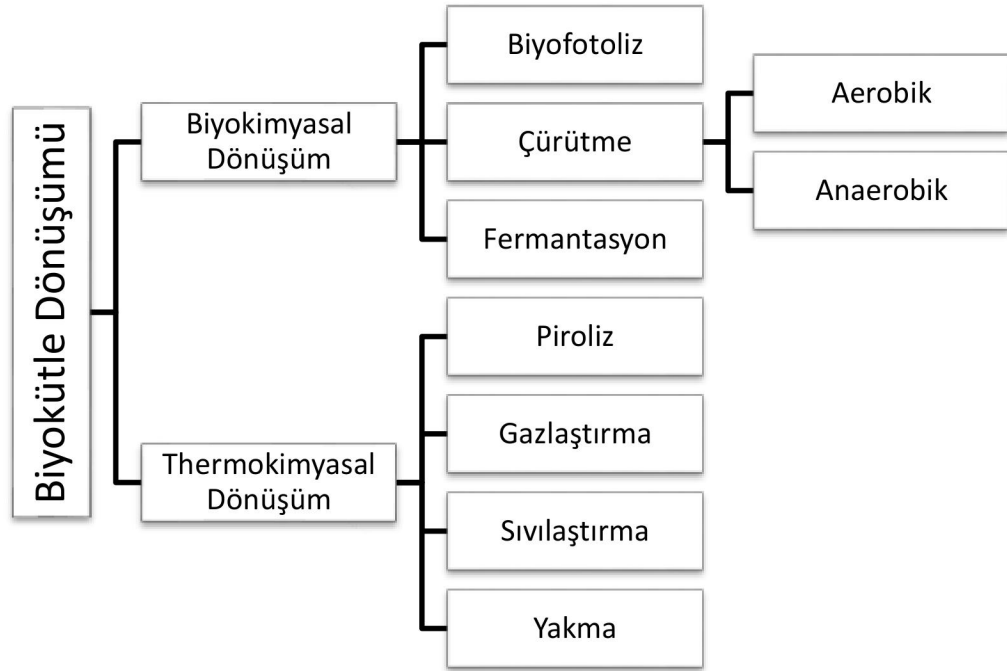
2.4. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarına örnekler; ağaçlar, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler; otlar, yosunlar, denizdeki algler; evlerden atılan meyve ve sebze atıkları gibi tüm organik çöpler, hayvan dışkıları gübre ve sanayi atıkları şeklindedir. Biyokütle güneş var olduğu süreceği var olacağı için tükenmez bir kaynak olması, coğrafi ve siyasi sınırlardan bağımsız her yerde yetiştirilmesi, özellikle kırsal alanlarda sosyo ekonomik gelişmelere kaynak olması nedeniyle avantajlı bir enerji kaynağıdır. Fosil kaynakların tükenmekte olması ve çevre kirliliği oluşturması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları ile biyokütle ülkelerin istikbali için giderek önem kazanmaktadır. Bitki ve hayvanlarda veya onların artıklarındaki depolanan güneş enerjisi yani biyokütle enerjisi çeşitli dönüşüm teknikleri kullanılarak geri kazanılabilir.

2.5. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle enerjisi, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddelerden üretilen enerjidir. Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerde güneş enerjisinin fotosentez yoluyla doğrudan depolanmış halidir. Fotosentez yolu ile üretilen organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan CO₂ ise, daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğu için, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO₂ salınımı açısından korunmuş olduğu kabul edilmektedir.

Ancak, biyokütle enerji kaynakları, fosil kökenli enerji kaynaklarından farklı bazı özelliklere sahiptir. Biyokütle kaynakları, genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısı değeri; bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Biyokütlenin olumsuz özellikleri fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırılabilmektedir. Şekil 2.2’de biyokütle dönüşüm yöntemleri görülmektedir.



Şekil 2.2. Biyokütle dönüşüm yöntemleri (Çağal, 2009)

2.5.1. Biyokimyasal dönüşüm

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri termokimyasal dönüşüm proseslerine göre dışarıdan fazla enerji gerektirmeden, daha uzun sürelerde, biyokütle moleküllerinin enzim ve bakteriler tarafından parçalanmasıdır. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri anaerobik ve aerobik çürütme (çözündürme) ile fermantasyon olarak iki ana grupta incelenebilir (Basu, 2010).

Aerobik çözündürme, atmosfere açık ortamda oksijen varlığında karbon üretme yeteneği olan çeşitli mikroorganizmalar aracılığı ile biyokütleden CO₂, ısı ve katı atık oluşturma prosesidir. Doğada doğal olarak meydana gelen biyolojik dönüşüm sürecidir. Örnek olarak geleneksel gübre üretimi ile atık azaltma ve hayvansal atıkların kullanıldığı biyolojik dönüşüm sürecidir.

Anaerobik çürütme, oksijen yokluğunda ve proses türüne uygun anaerobik bakterilerin varlığında biyokütlenin istenen bileşiklere dönüştürme prosesidir. Anaerobik çürütme evsel, kentsel ve belediye depolama alanlarında, endüstriyel atıksu arıtma proseslerinde kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca, uygun proses koşulları ile metan bakterileri tarafından metanca zengin biyogaz üretiminde de kullanılan bir biyolojik dönüşüm yöntemidir. Anaerobik bozunmanın oluşturduğu biyokütle gazı (biyogaz) temel olarak metan (CH₄) ve CO₂ bileşiminden ve az miktarda da hidrojen sülfür (H₂S) ve oksijen gibi diğer gazlardan oluşmaktadır. 1 m³ biyogaza 0,66 litre motorin, 0,75 litre benzin ve 0,25 m³ propan yakıtları eşdeğer miktara tekabül etmektedir (YEGM, 2019).

Fermantasyon, anaerobik şartlarda metan üreten mikroorganizmalar yerine alkol üreten mikroorganizmaların varlığında biyokütlenin alkole veya kimyasal ürünlere dönüştürüldüğü bir prosestir. Kısaca fermentasyon biyokütle sıvılarını yakılabilir yakıt olan alkole dönüştürme prosesidir. Bilindiği üzere biyokütlerde, değişik oranlarda selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşikleri bulunmaktadır. Selüloz enzimatik hidrolizi ile glikozla parçalanır. Akabinde glikozun fermantasyonu ile etanol, aseton, bütanol ve ham petrol ürünlerinden elde edilen ürünlere eş değer birçok kimyasal ürün elde edilmektedir. Bu sayede, fosil kaynaklara alternatif yenilenebilir enerji olan biyoetanol fermantasyonu ile hava kirliliğine neden olan karbon monoksit seviyesini biyoetanol ihtiva ettiği yüksek oksijen seviyesi sayesinde 25-30% arasında azaltır. Araçların düşük sıcaklıklarda çalıştığı zamanlarda daha çok ortaya çıkan karbonmonoksit (CO) seviyesi, biyoetanolün sağladığı daha iyi bir yanma ile azalması sağlanır (YEGM, 2019).

Resmi gazetede yayımlanan 27 Eylül 2011 tarih ve 28067 sayılı “Benzin Türlerine İlişkin Teknik Düzenleme Tebliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Tebliğ” ile piyasaya akaryakıt olarak arz edilen benzin türlerinin, yerli tarım ürünlerinden üretilmiş etanol içeriği 1 Ocak 2013’ten itibaren en az %2 ve 1 Ocak 2014’ten itibaren de en az %3 olması zorunludur (EPDK, 2019).

2.5.2. Termokimyasal dönüşüm

Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm prosesleri, biyokütle enerjisinden yararlanmak için biyokütleden nitelikli ürün elde edilmesi amacıyla kullanılır. Yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma başlıca termokimyasal dönüşüm proseslerindendir. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinde elde edilen ürünler proses türüne göre katı, sıvı ve gaz hallerde doğrudan kullanıma hazır birincil ürün olarak kullanılmaktadır. Ya da kalitesi ve kullanım tercihinine göre geliştirilmek üzere kimyasal ürün elde edilmek üzere işleme alınmaktadır.

2.5.2.1. Yakma

İnsan var olduğu sürece ısıya ihtiyaç duymuştur. Isı elde etmek için de günümüzde hala kullanılan biyokütlenin yakılması prosesi bilinen en eski yenilenebilir enerji kullanım yöntemlerinden biridir. Isı ve elektrik üretiminde kullanılan yakma prosesi, fosil kaynaklara göre ısıl değerinin düşük olması kullanım kabiliyetini sınırlı hale getirmiştir. Ancak, biyokütle yakma prosesi fosil kaynaklara SO_x , NO_x gibi parametrelerinin oluşumunu önlediği için diğer yenilenebilir enerji kaynaklarında olduğu gibi çevresel etkisi olmayan bir prosestir (Akgül, 2003).

2.5.2.2. Piroliz

Biyokütle termokimyasal dönüşüm tekniklerinden biri olan piroliz, fosil kaynakların olumsuz ekonomik ve çevresel etkileri nedeniyle alternatif geliştirme ihtiyacının getirdiği gelecek vaat eden bir dönüşüm tekniğidir. Piroliz ile biyokütlenin kendisine kıyasla taşınabilir, enerji yoğunluğu artırılmış, akaryakıt alternatif yakıt olarak kullanılabilecek ürünler elde edilebileceği düşünülmektedir.

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda 900°C 'ye kadar ısıtılması ile oluşan kimyasal ve fiziksel olaylar dizisi olarak tanımlanabilir. Piroliz sonucu proses parametreleri ve biyokütle çeşidine bağlı olarak sıvılar, gazlar, katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi maddeler elde edilmektedir (An vd., 2003).

Piroliz parametrelerinde yapılan değişiklikler ürün dağılımını etkilemektedir. Biyokütle türüne göre optimum piroliz proses koşullarına ilişkin çalışmalar devam etmektedir. Örneğin, düşük işlem sıcaklığı ve daha uzun buhar alıkonma süreleri, katı ürün üretimi için elverişli iken yüksek sıcaklık ve daha uzun buhar alıkonma süresi, biyokütlenin gaza dönüşümünü arttırmaktadır. Orta sıcaklık ve kısa buhar alıkonma süresi (hızlı piroliz) sıvı üretmek için en uygun koşullardır. Biyokütlenin farklı piroliz koşullarındaki ürün verimleri Çizelge 2.2'de verilmiştir (Bridgwater, 2004).

Çizelge 2.2. Ahşap biyokütlesinin farklı proseslerdeki ürün dağılımı

Proses	Şartlar	Sıvı	Char	Gaz
Hızlı	$\sim 500^\circ\text{C}$, kısa sıcak buhar alıkonma süresi, $\sim 1\text{ s}$	%75	%12	%13
Orta	$\sim 500^\circ\text{C}$, buhar alıkonma süresi, $\sim 10\text{-}30\text{ s}$	%50	%25	%25
Yavaş-Kavurma	$\sim 290^\circ\text{C}$, katıların alıkonma süresi, $\sim 30\text{ dak}$	-	%82	%18
Yavaş-Kömürleşme	$\sim 400^\circ\text{C}$, uzun buhar alıkonma süresi, saatler $> \text{günler}$	%30	%35	%35
Gazlaşma	$\sim 800^\circ\text{C}$	%5	%10	%85

Hızlı Piroliz

Hızlı pirolizde reaksiyon birkaç saniye veya daha kısa sürede gerçekleşir. Bu nedenle, proste sadece kimyasal reaksiyon kinetiği değil, aynı zamanda ısı ve kütle transfer süreçleri ve ayrıca faz geçiş olayları önemli rol oynamaktadır. Kritik sorun, reaksiyona giren biyokütle partikülünü optimum işlem sıcaklığına getirmek ve bunun kömür oluşumunu destekleyen ara (düşük) sıcaklıklara maruz kalmasını en aza indirmektir. Bu amaca ulaşmanın bir yolu, örneğin akışkan yatak işlemlerinde küçük parçacıklar kullanılmasıdır (Bridgwater, 2004).

Hızlı pirolizde biyokütle, yoğunlukla buhar, aerosoller ve bazı kömür türlerini üretmek üzere ayırır. Soğutulduktan ve yoğunlaştırıldıktan sonra, yakma sıcaklığının yaklaşık yarısı kadar bir ısıtma değerine sahip koyu kahverengi bir mobil sıvı oluşur.

Hızlı piroliz, yüksek sıvı verimi sağlamak için dikkatli bir şekilde kontrol edilen parametrelerle yürütülen prostedir. Sıvıların üretilmesi için hızlı bir piroliz işleminin temel özellikleri şunlardır:

- Genellikle ince öğütülmüş bir biyokütle beslemesi gerektiren reaksiyon ara yüzünde çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları,
- Dikkatlice kontrol edilen piroliz reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 500°C ve buhar faz sıcaklığı 400-450°C olmalı,
- Tipik olarak 2 saniyeden kısa buhar alıkonma süreleri,
- Biyo-yag ürününü vermek için piroliz buharlarının hızlı soğutulması.

Biyokütleden hızlı piroliz tekniği ile elde edilen biyo yağlar, kazanlarda yakıt olarak kullanılabilir ya da çeşitli kimyasal dönüşüm prosesleri kullanılarak yakıt ve dökme kimyasal üretimi için hammadde olarak değerlendirilebilir. Çizelge 2.3'deki veriler, bu alanda yapılan birkaç araştırma ile biyokütle çeşitlerine göre elde edilen biyo-yag ürün verimleri gösterilmiştir (Isahak vd., 2012).

Çizelge 2.3. Biyokütle çeşitlerine göre sıvı ürün verimleri

Biyokütle Türü	Reaktör Tipi	Sıcaklık (°C)	Ürün Verimi (wt %)	Proses	Referans
Üzüm Çöpü	sabit yataklı	550	27,6	hızlı piroliz	Demir, 2011
Çağ Ağacı	borulu vakum	450	55	hızlı piroliz	Ortega vd., 2011
Pirinç Kabuğu	akışkan yataklı	450	60	hızlı piroliz	Heo vd., 2010
Şeker Kamışı	sabit yataklı	475	56	hızlı piroliz	Islam vd., 2010
Mısır Koçanı	akışkan yataklı	550	56,8	hızlı piroliz	Zhang vd., 2009

Hızlı Pirolizi Etkileyen Parametreler

Hızlı pirolizi etkileyen parametreler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, buhar alıkonma süresi, reaksiyon zamanı, reaktör tipi, katalizör çeşidi ve miktarı, taşıyıcı gaz türü ve akış hızı olarak bilinmektedir. Biyokütlenin partikül büyüklüğü, porozitesi, bağlı karbon/uçucu madde oranı, nem içeriği, selüloz, hemiselüloz, lignin, kül ve mineral değerleri gibi biyokütle bileşenleri, hızlı piroliz ürün verimini etki eden bir diğer kriterlerdir (Bridgwater, 2012).

Hızlı pirolizi ürün verimine, proses parametreleri ile hammadde olarak kullanılan biyokütlenin temel bileşenleri de etkilidir. Biyokütle genel olarak lignin, selüloz, hemiselüloz bileşenlerinden oluşmaktadır. Lignin diğer bileşenlere göre daha geniş sıcaklık aralığında bozunabilen kararlı bir bileşendir. Biyokütlenin bünyesindeki farklı lignin, selüloz ve hemiselüloz oranları farklı sıcaklık değerlerinde farklı bozunma tepkimeleri göstermesine neden olmaktadır. Bu nedenle, hızlı piroliz etki eden faktörler arasında biyokütle bileşeni ve proses sıcaklık değerleri önemli bir yere sahiptir.

Literatürde hızlı piroliz proseslerine sıcaklık etkisi üzerine araştırmalar bulunmaktadır. Bu konudaki genel kanı, piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün verimi düşer, gaz ürün verimi yükselir şeklindedir. Bunun nedeni, sıcaklık artışı ile birlikte ikincil tepkimelerin oluşmasıdır. Sıvı ürün oluşumu için gereken optimum proses sıcaklığı ise her biyokütle türü için farklılık göstermesi ile birlikte ortalama 500°C aralığındadır (Bridgwater, 2018).

Sıcaklık etkisini araştırmak üzere aspir yağlı tohumu ile Seyitömer linyitlerinin farklı sıcaklık ve reaksiyon koşullarında birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sabit yatak piroliz reaktöründe, statik piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklık ve ısıtma hızı, parçacık boyutu ve linyit-aspir karışma oranının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıcaklığın 550°C'ye kadar sıvı ürün verimi arttırdığı, 550°C'nin üzerindeki artışlarda gaz ürün veriminde artış sağlandığı gözlenmiştir (Gürleyik, 2006).

Ayrıca, proses sıcaklığı ile birlikte reaksiyon bekleme süresi ikincil ürünlerin oluşması durumu etkilemesi nedeniyle önemlidir. Çoğu biyokütle çeşidi için yaklaşık 500°C'de hızlı piroliz reaksiyon sıcaklığı, sıvı verimini en üst düzeye çıkarır. Ancak biyokütlerdeki kül miktarı, özellikle alkali metallerin, piroliz buharlarının karbondioksit ve suya sekonder reaksiyonlarını kataliz etkisi göstermesi nedeniyle piroliz reaksiyonunun daha yüksek su içeriğine sahip yani daha düşük sıvı ürün verimleriyle sonuçlanmasına neden olmaktadır.

Biyokütlerdeki yüksek nem içeriği, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün verimliliği kapsamında faz ayrımı problemi yaşanmaması için dikkat edilmesi gereken bir diğer parametredir. Çünkü, piroliz reaksiyonunda biyokütle besleme nemi, ağırlık olarak % 10' dan daha az olduğundan, tüm besleme suyu piroliz reaksiyonu boyunca sıvı faza geçiş yapar. Besleme neminin bu orandan fazla olduğu durumlarda reaksiyon sonucu oluşan sıvı ürün veriminde faz problemleri yaşanarak, ürün veriminde azalmalar yaşanmasına neden olur.

Piroliz, oksijen yokluğunda ortaya çıkan termal bir ayrışmadır. Düşük işlem sıcaklıkları ve daha uzun sıcak buhar alıkonma süreleri proses ürün verimini etkiler. Daha yüksek sıcaklıklar ve daha uzun sıcak buhar alıkonma süreleri, biyokütlenin gaza dönüşümünü; ılımlı sıcaklıklar ve kısa sıcak buhar alıkonma süreleri ise ideal sıvı ürün verimine ulaşılmasını sağlamaktadır. Bir piroliz reaksiyonunda katı, sıvı, gaz olmak üzere üç ürün her zaman üretilir. Ancak, bunların verim ve oranları proses parametrelerinin ayarlanmasıyla değiştirilebilir (Bridgwater, 2018).

Bir diğer hızlı pirolizi etkileyen reaksiyon parametresi katalizör çeşididir. Piroliz prosesinde biyokütlenin parçalanma reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu yüksek sıcaklık ortamında buhar faz ürünleri tepkimeye girer ve “biyo” olarak adlandırılan asitler, aldehitler, alkoller, şekerler, esterler, ketonlar ve aromatikler gibi 350’den fazla bileşik oluşturur. Katalitik hızlı piroliz, son zamanlarda, lignoselülozik biyokütlenin doğrudan pirolizinden biyoyağ yerine aromatik bileşiklerin üretilmesi için bir araç olarak geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda hızlı piroliz deneyleri HZSM-5 varlığında gerçekleştiğinde %20-30 aromatik verimi sağladığı görülmüştür (Alonso, 2010).

Literatürde yapılan bir çalışmaya baktığımızda, Nguyen vd. (2013) tarafından lignoselülozik biyokütlenin sodyum bazlı katalizörler üzerinden yeşil yakıt yağına dönüştürme verimleri incelenmiştir. Yapılan çalışmada, biyokütle piroliz buharlarının ağırlıkça %20’nin üzerinde $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün yükseltilerek, 500°C’deki laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir reaktörde deneyleri yapılmış. SEM ve XRD ile yapılan katalizörlerin karakterizasyonu sonucu, sodyum karbonatın destek gamma- Al_2O_3 üzerinde iyi dağıldığı görülmüş. Katalitik yağ, katalitik olmayan yağa (ağırlıkça %42,1) kıyasla çok daha düşük oksijen içeriğine (ağırlıkça %12,3) sahip olduğu sonucuna varılmış. Bu durumda, oksijen içeriğinin düşürülmesi sıvı üründe verim artışını sağlandığını göstermiştir. Bu çalışma ve literatürdeki benzer çalışmalarda katalizör kullanımı ve çeşidinin piroliz reaksiyon ve ürün verimine etkisinin olduğu görülmektedir.

Hızlı Piroliz Ürünleri

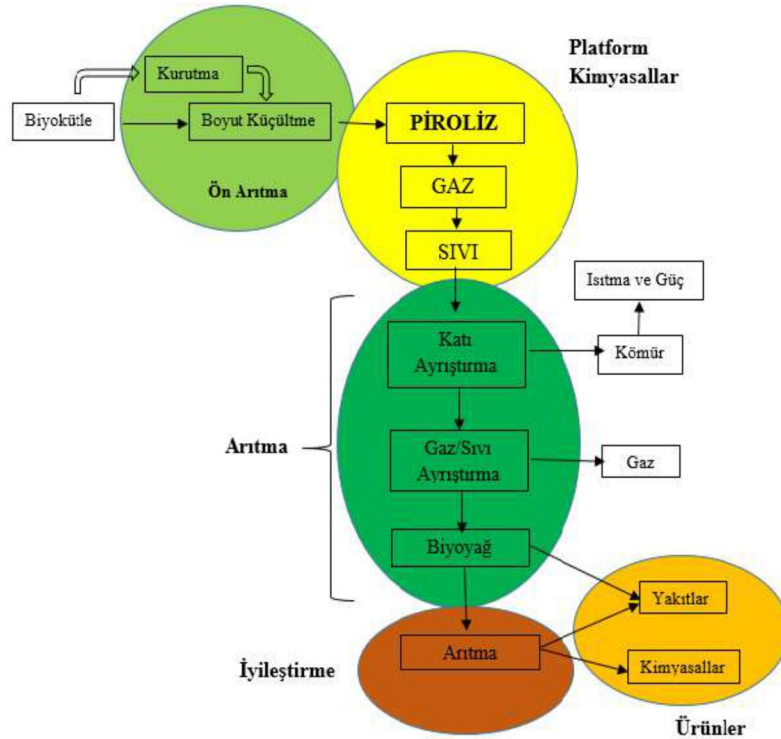
Piroliz, lignoselülozik biyokütlenin bünyesindeki karbonhidratların çıkarılmasından sonra ligninin işlenmesi için kullanılabilen ucuz bir işlem seçeneği olarak büyük ilgi görmektedir. Şekil 2.3’de gösterilen piroliz yollarının, hidroliz/şeker platformlarında ortak olan yaygın ön işlem aşamaları gerektirmediği göz önüne alındığında, bir biyoyağ üretmenin maliyeti, şeker bazlı ürünlerin maliyetinden önemli ölçüde daha düşüktür. Bununla birlikte, biyoyağ ürünü, bir yakıt olarak kullanılmak için özellikle uygun değildir ve içten yanmalı motorlarda kullanılmadan önce yoğun şekilde işleminden geçirilmelidir. Doğrudan biyoyağ kullanımının ana sınırlamaları ise biyoyağın yüksek asidite ve oksijen içeriği olup, motorlarda kullanıldığında ekipman ömrüne zarar veren düşük enerji yoğunluklu bir sıvı olmasıdır (Alonso, 2010).

Bu çalışmada, piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünün elementel analizi yapılarak ürün verimine katalizör çeşidi, sıcaklık ve katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Biyo yağın motorlu taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi önünde engel olan düşük kalorifik değer ve korozyon davranışın katalizör ile iyileştirme kabiliyeti irdelenmiştir. Bu amaçla laboratuvarında yapılan piroliz deneyleri sonucu elde edilen sıvı

ürün numunelerindeki karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeriklerini belirlemek için Malatya İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvar'ında deneyler yapılmıştır.

Katalitik Hızlı Piroliz

Katalizör en genel tanımı ile reaksiyon boyunca girdiği gibi bozunmadan çıkan ve reaksiyonunun hızını arttıran kimyasal maddedir. Hızlı piroliz sonucu elde edilen piroliz ürünlerinin verimi katalizör kullanımı ile artırılabilirdiği yapılan çalışmalarda ispatlanmıştır. Çünkü, katalitik hızlı piroliz proseslerinde katalizör kullanımı reaksiyon sırasında piroliz ürünlerin yararlı ikincil ürünlere dönüşümünü sağlamaktadır.



Şekil 2.3. Proses şeması: biyokütle pirolizi ve iyileştirme (Alonso, 2010).

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerin ticarileşmesi önündeki en büyük engellerden biri piroliz ürününün yapısındaki yüksek oksijen içeriği nedeniyle kararsız, korozif olmasıdır. Biyokütle çeşidine uygun katalizör kullanımı ile piroliz ürünlerinde iyileştirme sağlanabilir. Literatürde yapılan çalışmalarda doğal katalizörler (dolomit, kalsit, zeolit), toprak alkali, geçiş metal tuzlarının katalizör olarak kullanıldığı görülmüştür.

Serrano ve arkadaşları tarafından yapılan okaliptüs ağaççıklarının atmosferik basınç altında 500°C' de sabit yataklı reaktördeki katalitik hızlı pirolizi için MgO ve ZnO ile modifiye edilmiş lameller ve sütunlu ZSM-5 zeolit katalizörleri ile hızlı piroliz deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonucu, MgO ve ZnO dahil edilmiş zeolit katalizörünün kullanımının yüksek verimli bioyağ elde edilmesini sağladığı, istenmeyen polyaromatik hidrokarbon ve kok oluşumunu azalttığı görülmüştür (Serrano vd., 2016).

Organik atıkların (park-bahçe ve mutfak atıkları) hızlı piroliz sürecine doğal katalizörlerden dolomit, kalsit ve zeolit olmak üzere üç farklı katalizörün etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, 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 zeolit katalizörünün ortalaması daha yüksek bulunmuştur (Erdoğan, 2018).

Çay atığı biyokütlesinin katalitik pirolizinde %10 Na₂CO₃, K₂CO₃, ZnCl₂ katalizör katkılı ve katalizörsüz yapılan deneylerde sıvı ürün veriminin arttığı; katalizör katkısını %70'e çıkarıldığında sıvı ürün veriminin azaldığı tespit edilmiştir (Çağlar, 2004).

2.5.2.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, oksijen varlığında biyokütlenin enerji değeri yüksek gaz formlarına dönüştürülmesi prosesidir. Gazlaştırılması prosesi sonucu, hammadde ve proses parametrelerine bağlı olarak ısı değeri yüksek gazlar ya da kimyasal üretiminde kullanılan sentez gazları üretilmektedir.

Biyokütlerde gazlaştırma prosesi biyokütlenin oksijen varlığını düşürmek amacıyla kullanılır. Oksijen varlığı yakıtın enerji değerini ters yönde etkileyen bir faktördür. Örneğin, tipik bir biyokütle ağırlıkça %40-60 oksijene sahiptir. Ancak, aktif olarak kullanılan yakıt türleri daha az yüzdelerde oksijen içeriğine sahiptir. Farklı yakıt türlerinin karbon hidrojen oranları Çizelge 2.4'de verilmiştir. Enerji yoğunluğundaki yakınlık gösteriyor ki biyokütleden elde edilen sıvı ürün iyileştirme ve geliştirme çalışmaları yapılır ise, sıvıların üretimi için hızlı piroliz tekniği, ürünün taşıma ve depolama kolaylığı nedeniyle özel ilgi konusu olmaya devam edecektir (Basu, 2010).

Çizelge 2.4. Farklı yakıtların karbon / hidrojen oranları

YAKIT	C/H Kütle Oranı	% Oksijen	Enerji Yoğunluğu GJ/T
Taşkömürü	~ 44	~ 2,3	~ 27,6
Linyit	~ 10	~ 11	~ 9
Ham Yağ	~ 9	-	42 (Mineral Yağ)
Biyokütle/Sedir	7,6	40	20
Benzin	6	0	46,8
Doğalgaz	2	0	56

Gazlaştırma ile yanabilen, ısı üretilen ve elektrik üretimi için motor ya da türbin içerisinde kullanılabilen yakıt gazı üretimi sağlanır. Biyokütlenin gazlaştırılması, kömür gazlaştırmaya benzer, ancak biyokütle gazlaştırma çok daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bunun nedeni biyokütlenin kömürden daha reaktif olmasıdır. Gazlaştırma oksijen/hava varlığında 700°C'yi aşan sıcaklıklarda gerçekleşir (Tanksale, 2010).

2.5.2.4. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek hidrojen basıncı kullanılarak biyokütleyi stabil sıvı hidrokarbonlara dönüştürme prosesidir. Hem pirolizde hem de sıvılaştırma da biyokütle sıvı ürüne dönüşür. Ancak, sıvılaştırma prosesinde pirolize kıyasla yakıt besleme sistemleri ve reaktör düzenekleri daha karmaşık ve pahalı olması sıvılaştırmaya karşı ilginin azalmasına neden olmaktadır (McKendry, 2002).

2.6. Literatür Taraması

Gürleyik (2006) tarafından yapılan çalışmada; aspir yağlı tohumu ile Seyitömer linyitlerinin çeşitli koşullarda birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sabit yatak piroliz reaktöründe, statik piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklık ve ısıtma hızı, parçacık boyutu ve linyit-aspir karışma oranının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, elde edilen sıvı ve katı ürünler üzerinde yürütülen spektroskopik ve kromatografik çalışmalar ile sıvı ve katı ürünün yapısı incelenmiştir. Çalışmalar sonunda en yüksek sıvı ürün verimine %34 ile aspir-linyit karışma oranının 9/1, piroliz sıcaklığının 550°C ve ısıtma hızının 7 °C/dak koşullarında ulaşıldığı belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucu elde edilen sıvı ürünün enerji kaynağı ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür (Gürleyik, 2006).

Sarioğlu (2007) tarafından yapılan çalışmada; mısır saplarından hızlı piroliz yöntemi ile katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışma sonucu katalizörsüz ortamda 500°C'de piroliz sıcaklığında, 500 °C/dak ısıtma hızında, 400 cm³/dak azot akış hızında en yüksek sıvı ürün veriminin %29,79 olduğuna belirlenmiştir. Katalizörlü ortamda ise biyokütleye ZSM-5-HY-USY katalizörleri kullanılarak yapılan hızlı piroliz deneyleri sonucu; en yüksek sıvı ürün verimine %27,55 ile ZSM-5 katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Sonuç olarak katalizörlerin kullanımı sıvı ürün verimini azaltırken, gaz ürün verimini arttırmış, katı ürün verime kayda değer bir etki yapmadığı belirlenmiştir (Sarioğlu, 2007).

Kanmaz (2011) tarafından yapılan çalışmada; mam talaşının hızlı pirolizine reaksiyon süresi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde optimum sabit reaksiyon parametrelerinde katalizör türünün sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. İlk aşamada maksimum sıvı ürün verimi 5 dakika reaksiyon süresinde, 500°C'de piroliz sıcaklığında, 300°C/dak ısıtma hızında, 400 cm³/dak azot akış hızında ve 0,85 mm < D_p < 0,6 mm parçacık boyutu aralığında %42,09 olarak elde edilmiştir. İkinci aşamada prosese biyokütlenin %10 oranında ZSM-5, HY ve MCM-41 katalizörleri eklenerek 500°C'de piroliz sıcaklığında, 300°C/dak ısıtma hızında, 400 cm³/dak azot akış hızında hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 500°C piroliz sıcaklığında %37,48 ürün verimi ile ZSM-5 katalizörü ile elde edilmiştir (Kanmaz, 2011).

Donar (2013) tarafından yapılan çalışmada; hidrotermal yöntemle sentezlenen metal oksit nanoparçacıklarının selüloz (model biyokütle) pirolizindeki katalitik etkisi incelenmiştir. Çalışmada TiO₂ (Titanyum dioksit), ZnO (Çinko oksit) ve SnO₂ (Kalay oksit) sentezlenen metaloksit parçalar %1, 5 ve 15 oranlarında olacak şekilde katalizör

olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuç her bir katalizör için, optimum katalizör miktarının %5 olduğunu belirlenmiştir (Donar, 2013).

Yıldız (2015) çalışmasında, orman biyokütlesinden (*Paulownia elongata* ağacı) aktif karbon ve katalitik piroliz ile biyoyakıt üretimi incelenmiştir. Piroliz deneylerinde Merck markalı Na_2CO_3 , Alfa Aesar markalı ZSM-5 zeolit ve Eskişehir yöresinden çıkarılan sepiolit katalizör olarak kullanılmıştır. Her üç katalitik pirolizde de katalizör biyokütlenin ağırlıkça %10 oranında kullanılması durumunda maksimum sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Maksimum sıvı ürün verimleri sırasıyla ZSM-5 (%39,72), Na_2CO_3 (%31,95) ve sepiolit (%29,72) ile elde edilmiştir. Isıl pirolizdeki sıvı ürün verimine en yakın verim ZSM-5 katalitik pirolizinde elde edilmiştir (Yıldız, 2015).

Duman (2015) çalışmasında, lignoselülozik biyokütlenin yanı sıra, algal biyokütlelerin (*Fucus serratus*, *Laminaria digitata* ve *Nannochloropsis oculata*) seryum demir katalizörü, demir oksit içeren kırmızı çamur, FCC katalizörüne HZSM-5 ilavesi, Ni ve Fe bindirilmiş katalizörler kullanılarak biyoyakıt elde edilmesi için biyokütlenin katalitik termokimyasal dönüştürümleri incelenmiştir. FCC katalizörüne HZSM-5 ilavesinin deoksijenasyon açısından katalitik aktiviteyi geliştirdiği bulunmuştur. Ni bindirilmiş katalizörler, H_2 üretimi bakımından yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Duman, 2015).

Atsushi (2012) tarafından lignoselülozun heterojen kataliz ile yenilenebilir kimyasallara dönüşümü üzerine yapılan çalışmada, çeşitli katı katalizör tipleri hem tasarlanabildiğinden hem de katalitik sistemlerde geniş tepkime koşulları uygulanabileceğinden, katı katalizin daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Silanollerin (ortalama $\text{pK}_a = 7$) konfigürasyonları optimize edilerek glikozidik bağları parçalayabildiği görülmüştür (Atsushi, 2012).

Serrano vd. (2016) tarafından okaliptüs ağaççıklarının atmosferik basınç altında 500°C 'de sabit yataklı reaktördeki katalitik hızlı pirolizi için magnezyum oksit ve çinko oksit ile modifiye edilmiş lameller ve sütunlu ZSM-5 zeolitleri üzerine deneyler yapılmıştır. Çalışma sonucu, magnezyum oksit ve çinko oksit dahil edilmiş zeolit katalizörünün kullanımının yüksek verimli bioyağ elde edilmesini sağladığı, istenmeyen polyaromatik hidrokarbon ve kok oluşumunu azalttığı belirlenmiştir (Serrano vd., 2016).

Podrojko vd. (2018) tarafından çinko oksit/bakır nanokatalitlerin farklı kristal fazlarının selüloz pirolizinin spesifik kimyasal bileşiklere dönüşümü üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, 1000°C sıcaklıkta ısıtılmış çinko oksit / %2 bakır ve çinko oksit / %7 bakır ile verimlerin, 600°C ve 700°C önemli ölçüde arttığını ve ana bileşenlerin aldehitler olduğunu göstermiştir. Buna karşılık, 200°C 'de hazırlanan çinko oksit / bakır nanokatalitleri çoğunlukla ketonlar ürettiği görülmüştür. Artan bakır miktarı, belirli bileşenlerde bazı bileşenlerin içeriğini hem arttırmış hem de azaltmıştır. Sonuçlar, farklı derecelerde hazırlanmış ve ısıtılmış farklı oranlarda bakır içeren çinko oksit / bakır nanokatalizörlerinin biyoyağ bileşimini etkilediğini göstermiştir (Podrojko vd., 2018).

Nokkosmaki vd. (2000) çam talaşı biyokütlesinin piroliz buharlarının çinko oksit ile katalitik dönüşümü incelenmiştir. Amaç, çinko oksidin, bileşim ve yağın dengesi

üzerindeki katalitik etkisini görmektir. Üretilen piroliz sıvılarının, homojen fazlı yağlar olduğu, çinko oksit in hafif bir katalizör olduğunun kanıtlandığı, sıvı verimlerini düşürmediği, suda çözünmeyen fraksiyon (ligninden türetilmiş) üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı, fakat dietil eterde çözünmeyen fraksiyonu (suda çözünür anhidrosugarlar ve polisakaritler) ayırtırdığı gözlenmiştir (Nokkosmaki vd., 2000).

Zhou vd (2013) tarafından pirinç kabuğunun çinko oksit ile karıştırılarak yapılan katalitik pirolizin biyoyağ karakterizasyonu ve reolojik davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneylerde, piroliz sıcaklığı, süpürme gazı (N₂) akış hızı ve çinko oksit katalizörü gibi farklı işlem faktörlerinin üç ürünün verimi ve biyoyağın özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Maksimum biyoyağ verimine %49.91 olarak belirlenmiştir. Bu verime; 25 °C/dak ısıtma hızı ve 150 mL/dak azot akış hızı ile 550°C'lik piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Katalizörlü ve katalizörsüz elde edilen biyoyağlar FT-IR ve GC-MS ile kaliteleri belirlenmiştir. Sonuçlar, ana biyoyağ bileşiklerinin fenoller, fenol türevleri ve uzun zincirli alifatik bileşikler olduğunu göstermiştir (Zhou vd, 2013).

Balat (2016) sodyum karbonat katalizörü varlığında kiraz defnesi (*Prunus Laurocerasus* L.) tohumunun piroliz çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, %5 sodyum karbonat katalizörü varlığında kiraz defne tohumunun 298 K'dan maksimum 775 K'ya kadar 15 K/dak nominal ısıtma hızında 30 dak ısıtma süresinde yapılan piroliz deneylerinde %39,3 biyosıvı ürünü elde edilmiştir. Katalizör oranının daha da artması ile biyo-sıvı ürün veriminin düştüğü gözlenmiştir (Balat, 2016).

Imran vd. (2014) alümina destekli sodyum karbonat katalizörü kullanılarak lignoselülozik biyokütlenin katalitik flaş pirolizinden elde edilen yüksek kaliteli biyoyağ ürün verimi incelenmiştir. Biyokütle piroliz buharının yerinde katalitik olarak yükseltilmesi, piroliz buharlarının işlemde geçirilmesine kıyasla çok benzer kalitede bir biyoyağ üretmiştir ve akışkan yataklı bir reaktör gibi ticari tipte bir reaktör sisteminde sodyum karbonat/gamma-alüminyum sülfatın olası uygulanması görülmüştür (Imran vd., 2014).

Nguyen vd. (2013) lignoselülozik biyokütlenin sodyum bazlı katalizörler üzerinden yeşil yakıt yağına dönüştürülmesi incelenmiştir. Yapılan çalışmada, biyokütle piroliz buharlarının ağırlıkça %20'nin üzerinde sodyum karbonat/gamma-alüminyum sülfat katalizörünün yükseltilmesi, 500°C'deki laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir reaktörde deneyler yapılmıştır. Katalitik yağ, katalitik olmayan yağa (ağırlıkça %42,1) kıyasla çok daha düşük oksijen içeriğine (ağırlıkça %12,3) sahip olduğu, enerji yoğunluğunda artış gerçekleştirdiği gözlenmiştir (Nguyen vd., 2013).

Hernando vd. (2018) lignoselülozun katalitik pirolizinde etkin biyoyağ yükseltilmesi için zeolit ZSM-5'in asitliği ve erişilebilirliği değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada, zeolit ZSM-5'in özellikleri, lignoselüloz katalitik piroliz ile biyoyağın üretimi için optimize edilmiştir. Özellikle, yüksek oranda dağılmış zirkonyum oksit in dahil edilmesiyle zeolitik destek asitliğinin modifikasyonu, ciddi çatlama ve kok oluşumu gibi ikincil reaksiyonların derecesini etkili bir şekilde azaltmış, biyoyağda GC-MS tarafından tespit edilmeyen bileşenlerin oranını keskin bir şekilde azaltma olduğu gözlenmiştir (Hernando vd., 2018).

Zhang vd. (2018) ce-doped gamma-alüminyum oksit/zirkonyum oksit kompozit gözenekli katalizör kullanarak su sümbülünün sıralı iki aşamalı mikrodalga destekli katalitik hızlı pirolizinden biyoyağ üretimi denenmiştir. Sonuçlar, su sümbülünün yakıt talebi için iyi bir biyokütle adayı olduğunu, kompozit mezoöz katalizörün biyoyağda hidrokarbon yakıt üretimini kolaylaştırabildiğini göstermiştir. Su sümbülü pirolizi ve pirolitik buhar yükseltme için optimum sıcaklıkların sırasıyla 650°C ve 450°C olduğu bulunmuştur (Zhang vd., 2018).

Che vd. (2019) metal modifiye ZSM-5 katalizörünün fizikokimyasal özelliklerinin biyokütle katalitik pirolizinden benzen, toluen ve ksilen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri ile benzen, toluen ve ksilen (BTX) ürünleri arasındaki ilişkiyi araştırmak amacıyla, çeşitli metallerle (Zn, Fe, Ca, Ce ve La) modifiye edilmiş ZSM-5 katalizörleri ile biyokütlenin katalitik pirolizi analiz edilmiştir. Aşırı metal yükleme miktarı (ağırlıkça %10), katalizörün hem asitliğini hem de fiziksel özelliklerini düşürürken, kanalda reaktanların ve ürünlerin zayıf difüzyonu ile sonuçlanarak, BTX verimini düşürmüştür. BTX üretimi için yüksek güçlü asit bölgesi içeriği ve gözenek hacmine sahip ZSM-5 katalizörünün kullanılması tavsiye edilmektedir (Che vd., 2019).

Hernando vd. (2019) zirkonyumoksit/n-ZSM-5 katalizörünün iki farklı kille (bentonit ve atapüljit) aglomerasyonunun lignoselüloz katalitik piroliz üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon testleri, termal ve katalitik bölgelerin farklı sıcaklıklarda (sırasıyla 550 ve 400°C) çalışmasına izin veren, reaksiyon sisteminin ex situ bir konfigürasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, attapulgit ile aglomere edilmiş teknik katalizör, bağlayıcı madde içermeyen malzemeye kıyasla biyo-yağ deoksijenasyon aktivitesinde gözlenen olağanüstü artıştan sorumlu olan, iyi dengelenmiş bir asit ve bazik bölgeler dağılımı sergilenmiştir (Hernando vd., 2019).

Yapılan çalışmalarda çalışılan farklı biyokütle örneklerine göre proses parametrelerinin değiştirilmesiyle sıvı ürün üzerindeki verimler ve bu verimin en yüksek olabilmesi için optimum koşullar araştırılmıştır.

Bu tez çalışmasında ise domates, biber ve patlıcan sera atıklarının hızlı piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün verimi ve kalitesine piroliz sıcaklığı ile katalizör türü ve miktarının etkisi araştırılmıştır. Katalizör kullanılarak sera atıklarının hızlı pirolizi sonucu elde edilen sonuçlar literatüre katkı sağlayacak niteliktedir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Sera atıkları

Çalışmada sera atıkları domates, biber ve patlıcan bitki yetiştiriciliğinin yoğun olarak yapıldığı Antalya İli Serik İlçe'sindeki seralardan temin edilmiştir. Şekil 3.1'de deneylerde kullanılan sera atıkları görülmektedir.



Şekil 3.1. Biyokütle; **a)** domates; **b)** biber; **c)** patlıcan

Domates, biber ve patlıcan sera atıkları Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda doğal havada kurutulmuştur. Nem içeriği $< \%20$ hale getirilen sera atıkları istenen parçacık boyutunu ($< 2 \text{ mm}$) elde etmek amacıyla bölümümüzde bulunan kırıcıda (Şekil 3.2) küçültülmüş ve değirmende öğütülmüştür (Şekil 3.3).



Şekil 3.2. Biyokütle kırma işlemi



Şekil 3.3. Biyokütle öğütme işlemi

Öğütülen sera atıklar istenilen parçacık boyutu (1.5 mm) elde edilecek şekilde elek sisteminde elenmiştir. Her atık türünden eşit oranda alınarak hazırlanan biyokütle örnekleri hızlı piroliz deneylerinde kullanılmak üzere hava sızdırmaz kaplarda muhafaza edilmiştir (Şekil 3.4).

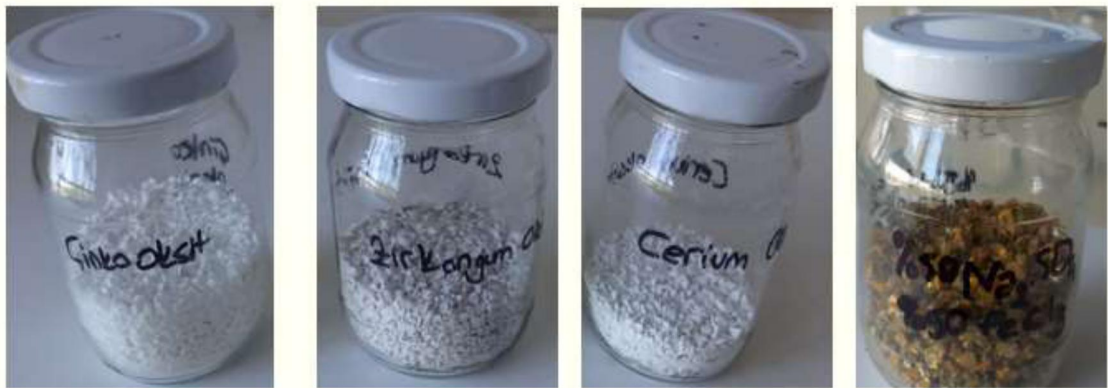


Şekil 3.4. Biyokütle numunelerinin muhafaza edilmesi

3.1.2. Katalizör

Deneylerde hızlı piroliz proseslerinde kullanılan katalizörün oluşacak sıvı ürün verimi ve kalitesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla 4 çeşit katalizörler kullanılmıştır. Deneylerde; ZnO , %50 $FeCl_3$ + %50 Na_2SO_4 Lewis asidi, CeO_2 , ZrO_2 katalizörleri kullanılmıştır. Katalizörlerin kullanılması yapılan çalışmanın endüstriyel boyuta taşınabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Katalizörler (reaktör güvenliği ve verim artırma) reaksiyon verimini yükseltmek için Akdeniz Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda basınç altında yaklaşık 20 g olacak şekilde kalıplarda pelet haline getirilmiştir. $FeCl_3$ Lewis asidi katalizörü higroskopik özelliği nedeniyle Na_2SO_4 ile karıştırılarak basınç altında pelet haline getirilmiştir. Katalizörler boyutları 1-2 mm olacak şekilde kırılarak, katalitik hızlı piroliz deneyi için hazırlanmıştır.



Şekil 3.5. Katalizör görselleri

3.2. Metod

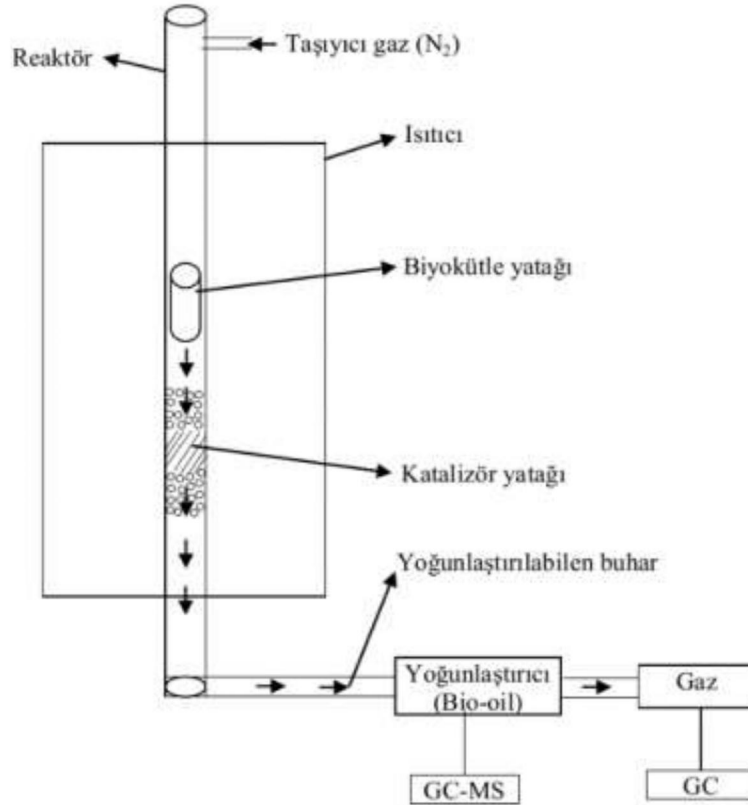
3.2.1. Biyokütle hızlı piroliz deney düzeneği

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan ve Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda yer alan laboratuvar ölçekli hızlı piroliz deney düzeneği Şekil 3.6'da görülmektedir.

Deney düzeneğinin kısımları;

- Hammadde (biyokütle) besleme sistemi,
- Camdan yapılmış bir borusal reaktör (3 cm x 1 m),
- Biyokütle ile katalizör yatağı,
- Fırın,
- Yoğunlaştırıcı sistemi,
- Taşıyıcı gaz tankından oluşturulmuştur.

Reaktör içerisinde oluşan piroliz buharı katalizöre maruz kaldıktan sonra yoğunlaştırıcı içerisinde biyoyağa dönüştürülmüş, yoğunlaşamayan buhar ise gaz olarak atmosfere verilmiştir.



Şekil 3.6. Hızlı piroliz deney düzeneği

3.2.2. Katalitik hızlı piroliz deneyi

Hızlı piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün, yüksek oranda su ve oksijen içermesi nedeniyle kararsız, ısı değeri düşük ve koroziftir. Bu nedenle yakıt ikamesi olarak kullanılabilmesi için çeşitli iyileştirmeler yapılması gerekmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda ürün iyileştirmesi amacıyla hidrojenle zenginleştirme ve katalizör ile muamele etme yöntemleri denenmiştir. Bu çalışmada, literatürdeki veriler ışığında sera atıklarının katalitik hızlı pirolizi sonucu oluşacak sıvı ürün verimine ve kalitesine katalizör, katalizör miktarı ve sıcaklık etkisi araştırılmıştır.

Katalizör seçimi, yapılan çalışmanın endüstriyel boyuta taşınabilmesi açısından önemlidir. Hızlı piroliz deney düzeneğinde 4 çeşit katalizör (ZnO , $FeCl_3$ Lewis asidi, CeO_2 , ZrO_2) farklı sıcaklıklar (450, 500, 550°C), farklı katalizör miktarları (4, 7, 10 g), 1,5 mm biyokütle parçacık boyutu, 1400 cm³/dak azot gazı akış hızı ve 5 dakika reaksiyon süresi değerleri kullanılarak deneyler yapılmıştır.

3.2.3. Biyokütle analizleri

3.2.3.1. Biyokütle ön analizleri

Nem Tayini

Analizden önce numune sayısı kadar kroze etüvde 105°C’de en az 30 dakika kurutulmuştur. Sabit tartıma getirilen krozelerin tartımı alınmıştır. Krozelere yaklaşık 1 g numune eklenerek, tartımı alınmıştır. Numune konulmuş krozeler nem tayini için etüve alınarak, 2 saat 105°C’de bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numune 30 dakika desikatörde bekletildikten sonra tartımı alınarak, kaydedilmiştir. Numunenin nem içeriği ASTM D3173-03 standardına göre hesaplanmıştır.

Kül Tayini

Numune hazırlık aşamasında mutlaka 250 µm elekten geçirilmiş olmalıdır. Analiz öncesi krozeler fırında 550°C’de en az 1 saat kurutulduktan sonra desikatöre alınarak, 30 dakika bekletilir. Desikatörde soğutulan krozeler tartılarak, kaydedilir. Tartımı alınan boş kroze yaklaşık 1 g numune konularak, tekrar tartımı alınır ve kaydedilir. Numune içeren kroze soğuk fırına yerleştirilir. Isıtma hızı 1 saatte 500°C’ye ulaşacak şekilde ayarlanan fırın, çalıştırılır. Bu sürenin sonunda, fırın ısıtma hızı 1 saatte 750°C’ye ulaşacak şekilde ayarlanarak, çalıştırılır. Fırın 750°C’ye ulaştıktan sonra numuneler 2 saat daha fırında tutulur. Toplam 4 saatin sonunda numuneler fırından çıkarılarak 1 saat desikatörde soğumaya bırakılır. Desikatörde çıkarılan numuneler tartılarak, kaydedilir. Numunenin kül içeriği ASTM D3174-02 standardı kullanılarak belirlenmiştir.

Uçucu Madde Tayini

Numune hazırlık aşamasında mutlaka 250 µm elekten geçirilmiş olmalıdır. Analiz öncesi yüksek ısıya dayalı kroze ve kapağı 550°C’deki fırına konularak en az 1 saat kurutulur. Fırından alınan boş kroze ve kapakları desikatörde 30 dakika tutulur. Soğutulan kroze ve kapağı tartılır ve kaydedilir. Kroze yaklaşık 1 g numune

konularak, kapağı ile birlikte tartımı alınır ve kaydedilir. Numune eklenen kroze kapağı sıkıca kapatılarak fırına yerleştirilir. Fırın 950°C'ye ayarlanarak, çalıştırılır. Numune fırında 950 ±20°C'de 7 dakika tutulduktan sonra fırın kapatılır. Fırın sıcaklığı 500°C civarına gelince numuneler desikatöre alınarak, soğumaya bırakılır. Desikatörde soğutulan numuneler tartımı alınır ve kaydedilir. Numunenin uçucu madde içeriği ASTM D3175-07 standardı kullanılarak hesaplanmıştır.

Sabit Karbon Tayini

Biyokütlenin nem, uçucu madde ve kül değerleri belirlendikten sonra, bunların % değerleri %100'den çıkarılarak sabit karbon içeriği hesaplanmıştır (ASTM D3172-07a).

3.2.3.2. Biyokütlenin bileşen analizleri

Ekstraktif Madde Analizi

Ekstraksiyon deneyi başlangıcında soxhlet aparatında kaynatma yapılacak çözelti için 1 L etanole ve 427 mL benzen karıştırılarak etanol-benzen karışımı hazırlanmıştır. Soxhlet aparatı içerisine numunenin konulacağı soxhlet kartuşları ve çözeltinin içerisinde kaynatılacağı kaynatma balonları deney öncesi birer beher içerisinde 105°C'de en az 2 saat kurutularak, analize kadar en az 30 dakika desikatörde bekletilmiştir.

Analize paralel olarak katı madde tayini için porselen krozeye yaklaşık 1 g numune tartılarak, eklenmiştir. Krozedeki numune 24 saat etüvde 103-105°C'de kurutulmuştur. Süre sonunda krezeler en az 1 saat desikatörde bekletildikten sonra tartılarak, numunenin toplam katı madde içeriği belirlenmiştir.

Soxhlet aparatına yerleştirilmeden önce soxhlet kartuşu beheriyle tartıda sıfırlandıktan sonra, kartuş üst kısmında en az 1 cm boşluk kalacak şekilde numune konularak, ağırlık kaydedilmiştir. Kartuşun üzeri numune kaçmaması için kap filtre kağıdı ile kapatılmıştır. Akabinde, kaynatma balonu içine birkaç adet kaynatma taşı atılarak, tartılmıştır. Tartım sonrası cam balona 150 mL etanol-benzen karışımı konularak ve kaynatma haznesine yerleştirilmiştir. Solvent kaynamaya başlayınca sıcaklık saatte 4-6 solvent geri devri olacak şekilde ayarlanarak, 8 saat süreyle ekstraksiyon uygulanmıştır.

Sürenin sonunda, soxhlet aparatı içerisindeki kartuştaki numune Whatmman No:5 filtre kağıdı yerleştirilmiş Buncher hunisine alınarak, kalıntı solventin giderimi için numune %95'lik etanol ile yıkanmıştır. Numune karakterizasyon analizinde kullanılmak için etüvde 40-45 °C'de kurutulmuştur. Solvent giderimi için kullanılan etanol ve soxhlet aparatında kalan tüm solvent balona aktarılmıştır. Sonrasında 45 ±5 °C'ye ayarlı balon ısıtıcıda tüm solvent uçana kadar kaynatılmıştır. Tüm solvent uçurulduktan sonra balon 2 saat 103 °C'de etüvde tutuldu ve 30 dakika desikatörde bekletilip, tartılmıştır. Numunenin ekstraktif madde içeriği ASTM D1107-96 kullanılarak hesaplanmıştır.

Selüloz Tayini

Selüloz tayini hazırlık aşamasında 40 mL HNO₃ ve 160 mL %96 etil alkol karışımı hazırlanır. Bu aşamada hazırlanan nitrik asit sayesinde yağlı maddeler nitrik asit içerisinde çözünmesi sağlanmış, hemiselülozun hidroliz olması sağlanmış ve lignin nitrofenolik bileşenlere dönüştürülmüştür. Etil alkol ise selülozu nitrik asitten korumaktadır.

Analiz başlangıcında, balon jojeye 2±0,1 g ekstrakte edilmiş numune eklenerek, başlangıç ağırlığı kaydedilmiştir. Numune içerisine 100 mL asit-alkol karışımı eklendi ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatmaya bırakılmıştır. Kaynatma süresi sonunda sıvı kısmı dikkatli katı kaybı olmayacak şekilde boşaltılmıştır. Numune içerisine 50 mL asit-alkol karışımı eklendi ve 2. kez geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Kaynatma süresi sonunda aynı şekilde katı kaybı olmayacak şekilde numune kabından sıvı kısım boşaltıldı ve numuneye tekrar 50 mL asit-alkol karışımı eklenerek, 3. kez geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Kaynatma sonunda sıvı kısım boşaltılmıştır. Numune kabında asidin tamamı giderilene kadar numune birkaç sıcak su ile yıkandı. Numune filtreden süzülmeden önce filtre kroze darası tartılarak, kaydedilmiştir. Balondaki numune filtre krozeden süzüldü ve birkaç filtre kroze sıcak su ile yıkandı. Akabinde filtre kroze 2 saat 103±3°C’de kurutularak, desikatörde sabit tartıma getirildikten sonra tartımı alınmıştır. Numunenin selüloz içeriği Kurschner-Hoffer metodu kullanılarak belirlenmiştir.

Lignin (Klason) Analizi

Analiz için yaklaşık 1 g ekstrakte edilmiş numune 100 mL’lik behere tartılarak, ağırlığı kaydedilmiştir. Behere 15 mL soğuk (4°C) %72’lik sülfürik asit eklenerek, beher içerisinde numune tamamen ıslanana kadar 1 dk karıştırılmıştır. Numune 10 dk aralıklarla 2 saat boyunca karıştırılarak oda sıcaklığında hidroliz olması sağlanmıştır. Hidroliz sonunda numune distilen su ile yıkanarak, balon jojeye aktarılmıştır. Numune balon jojelerde 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Ardından üst sıvı faz filtre krozede süzülmüştür. Krozeler 2 saat 103-105°C’de etüvde kurutularak, sabit tartıma getirildikten sonra tartımı alınmıştır. Numunenin lignin içeriği ASTM D1106-96 standardı kullanılarak hesaplanmıştır.

Hemiselüloz Hesabı

Biyokütlenin selüloz, lignin ve kül değerleri belirlendikten sonra hemiselüloz değeri %100’den çıkarılarak hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 1.5 mm parçacık boyutuna sahip olan domates, biber ve patlıcan sera atıklarından 5'er g karıştırılarak 15 g biyokütle örnekleri oluşturulmuştur. toplamda Katalizör kullanılmadan biyokütle örnekleri 3 farklı piroliz sıcaklığında (450, 500, 550°C) kontrol ve 36 adet katalitik hızlı piroliz deneyi ile birlikte toplam 39 adet hızlı piroliz deneyi gerçekleştirilmiştir.

4.1. Biyokütle Özellikleri

Yapılan tez çalışmasında biyokütlelerin ön analiz, bileşen ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Biyokütlelerin elementel analizlerine göre H/C, N/C ve O/C oranları hesaplanmış ve biyokütlenin ısı değerleri domates için 15,35 MJ/kg; biber için 17,53 MJ/kg; patlıcan için 16,75 MJ/kg olarak Channiwala and Parikh formülü ile hesaplanmıştır. Domates, biber ve patlıcan biyokütle örneklerinin kalorifik değerlerinin diğer biyokütle örneklerinden düşük olduğu, ancak oksijen içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Analiz sonuçları literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında, benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

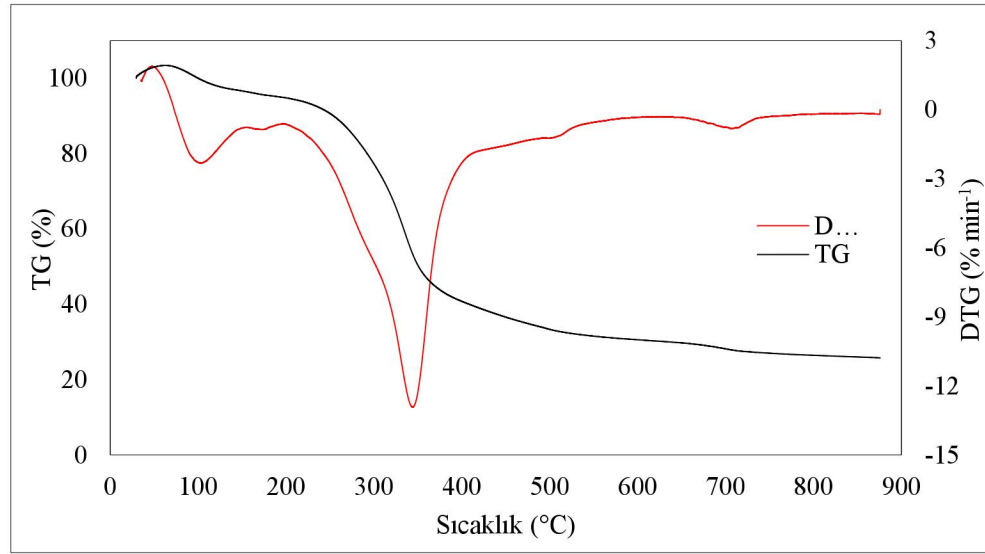
4.2. Biyokütlenin Termogravimetrik Analizi

Biyokütlenin termogravimetrik analizi (TGA) ile hızlı piroliz deneylerinde kullanılacak biyokütle örneğinin bozunduğu optimum hızlı piroliz sıcaklığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Biyokütle TGA analiz sonuçları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Hemiselüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşan biyokütle, 30-150 °C aralığında nemin uzaklaşması, 150-350°C sıcaklık aralığında hemiselüloz ve selülozun ısı bozunması, 275-500°C sıcaklık aralığında ise ligninin bozunması gerçekleşmektedir (Kanmaz, 2011).

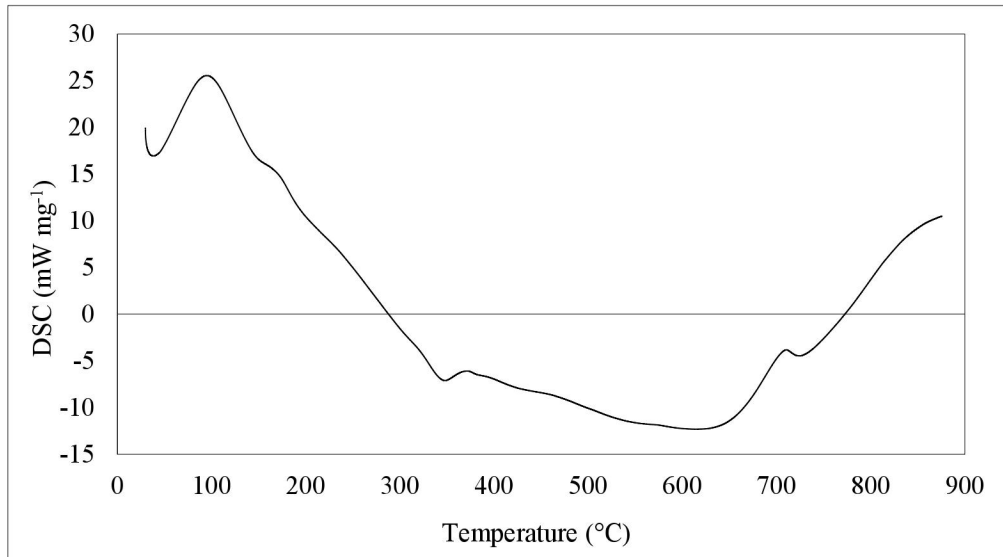
Çizelge 4.1. Biyokütle karakterizasyon analizi sonuçları ve literatür karşılaştırılması

Kaynak	Bu Çalışma			Özbay, 2012	Işıldak, 2007			
Biyokütle	Domates	Biber	Patlıcan	Çam Talaşı	Buğday Samanı	Arpa Samanı	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
Ön Analiz (%)								
Nem	7,74	5,10	5,87	9,60	5,9	6,9	6,7	6,4
Uçucu madde	67,36	71,68	71,81	80,80	74,2	73,8	75,9	76,7
Sabit karbon	16,53	18,94	17,36	9,22	13	14,2	0,1	15,7
Kül	8,37	4,29	4,96	0,38	6,9	5,1	17,5	1,2
Bileşen Analizi (%)								
Ekstraktif	4,58	2,87	3,44	6,04	5,5	5,5	2,2	1,9
Hemiselüloz	37,74	35,81	37,50	23,10	45,2	43,1	49,6	32,1
Selüloz	38,01	36,13	38,55	48,14	31,2	34,2	31,6	52,9
Lignin	13,13	22,65	16,40	26,52	18,1	17,2	16,6	13,1
Elementel Analiz (%)								
Karbon	40,23	45,12	43,44	52,72	52,89	52,23	55,48	52,69
Hidrojen	5,96	6,03	6,03	5,98	6,33	6,38	6,27	6,40
Azot	1,43	0,94	0,72	1,40	0,36	1,43	0,47	0,26
Kükürt	0,32	0,20	0,06	-	-	-	-	-
Oksijen	52,06	47,71	49,75	39,90	40,42	39,96	37,78	40,65
H/C	0,15	0,13	0,14	1,36	1,43	1,46	1,36	1,46
O/C	1,29	1,06	1,15	0,56	0,57	0,57	0,51	0,57
Isıl değer (MJ/Kg)	15,35	17,53	16,75	19,27	19,74	19,68	21,00	19,73

Termogravimetrik analiz sonucu TG, DTG eğrileri Şekil 4.1. ve 4.2.'de görüldüğü gibi oda sıcaklığından 900°C'ye kadar kaydedilmiştir. 80-120 °C aralığında hammaddenin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybı meydana geldiği tahmin edilmektedir. Bu ağırlık kaybı Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi yaklaşık % 20'dir ve hammaddenin içerdiği nem miktarını göstermektedir. 120-350 °C aralığında ise piroliz prosesine bağlı olarak ikinci ağırlık kaybı gerçekleşmiştir ve daha sonra ciddi bir ağırlık kaybı oluşmamıştır. Toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı yaklaşık % 60'dır. Ağırlık kayıplarından sonra kalan kalıntı, kül ve sabit karbona karşılık gelmektedir. Biyokütlenin TGA analiz eğrilerine göre bozunma sıcaklığının 350-400°C sıcaklık aralığında kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.1. Biyokütle kütle kaybı değişim grafiği



Şekil 4.2. Isı artışına bağlı biyokütle kaybı değişim grafiği

4.3. Katalitik Hızlı Piroliz Deneyleri

Atıkların eşit karışımlarından elde edilen biyokütle örnekleri, hızlı piroliz deney düzeneğinde, farklı deney sıcaklıklarında, farklı katalizör türü ve farklı katalizör miktarları kullanılarak hızlı piroliz deneyleri yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen hızlı piroliz ürünleri tartılarak kütle dönüşüm verimleri Çizelge 4.2'deki gibi belirlenmiştir.

Seryum oksit katalizörü kullanıldığında sıcaklık ve katalizör miktarı arttıkça gaz veriminde artış görülmüştür. Gaz verimi için sıcaklığın önemli bir faktör olduğunu göstermiştir. Biyoyağ veriminin ise sıcaklık artışında düştüğü, katalizör miktarından etkilenmediği verilerden elde edilmiştir. Biochar veriminin ise sıcaklık ve katalizör miktarından etkilenmediği anlaşılmıştır.

Çinko oksit katalizörü kullanıldığında sıcaklık ve katalizör miktarı arttıkça gaz veriminde artış göstermiştir. Biochar veriminin ise sıcaklık artışında düştüğü, katalizör miktarından etkilenmediği verilerden elde edilmiştir.

Zirkonyum oksit katalizörü kullanımında da deney parametrelerinden sıcaklık ve katalizör miktarı arttıkça gaz veriminde artış göstermiştir. Biyoyağ verimi ise en düşük sıcaklıkta artış göstermiştir. Biochar verimi ise sıcaklık artışında istikrarlı bir değişim göstermemiştir.

%50 demir klorür + %50 Na₂SO₄ kullanımında biyoyağ veriminin sıcaklık arttıkça düşüş gösterdiği, katalizör miktarından etkilenmediği görülmektedir. Gaz verimi ise biyoyağ veriminin tersine sıcaklık ve katalizör miktarın arttıkça istikrarlı bir artış göstermiştir. Biochar verimi ise tüm katalizörler için de en düşük verim değerini göstermiştir. Aynı zamanda, sıcaklık ve katalizör miktarındaki artışında, biochar verimi düşmüştür.

Ortalama biochar verimleri; seryum oksitte (%28), çinko oksit (%27,5), zirkonyum oksitte (%27,9) ve %50 demir(III) klorürde (%17,9) olarak elde edilmiştir. Ortalama değerlere bakıldığında, en yüksek ortalama verim seryum oksit (%28) katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. Özellikle çinko oksit ve zirkonyum oksit katalizörlerinin ortalama biochar verimleri birbirine çok yakın, fakat %50 demir (III) klorür katalizörünün ortalama biochar veriminin en düşük olarak elde edilmiştir. (Çizelge 4.2).

Ortalama biyoyağ verimleri; seryum oksitte (%40,2), çinko oksit (%40,7), zirkonyum oksitte (%41,3) ve %50 demir(III) klorürde (%45,4) olarak elde edilmiştir. Ortalama değerlere bakıldığında, en yüksek ortalama verim %50 demir(III) klorür (%45,4) katalizörü kullanıldığında elde edilmiş olup, bu değer ortalama biyoyağ değerinin %3,5 üzerindedir. Çinko oksit ve seryum oksit katalizörlerinin ortalama biyoyağ verimleri birbirine çok yakın en düşük iki değer olarak elde edilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Hızlı piroliz deney sonuçları

Deney No	Reaktör		Yoğunlaştırıcı		Biochar (%)	Biyoyağ (%)	Gaz (%)
	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası	Reaksiyon Öncesi	Reaksiyon Sonrası			
	(g)	(g)	(g)	(g)			
1	391.15	395.23	313.37	319.88	27	43	29
2	392.55	396.90	311.47	317.75	29	42	29
3	303.53	307.46	313.18	319.63	26	43	31
4	386.68	391.10	311.05	316.77	29	38	32
5	384.78	389.31	311.04	317.13	30	41	29
6	392.50	396.99	311.02	316.77	30	38	32
7	389.63	393.63	311.18	317.22	27	40	33
8	396.97	401.19	311.25	316.96	28	38	34
9	308.93	312.77	311.13	316.79	26	38	37
10	385.40	389.49	311.08	317.80	27	45	28
11	383.86	389.30	311.07	316.57	36	37	27
12	394.04	398.62	311.06	317.01	31	40	30
13	391.91	395.77	311.05	317.53	26	43	31
14	395.17	399.18	311.08	317.20	27	41	32
15	308.71	313.01	311.10	317.20	29	41	31
16	392.08	395.95	311.10	317.26	26	41	33
17	391.13	395.00	311.10	316.80	26	38	36
18	396.90	400.00	311.13	317.29	21	41	38
19	388.48	392.52	311.12	317.90	27	45	28
20	391.93	396.05	311.06	317.62	27	44	29
21	305.94	310.35	311.20	317.44	29	42	29
22	385.81	390.23	311.05	317.19	29	41	30
23	390.57	394.80	311.05	317.46	28	43	29
24	396.26	400.28	311.16	317.23	27	40	33
25	387.55	391.75	311.20	317.13	28	40	32
26	398.13	402.08	311.28	317.16	26	39	34
27	400.32	404.58	311.34	317.14	28	39	33
28	389.80	393.25	311.20	318.19	23	47	30
29	397.92	400.94	311.22	318.22	20	47	33
30	398.87	401.50	311.27	318.31	18	47	36
31	390.53	393.67	311.22	317.90	21	45	35
32	307.54	310.13	311.20	318.04	17	46	37
33	399.69	401.94	311.16	318.07	15	46	39
34	389.98	392.83	311.10	317.73	19	44	37
35	398.10	400.42	311.20	317.68	15	43	41
36	394.11	396.04	311.26	318.04	13	45	42
Şahit 1	378.26	382.58	311.30	317.41	29	41	30
Şahit 2	374.14	377.81	313.13	319.56	24	43	33
Şahit 3	375.86	379.95	311.05	316.86	27	39	34

Ortalama gaz verimleri; seryum oksitte (%31,8), çinko oksit (%31,8), zirkonyum oksitte (%30,8) ve %50 demir(III) klorürde (%36,6) olarak elde edilmiştir. Ortalama değerlere bakıldığında, en yüksek ortalama verim %50 demir(III) klorür (%36,6) katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. En düşük ortalama değer %30,8 ile zirkonyum oksit katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. Bu değer ortama gaz veriminin %2 altındadır.

Yapılan 36 katalitik hızlı piroliz deneyinde; seryum oksit, çinko oksit, zirkonyum oksit ve %50 demir(III) klorür katalizörleri kullanıldığında ortalama en yüksek biyoyağ verimi %45,4 olarak %50 demir(III) klorür katalizöründe, ortalama en yüksek biochar verimi %28 olarak seryum oksit katalizöründe, ortalama en yüksek gaz verimi ise %36,6 olarak yine %50 demir(III) klorür katalizöründe elde edilmiştir.

Literatürde yapılan araştırma sonucu hızlı piroliz deneylerinde katalizör kullanımının etkisine yönelik benzer çalışmalar yapıldığı görülmüştür. Hızlı piroliz deneylerine katalizör etkisine ilişkin literatürde yapılan deney çalışmalarının özeti Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Okalıptüs ağaççıklarının 500°C’ de sabit yataklı reaktördeki katalitik hızlı pirolizi için MgO, ZnO, ZSM-5 zeolit katalizörleri ile hızlı piroliz deneyleri yapılmıştır. Çalışma sonucu, MgO ve ZnO dahil edilmiş zeolit katalizörünün kullanımının yüksek verimli bioyağ elde edilmesini sağladığı, istenmeyen polyaromatik hidrokarbon ve kok oluşumunu azalttığı görülmüştür (Serrano vd., 2016).

Literatürde hızlı piroliz prosesine katalizör miktarının etkisinin araştırıldığı çalışmalardan birinde, selüloz (model biyokütle) pirolizinde TiO₂, ZnO ve SnO₂ sentezlenen metaloksit parçaların farklı oranlarda kullanımının ürün verimine katalitik etkisi incelenmiştir. Çalışmada %1, 5 ve 15 oranlarından olacak şekilde katalizör kullanılmıştır. Elde edilen sonuç her bir katalizör için, optimum katalizör miktarının %5 olduğunu belirlenmiştir (Donar, 2013)

Hızlı piroliz deneylerinde katalizör miktarının etkisine yönelik yapılan bir diğer araştırmada, kiraz defnesi biyokütlesinin sodyum karbonat katalizörü varlığında piroliz çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, %5 sodyum karbonat katalizörü varlığında yapılan piroliz deneylerinde %39,3 biyosıvı ürünü elde edilmiştir. Katalizör oranının daha da artması ile biyoyağ ürün veriminin düştüğü gözlenmiştir (Balat, 2016).

Hızlı piroliz deneylerine katalizör türünün etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmada; organik atıkların farklı piroliz sıcaklıklarında (450, 500, 550°C) ve sabit taşıyıcı gaz (azot) akış hızında (500 mL/dak) dolomit, kalsit ve zeolit olmak üzere üç farklı katalizörün ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, Biochar ve biyoyağ açısından her üç katalizörün verim ortalaması birbirine yakın, ancak, gaz verimi açısından zeolit katalizörünün ortalaması daha yüksek bulunmuştur (Erdoğan, 2018).

Çizelge 4.3. Sıvı ürün verimleri ve literatür karşılaştırması

Biyokütle	Katalizör	Proses Koşulları	Sıvı Ürün Verimi	Kaynak
Selüloz	Titanyum dioksit (700 °C)	Titanyum dioksit, çinko oksit ve kalay oksit- %1, 5 ve 15 katalizör	%42,72	Donar, 2013
Kiraz defnesi	Sodyum karbonat	%5 sodyum karbonat katalizörü	%39,3	Balat, 2016
Organik atıkların	Dolomit zeolit	dolomit, kalsit ve zeolit katalizörleri- 450, 500, 550°C	%38	Erdoğan, 2018
Sera atıkları	%50 demir(III) klorür	Seryum oksit, çinko oksit, zirkonyum oksit- 450, 500, 550°C	%45,4	Bu çalışma

Bu çalışmada elde edilen bulguların literatürde yapılan deneysel çalışmalar ile karşılaştırıldığında katalizör türünün, katalizör miktarının ve hızlı piroliz proses sıcaklığının ürün verimine etkisinin olduğu görülmüştür.

4.4. Sıvı Ürünlerin Kalitesinin Belirlenmesi

Yapılan tez çalışmasında, sera atıklarının hızlı pirolizi sonucu oluşan biyoyağın kalitesine katalizör türü, katalizör miktarı ve proses sıcaklığının etkisinin araştırılması için 4 farklı katalizör, 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı katalizör miktarı uygulanmıştır.

Katalitik hızlı piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin önce elementel analizleri, ardından GC-MS analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar;

- Biyoyağ içerisindeki bileşen oranları belirlenerek biyoyağın stabilitesi belirlenmiştir.
- Biyoyağın aromatik maddeler içeriği, bunun ısıtma değerine etkisini irdelenmiştir.
- Biyoyağdaki H/O oranının viskozite ve kalite üzerine etkisi belirlenmiştir.

4.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Katalizörlü pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan O/C değeri Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Çizelge 4.4’de verilen ısıt O/C değerleri, katalizörsüz piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün O/C değeri ile karşılaştırıldığında, katalizör kullanımının O/C oranını yükselttiği saptanmıştır ve en yüksek O/C değere 5,11 ile %50 Demir klorür + %50 Na₂SO₄ katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün sahip olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Biyoyağ elementel analiz sonuçları

Deney No	Parametreler			GC-MS Yüzey Alan Toplamı	Biyoyağ Miktarı (g)	%C	%H	%N	%O	O/C
	Katalizör	Katalizör Miktarı (g)	Sıcaklık ()							
Şahit 1	-	-	450	62,22	6,11	29,32	9,898	0,341	60,337	2,058
Şahit 2	-	-	500	67,17	6,43	42,4	7,964	0,694	48,778	1,150
Şahit 3	-	-	550	67,03	5,81	24,39	7,917	0,314	67,276	2,758
1	CeO ₂	4	450	62,74	6,51	35,01	8,182	0,503	56,218	1,606
2		7	450	70,4	6,28	31,61	8,848	0,417	59,013	1,867
3		10	450	67,25	6,45	28,95	8,962	0,420	61,668	2,130
4		4	500	71,28	5,72	25,53	9,267	0,296	64,791	2,538
5		7	500	68,31	6,09	19,10	8,425	0,173	72,302	3,785
6		10	500	66,34	5,75	20,78	8,088	0,253	70,879	3,411
7		4	550	63,71	6,04	23,77	8,215	0,344	67,623	2,845
8		7	550	68,82	5,71	18,62	8,399	0,303	72,678	3,903
9		10	550	71,71	5,66	17,87	8,424	0,295	73,364	4,105
10		4	450	66,65	6,51	26,32	7,338	0,263	66,011	2,508
11	ZnO	7	450	68,79	6,28	21,61	8,735	0,232	69,423	3,213
12		10	450	64,98	6,45	19,23	8,543	0,112	72,115	3,750
13		4	500	63,68	5,72	18,32	8,560	0,169	72,915	3,980
14		7	500	69,56	6,09	18,96	8,464	0,175	72,357	3,816
15		10	500	65,91	5,75	19,79	8,227	0,210	71,720	3,624
16		4	550	70,71	6,04	17,52	10,190	0,168	72,084	4,114
17		7	550	67,50	5,71	18,56	10,030	0,213	71,163	3,834
18		10	550	75,06	5,66	18,76	8,820	0,214	72,172	3,847

Çizelge 4.4.' nin Devamı

19	ZrO ₂	4	450	68,96	6,78	21,91	9,049	0,253	68,749	3,138
20		7	450	74,35	6,56	20,54	8,503	0,168	70,754	3,445
21		10	450	69,81	6,24	22,65	8,395	0,241	68,651	3,031
22		4	500	69,14	6,14	22,73	8,279	0,103	68,836	3,028
23		7	500	65,21	6,41	19,96	8,628	0,190	71,222	3,568
24		10	500	62,49	6,07	18,07	8,295	0,184	73,451	4,065
25		4	550	64,08	5,93	24,56	7,314	0,320	67,765	2,759
26		7	550	70,78	5,88	18,87	7,864	0,172	73,037	3,871
27		10	550	71,07	5,80	17,46	8,318	0,289	73,853	4,230
28	%50 FeCl ₃ + %50 Na ₂ SO ₄	4	450	70,33	6,99	17,68	8,715	0,353	73,218	4,141
29		7	450	73,45	7,00	16,22	8,038	0,279	75,423	4,650
30		10	450	83,45	7,04	23,57	7,130	0,406	68,836	2,920
31		4	500	69,79	6,68	19,85	7,285	0,359	72,465	3,651
32		7	500	71,98	6,84	15,04	7,661	0,277	76,868	5,111
33		10	500	75,71	6,91	15,66	6,569	0,276	77,369	4,941
34		4	550	72,30	6,63	21,97	8,415	0,358	69,063	3,144
35		7	550	74,03	6,48	16,53	7,651	0,278	75,477	4,566
36		10	550	74,59	6,78	15,16	6,638	0,369	77,419	5,107

4.4.2. Katalizörsüz biyoyağ analiz sonuçları

Biyoyağ, yüzlerce farklı organik bileşik içeren kompleks bir karışımdır. İki farklı fazdan oluşur. Sulu faz, düşük molekül ağırlıklı oksijenlenmiş organik bileşikler (asetik asit, metanol, aseton gibi) içerirken, susuz faz organik bileşikler (alifatik alkoller, karboniller, asitler, fenoller, krezoller, benzendioller, gayakoller ve alkillenmiş türevleri gibi), tek halkalı aromatik bileşikler olan hidrokarbonlar (benzen, toluen, inden ve alkillenmiş türevleri gibi), ve çok halkalı (polisiklik) aromatik hidrokarbonlar (PAH) (naftalin, flüor, fenantren ve alkillenmiş türevleri gibi) içermektedir (Nilsen ve ark., 2007). Biyoyağın tanımlanması ve bileşenlerine ayrılması için, optimum koşullarda elde edilen biyoyağa gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi uygulanmıştır. GC-MS analiz sonuçları kimyasal bileşen değerlendirmesinde analiz raporlarında belirtilen alıkonma sürelerinde pik alanı %2 ve üzerinde olan kimyasal bileşikler dikkate alınmıştır.

Çizelge 4.5, 4.6, 4.7’de katalizörsüz biyokütlenin farklı sıcaklıklarda (450-500-550°C) piroliz deneyi sonucu elde edilen biyoyağ sıvısının içerisindeki bileşikler fenoller, alkoller, asitler, ketonlar, aldehitler ve çok halkalı aromatik bileşikler olarak gruplandırılmıştır. Çizelge 4.5, 4.6, 4.7 incelendiğinde piroliz sıvısının kimyasal yapısında en çok asetik asit, fenol bileşikler olduğu görülmektedir. Bu bileşikler içerisinde ise en baskın grupların asetik asit, fenol, 2,6-dimetoksi-4, fenol, 2-metoksi, fenol 2,6-dimetoksi olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.5. Katalizörsüz biyoyağ analiz sonuçları (450°C)

Bileşik	Alıkonma Zamanı (Dakika)	% Alan
Fenol, 2,6-dimetoksi-4	66,529	17,08
Asetik Asit	20,427	5,69
Desaspidinol	71,604	5,05
Fenol, 2-metoksi	32,317	4,43
Furfural	21,634	3,99
1,2-Siklopentandion, 3-metil	31,390	3,40
Fenol, 2,6-dimetoksi	54,976	3,28
2-Amino-3-Hidroksi butirik asit	23,465	3,14
Oktanoik asit	25,863	2,91
1-Hidroksi, 2-butanon	18,567	2,82
4-Metoksi-2-metil-1-Metiltiyo	57,906	2,60
1,2-Siklopentandion	29,559	2,43
1H-Tetrazol, 1-etil-5-fenil	72,657	2,32
TOPLAM	62,22	

Katalizörsüz hızlı piroliz deneylerinde sıcaklık arttıkça asetik asit ve benzen değerlerinin yükseldiği, fenol bileşiklerinin azaldığı gözlenmiştir. 450, 500, 550°C’de asetik asit değerleri sırasıyla 5,69, 6,55 ve 8,33 olarak; benzen değerleri 0, 7,71 ve 15,13 olarak yükselmiştir. Fenol bileşikleri ise 450, 500, 550°C’de sırasıyla 24,79, 10,75 ve 8,65 olarak düşmüştür.

Çizelge 4.6. Katalizörsüz biyoyağ analiz sonuçları (500°C)

Bileşik	Alıkonma Zamanı (Dakika)	% Alan
Asetik Asit	20,198	6,55
Tianaften-2-karbonil klorür	67,341	5,99
Fenol, 2-metoksi	32,306	4,73
Benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimet	70,300	4,55
2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi	31,373	3,83
1,2-Benzendiol	65,814	3,16
Fenol, 2,6-dimetoksi	54,971	3,10
2- Furanilkarboksaldehid	21,600	3,01
Heksanoik asit	25,863	2,92
Fenol, 2,6-dimetoksi-4	66,512	2,92
2-Propenal	75,192	2,49
2-Siklopenten-1-on	18,379	2,30
2(5H)-Furanon	29,370	2,18
3-Furankarboksilik Asit, 5-Etil-2	59,628	2,05
2- Siklopenten-1-bir, 3-metil	23,797	2,00
TOPLAM		67,17

4.4.3. Biyoyağ analiz sonuçları

Deneylerde ZnO, %50 FeCl₃ + %50 Na₂SO₄, CeO₂ ve ZrO₂ katalizörleri kullanılarak, katalizör çeşidinin ürün kalitesine etkisi araştırılmıştır. Bunun için 4 farklı katalizörün farklı sıcaklıklarda (450, 500, 550°C) ve farklı katalizör miktarlarında (4, 7, 10 g) 1.5 mm biyokütle parçacık boyutu, 1400 cm³/dak azot gazı akış hızı ve 5 dakika reaksiyon süresinde toplam 36 deney yapılmıştır. Çizelge 4.8’de katalizörlü hızlı piroliz deneyleri sonucu oluşan biyoyağın GC-MS analizi sonucu belirlenen bileşenlerin dağılımı verilmiştir. Deney planında deney numaralarının hangi katalizör türü, sıcaklık ve kullanılan katalizör miktarını temsil ettiği gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Katalizörsüz biyoyağ analiz sonuçları (550°C)

Bileşik	Alıkonma Zamanı (Dakika)	% Alan
Asetik Asit	20,141	8,33
1,2-Benzenediol, 4-metil	67,341	5,75
Benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimet	70,300	5,38
2-Siklopenten-1-one, 2-hidroksi-3-m	31,379	4,62
1,2-Benzendiol	65,802	4,17
Fenol, 2-metoksi	32,306	4,11
2- Furanilkarboksaldehid	21,594	4,09
2-Siklopenten-1-on	18,390	4,01
Bütanoik Asit	25,851	3,76
Propanoik Asit	23,402	2,58
Fenol	38,314	2,30
Fenol, 2,6-dimetoksi	54,971	2,24
5-İzopropenil oksimetilen-3,3-dime	66,506	2,24
2(5H)-Furanon	29,365	2,21
Oktan, 3-metil	43,607	2,15
TOPLAM		67,03

Seryum Oksit (CeO_2) katalizörü kullanıldığında;

- en yüksek toplam bileşik değeri 9 numaralı deneyde (%71,71), 10 g katalizör miktarı ve 550°C’de,
- en düşük toplam bileşik değeri 1 numaralı deneyde (%62,74), 4 g katalizör miktarı ve 450°C’de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir (Çizelge 4.8).

Çinko oksit (ZnO) katalizörü kullanıldığında;

- en yüksek toplam bileşik değeri 18 numaralı deneyde (%75,06), 10 g katalizör miktarı ve 550°C’de,
- en düşük toplam bileşik değeri 13 numaralı deneyde (%63,68), 4 g katalizör miktarı ve 500°C’de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Biyoyağ GC-MS analiz sonuçları

Deney No	Parametreler			GC-MS Yüzey Alan Toplamı	Deney No	Parametreler			GC-MS Yüzey Alan Toplamı
	Katalizör Adı	Katalizör Miktarı (g)	Sıcaklık ()			Katalizör Adı	Katalizör Miktarı (g)	Sıcaklık ()	
1	CeO ₂	4	450	62,74	19	ZrO ₂	4	450	68,96
2		7	450	70,4	20		7	450	74,35
3		10	450	67,25	21		10	450	69,81
4		4	500	71,28	22		4	500	69,14
5		7	500	68,31	23		7	500	65,21
6		10	500	66,34	24		10	500	62,49
7		4	550	63,71	25		4	550	64,08
8		7	550	68,82	26		7	550	70,78
9		10	550	71,71	27		10	550	71,07
10	ZnO	4	450	66,65	28	%50 FeCl ₃ + %50 Na ₂ SO ₄	4	450	70,33
11		7	450	68,79	29		7	450	73,45
12		10	450	64,98	30		10	450	83,45
13		4	500	63,68	31		4	500	69,79
14		7	500	69,56	32		7	500	71,98
15		10	500	65,91	33		10	500	75,71
16		4	550	70,71	34		4	550	72,30
17		7	550	67,50	35		7	550	74,03
18		10	550	75,06	36		10	550	74,59

Zirkonyum oksit (ZrO_2) katalizörü kullanıldığında;

- en yüksek toplam bileşik değeri 20 numaralı deneyde (%74,35), 7 g katalizör miktarı ve $450^\circ C$ 'de,
- en düşük toplam bileşik değeri 24 numaralı deneyde (%62,49), 10 g katalizör miktarı ve $500^\circ C$ 'de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir.

%50 demir (III) klorür ($FeCl_3$) + % sodyum sülfat (Na_2SO_4) katalizörü kullanıldığında;

- en yüksek toplam bileşik değeri 30 numaralı deneyde (%83,45), 10 g katalizör miktarı ve $450^\circ C$ 'de,
- en düşük toplam bileşik değeri 31 numaralı deneyde (%69,79), 4 g katalizör miktarı ve $500^\circ C$ 'de,

gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir.

En yüksek bileşen yüzey alan değeri (%83,45) %50 demir (III) klorür ($FeCl_3$) + %50 sodyum sülfat (Na_2SO_4) katalizöründe elde edilmiştir. En düşük bileşen yüzey alan değeri (%62,49) zirkonyum oksit (ZrO_2) katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. Katalitik hızlı piroliz deneylerinde ortalama bileşen yüzey alan değerinin %69,58 olduğu, katalizör kullanılmadan yapılan hızlı piroliz deneylerinde elde edilen bileşen yüzey alan değeri %65,47 olduğu belirlenmiştir. Bu durumda, katalizör kullanımının bileşen değerini yükselttiği gözlenmiştir.

En yüksek bileşen yüzey alan değeri (%83,45) %50 demir (III) klorür ($FeCl_3$) + %50 sodyum sülfat (Na_2SO_4) katalizöründe $450^\circ C$, 10 g katalizör miktarında elde edilmiştir. En düşük bileşen yüzey alan değeri (%62,49) zirkonyum oksit (ZrO_2) katalizöründe $500^\circ C$, 10 g katalizör miktarı kullanıldığında elde edilmiştir. Bu durumda, katalizör miktarının bileşen yüzey alan değerine etkisinin olmadığı, sıcaklık artışının bileşen yüzey alan değerini düşürdüğü gözlemlenmiştir.

4.5. Katalizörlerin Belirlenmesi

Deneylerde; ZnO , %50 $FeCl_3$ + %50 Na_2SO_4 Lewis asidi, CeO_2 , ZrO_2 katalizörleri kullanılmıştır. Katalizör özellikleri Çizelge 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.9. Zirkonyum oksit (ZrO_2) katalizörünün özellikleri

İçerik	% 99 temel iz metalleri
Form	toz
Partikül Büyüklüğü	5 mikron
Yoğunluk	5.89 g/mL at $25^\circ C$

Çizelge 4.10. Seryum oksit (CeO_2) katalizörünün özellikleri

Tip	Tip A	Tip B
Safsızlık	% 99,99	% 99,99
Partikül Büyüklüğü	10-30 nm	100-200 nm
BET Yüzey Alanı	60 m ² /g	30 m ² /g
Kütle Yoğunluğu	1,6 g/cm ³	1,6 g/cm ³
Safsızlık	La ₂ O ₃ (REO): ≤ 0.03	La ₂ O ₃ (REO): ≤ 0.03
	Pr ₆ O ₁₁ (REO): ≤ 0.04	Pr ₆ O ₁₁ (REO): ≤ 0.04
	Al ₂ O ₃ : ≤ 0.02	Al ₂ O ₃ : ≤ 0.02
	Fe ₂ O ₃ : ≤ 0.01	Fe ₂ O ₃ : ≤ 0.01
	SiO ₂ : ≤ 0.02	SiO ₂ : ≤ 0.02
	CaO: ≤ 0.01	CaO: ≤ 0.01

Çizelge 4.11. Demir klorür (FeCl_3) katalizörünün özellikleri

Buhar Yoğunluğu	5,61
Buhar Basıncı	1 mm Hg (194°C)
İçerik	%97

Çizelge 4.12. Çinko oksit (ZnO) katalizörünün özellikleri

İçerik	< 0,0005 toplam azot (N)
Anyonik izleme	Klor (Cl^-): < 10 mg/kg
	Sülfat (SO_4^{2-}): < 50 mg/kg
Kasyonik İzleme	As: ≤ 1 mg/kg
	Ca: ≤ 10 mg/kg
	Cd: ≤ 5 mg/kg
	Co: ≤ 5 mg/kg
	Cr: ≤ 5 mg/kg
	Cu: ≤ 5 mg/kg
	Fe: ≤ 5 mg/kg
	K: ≤ 50 mg/kg
	Mg: ≤ 5 mg/kg
	Mn: ≤ 5 mg/kg
	Na: ≤ 10 mg/kg
	Ni: ≤ 5 mg/kg
	Pb: ≤ 20 mg/kg

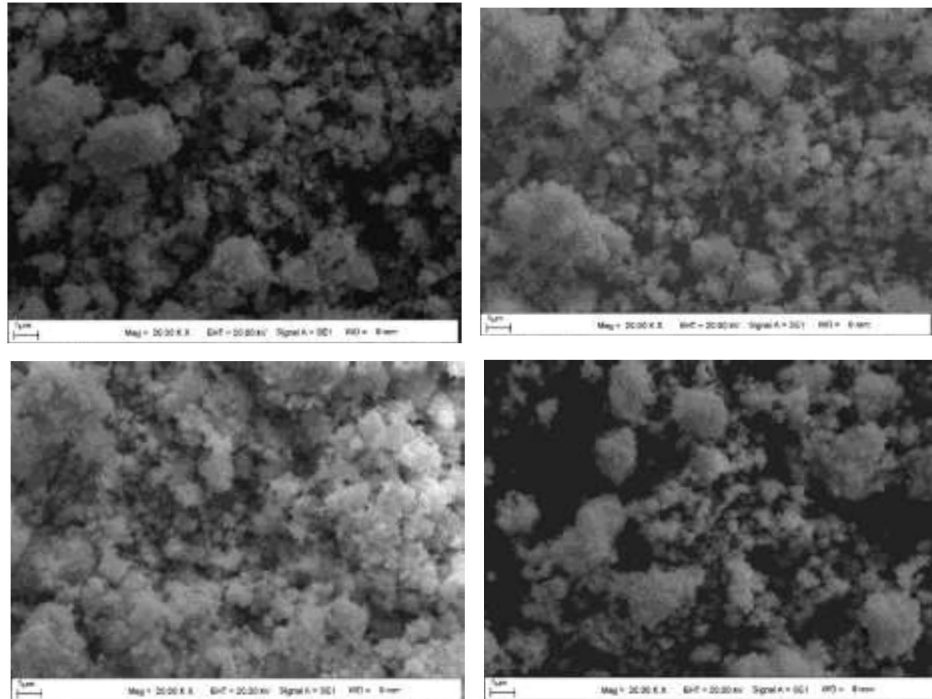
Katalizörler; reaktör güvenliği ve piroliz verimini arttırmak amacıyla Akdeniz Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda basınç altında yaklaşık 20 g olacak şekilde kalıplarda pelet haline getirilmiştir.

FeCl_3 Lewis asidi katalizörü higroskopik özelliği nedeniyle Na_2SO_4 ile karıştırılarak basınç altında pelet haline getirilmiştir. Katalizörler boyutları 1-2 mm olacak şekilde kırılarak, katalitik hızlı piroliz deneyi için hazırlanmıştır.

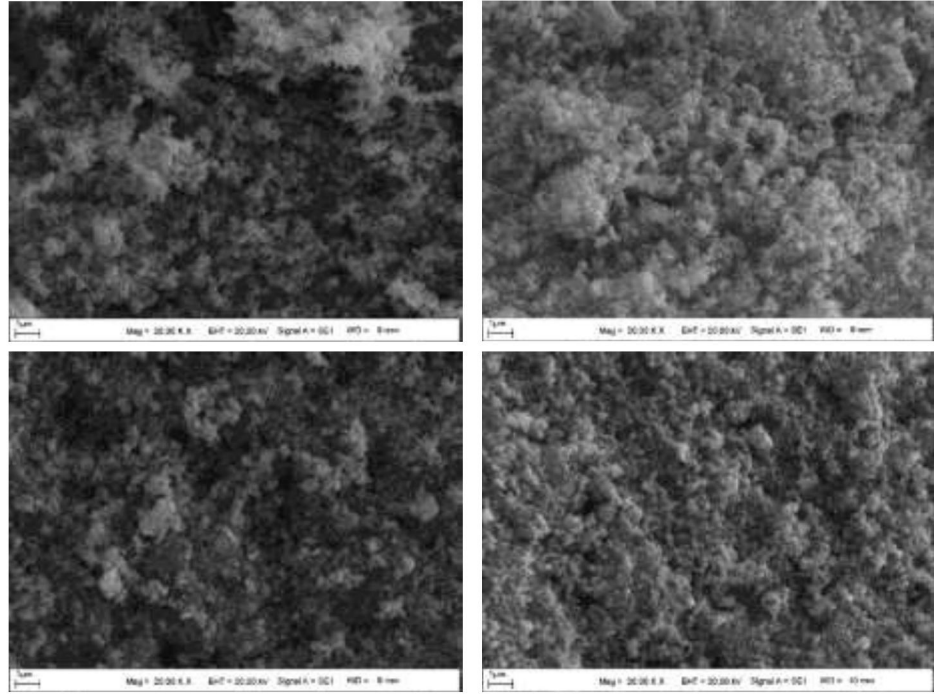
4.5.1. Katalizörlerin SEM analiz sonuçları

Katalizörlerin reaksiyon öncesi ve sonrası yüzey özelliklerinin değişiminin gözlemlenmesi için yapılan SEM analizlerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmaktadır. Katalizörün yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir kışır demeti gönderilen analizlerde; katalizörün yüzeyinden elde edilen kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan kristal yapı gibi numune hakkında bilgi alınmaktadır.

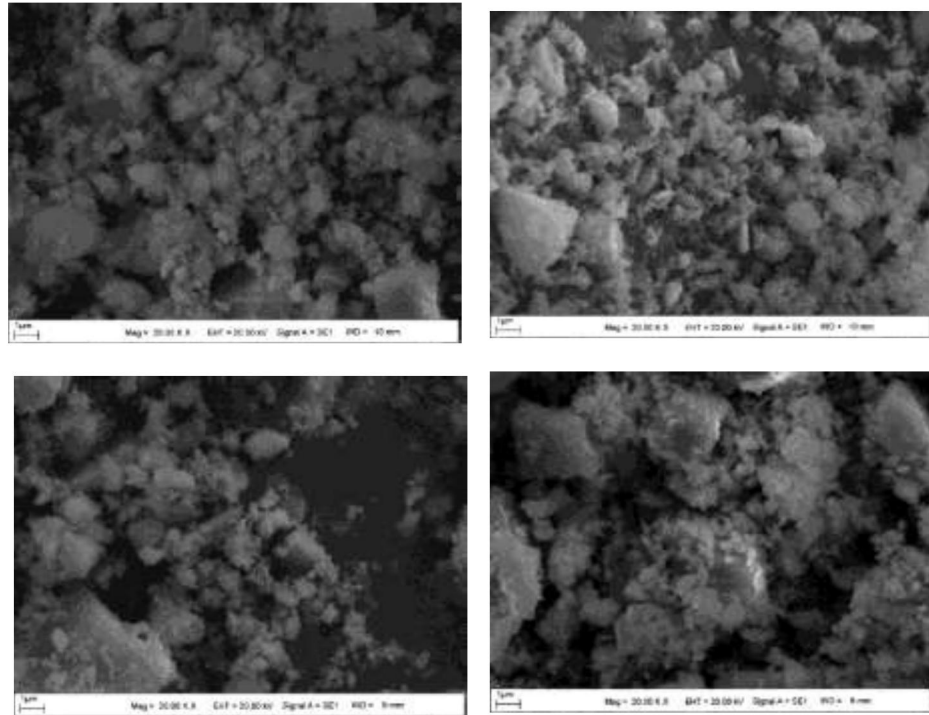
Katalizörlü 36 deney sonucu elde edilen biyoyağ örneklerinin GC-MS analiz sonuçlarına göre yüzde en fazla bileşen miktarı ve elementel analiz sonuçlarına göre en düşük O/C oranına sahip biyoyağ örneğine kaşılık gelen 12 katalizör SEM analizi için seçilmiştir. Çizelge 4.7'de herbir katalizör çeşidi için yapılan toplam 9 deney arasında biyoyağ miktarı en fazla olan 6 deney, 6 deney içerisinde GC-MS analiz sonuçlarına göre % en fazla bileşen miktarına sahip 5 deney, 5 deney içerisinde de elementel analiz sonuçlarına göre O/C oranı en düşük olan 3 deney olmak üzere toplam 12 katalizör seçilmiştir. Seçilen 12 katalizöre ilişkin SEM analiz sonuçları Şekil 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6'te verilmiştir.

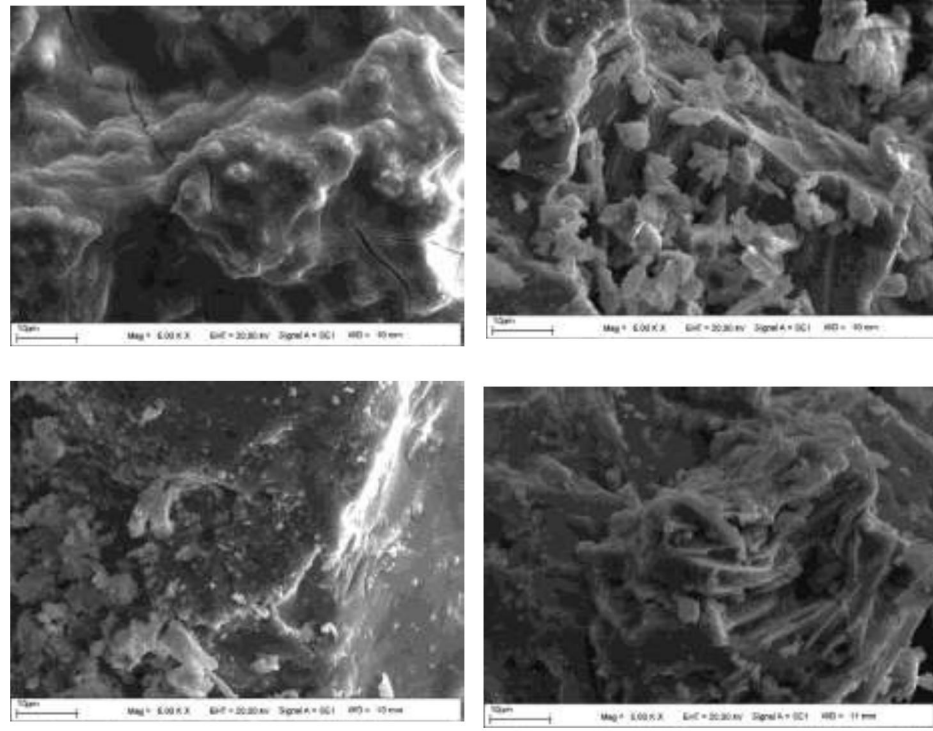


Şekil 4.3. CeO_2 katalizörü SEM görselleri



Şekil 4.4. ZnO katalizörü SEM görselleri

Şekil 4.5. ZrO₂ katalizörü SEM görselleri



Şekil 4.6. %50 FeCl₃ + %50 Na₂SO₄ katalizörü SEM görselleri

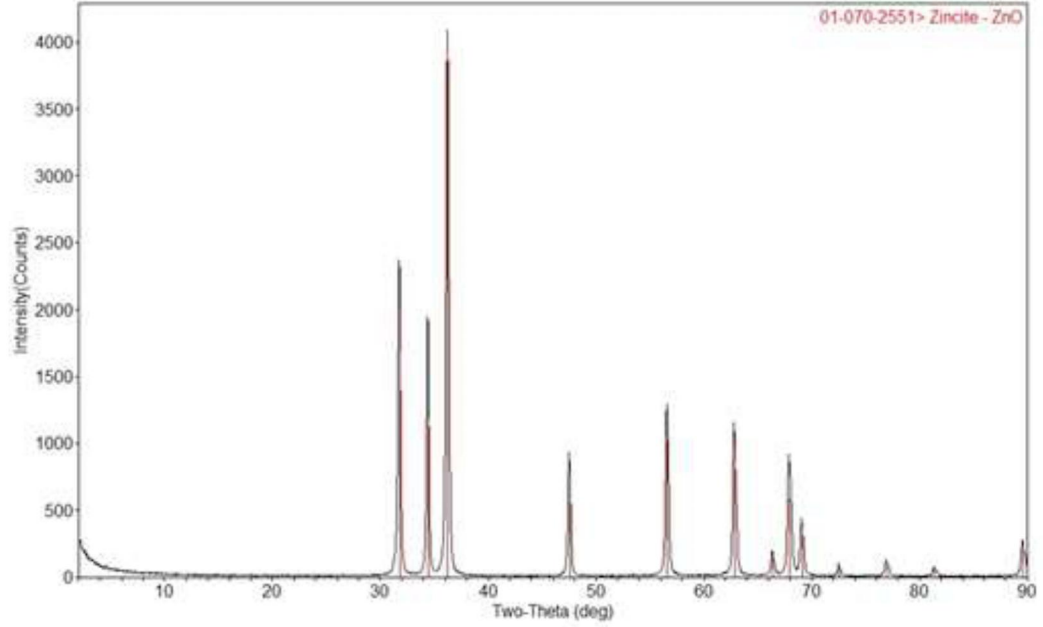
4.5.2. Katalizörlerin XRD analiz sonuçları

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin atomik dizilimlerini görmek amacıyla X-ışını kırılım (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinde katalizördeki her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine görmek amacıyla, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde gönderilmektedir. Elde edilen X-ışınları kırılım desenleri ile katalizörlerin kristal yapısı ve kristal boyutu belirlenmektedir.

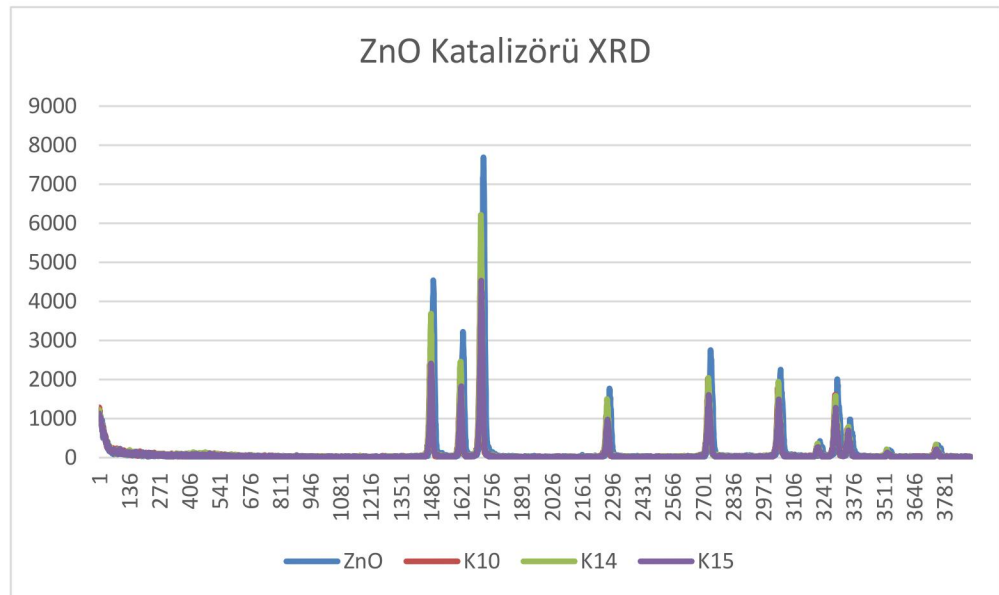
XRD analizi yaptırılacak katalizör numunesi seçimi, katalizörlü 36 deney sonucu elde edilen biyoyağ örneklerinin GC-MS analiz sonuçlarına göre yüzde en fazla bileşen miktarı ve elementel analiz sonuçlarına göre en düşük O/C oranına sahip biyoyağ örneğine kaşılık gelen katalizörler belirlenmiştir. Çizelge 4.7’de herbir katalizör çeşidi için yapılan toplam 9 deney arasında biyoyağ miktarı en fazla olan 6 deney, 6 deney içerisinde GC-MS analiz sonuçlarına göre % en fazla bileşen miktarına sahip 5 deney, 5 deney içerisinde de elementel analiz sonuçlarına göre O/C oranı en düşük olan 3 deney olmak üzere toplam 12 katalizör XRD analizi için seçilmiştir. Seçilen 12 katalizöre ilişkin X-ışınları kırılım desenleri Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’da verilmiştir.

Bu deney çalışmasında temiz katalizörler ve deneylerde kullanılan seçili katalizörlerin XRD analizlerinde sadece x-ışınları kırılım desenleri çıkartılmıştır. Elde edilen X-ışınları kırılım desenlerinin yorumlanmasında JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), International Centre for Diffraction Data (ICDD) ve Powder Diffraction gibi dosyalardan yararlanarak kristal yapısı ve kristal boyutu hakkında bilgi sahibi olunabilir. Ancak, bu çalışmada sadece Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’da x-ışınları kırılım desenleri elde edilmiştir.

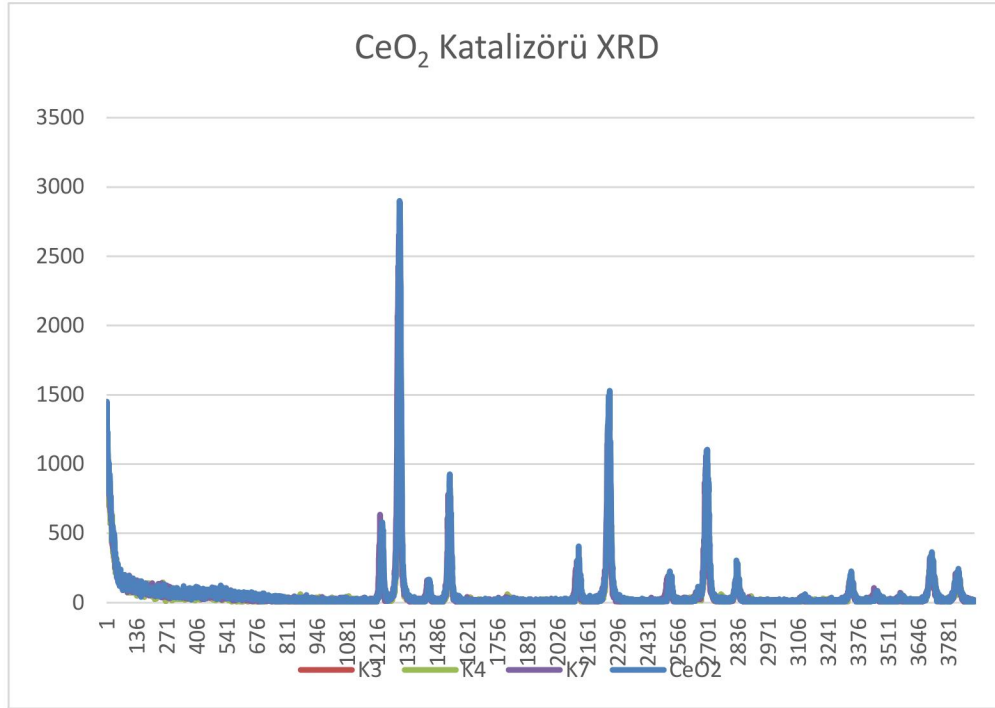
Donar (2013) deney çalışmasında çinko oksit nanoparçacıklarının XRD sonuçlarına göre ana piklerin hekzagonal (zinkit) yapısının pikleriyle örtüştüğü belirlenmiştir Şekil 4.7’de çinko oksit nanoparçacıkları X-ışını kırınım deseni ile Şekil 4.8.’de; bu çalışmada kullanılan çinko oksit katalizörlerinin X-ışını kırınım desenleri verilmiştir (Donar, 2013).



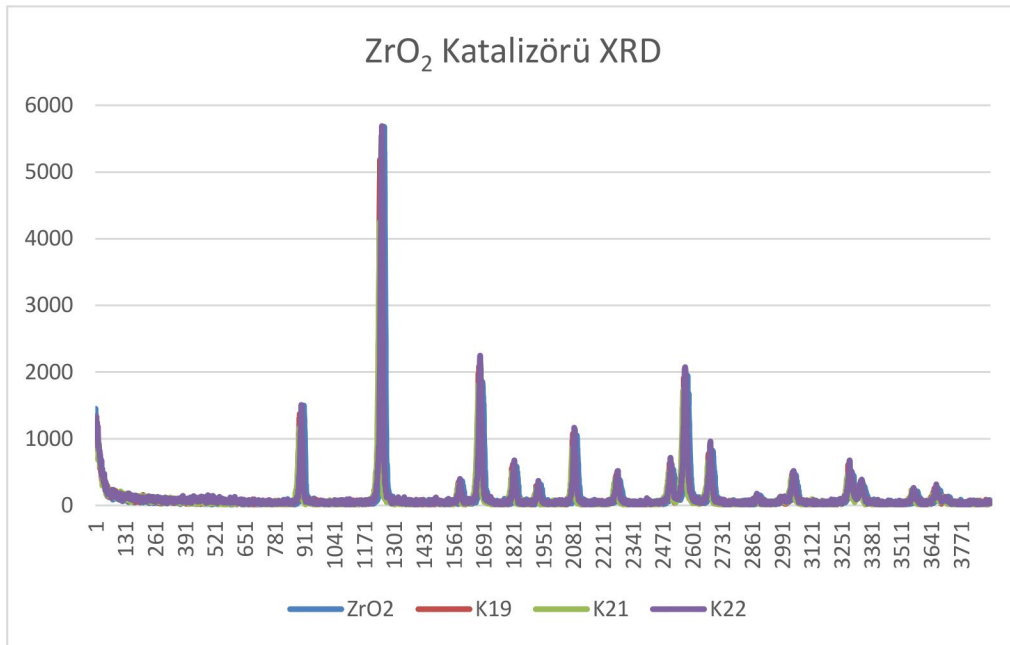
Şekil 4.7. ZnO nanoparçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri (Donar,2013)



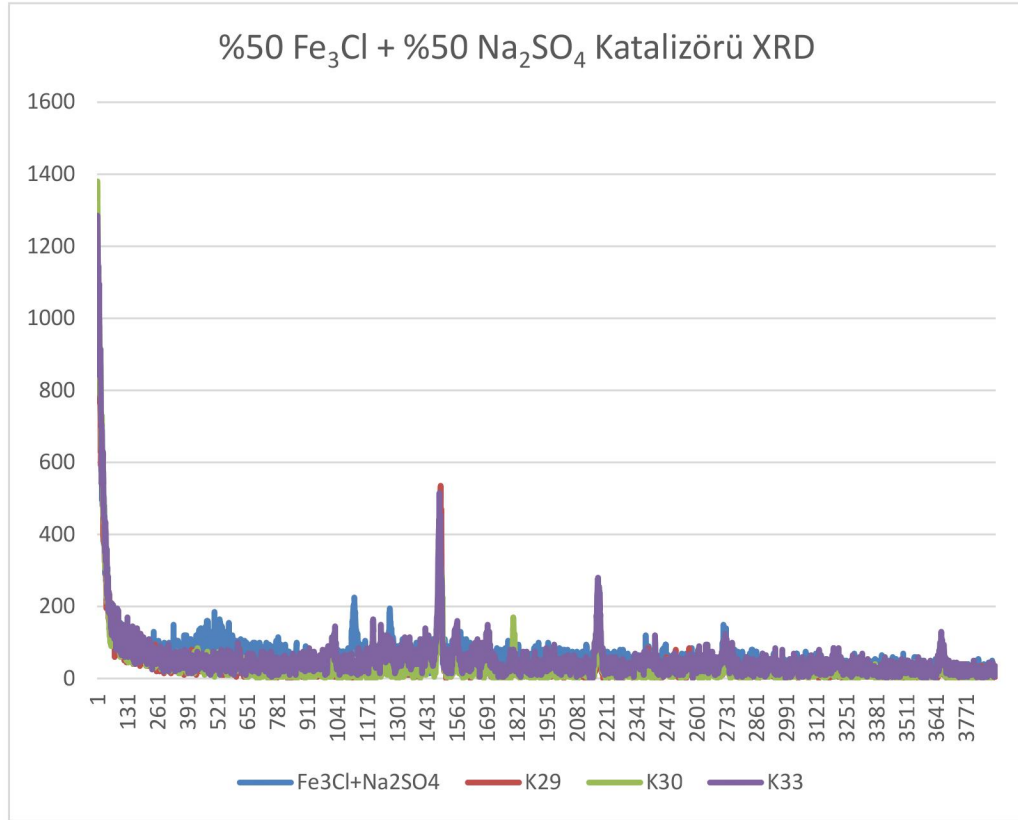
Şekil 4.8. ZnO katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 4.9. CeO₂ katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 4.10. ZrO₂ katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri



Şekil 4.11. %50 FeCl₃ + %50 Na₂SO₄ katalizörleri X-ışınları kırınım desenleri

Bu çalışmada, seryum oksit, zirkonyum oksit, çinko oksit ve demir III klorür katalizörlerinin ham ve kullanılmış hallerinin x-ışınlarının kırınım desenleri elde edilmiştir. Kristal yapısının belirlenmesi için analiz çalışmaları veri tabanı tarama çalışmaları yapılarak, birlikte değerlendirilmesi uygundur. Literatürde yapılan karşılaştırmada çinko oksit nanoparçacıklarının XRD analiz sonuçlarına ulaşılmış ve bu deneyde kullanılan çinko oksit katalizörü XRD analiz sonuçlarından elde edilen X-ışını kırınım deseni ile benzer olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR

- Deneyler sonucu katalizör kullanımının biyoyağ verimini arttırdığı görülmüştür. Maksimum biyoyağ veriminin FeCl_3 katalizörü kullanımında elde edilmiştir. Sonuç olarak katalizör türünün ürün verimini etkilediği tespit edilmiştir.
- Katalizör miktarının biyoyağ verimini önemli derecede arttırmadığı gözlenmiştir.
- Elementel analiz sonuçlarına göre katalizör kullanımının O/C oranı ve oksijen içeriğini arttırdığı belirlenmiştir.
- SEM analiz sonuçları kullanılan katalizörlerin yüzey alanlarında değişimler olduğunu ortaya koymuştur.
- XRD analiz sonuçları ile kullanılan katalizörlerin X-ışını kırınım desenleri tespit edilmiştir. Katalizörlerin kristal yapısı ve kristal boyutu hakkında bilgi elde etmek için analizlere veri tabanı tarama sonuçları ile birlikte değerlendirilmesi önerilebilir.
- Katalizör uygulamasının biyoyağ içerisindeki bileşen alan yüzdelerinde artışa sebep olduğu tespit edilmiştir.
- Biyoyağ örneklerinde önemli miktarlarda asetik asit ve fenol bileşiklerinin olduğu görülmüştür.
- Bu çalışmada, katalizör uygulamasının sera atıklarının hızlı pirolizinden elde edilen biyoyağ verimini arttırdığı belirlenmiştir.
- En yüksek biyoyağ verimine sahip katalitik (FeCl_3) hızlı pirolizi için optimum proses şartlarının belirlenmesine yönelik çalışmaların yapılması önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Alonso, D.M., Bond, J.Q., Dumesic, J.A. 2010. Catalytic Conversion Of Biomass To Biofuels. *Green Chemistry Critical Reviews*: 1493-1513.
- Ar, F. F., Akdağ, N. F., Malkoç, Y., Çalışkan, M. 2003. Biyokütle Enerjisi ve Biyomotorin. Ss. 583-594, TMMOB, Türkiye 4. Enerji Sempozyumu Bildirileri, EİE İdaresi Genel Müdürlüğü, Ankara.
- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM Standarts D3173-03.
- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM Standarts D3174-02.
- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM Standarts D3175-07.
- American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. ASTM Standarts D3172-07a.
- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. ASTM Standarts D1107-96.
- American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. ASTM Standarts D1106-96.
- Balat M.2016. Pyrolysis of cherry laurel (*Prunus Laurocerasus* L.) seed in the presence of sodium carbonate. *Sage Publications Inc*; 34: 158-168.
- Basu, P. 2010. Biomass Gasification And Pyrolysis Practical Design And Theory, Academic Press is an imprint of Elsevier, USA, pp. 75-78.
- Bayrak, M., Esen, Ö. 2014. Türkiye'nin Enerji Açığı Sorunu Ve Çözümüne Yönelik Arayışlar. *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*: 139-158.
- BP Statistical Review of World Energy, 2018. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energyeconomics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf> [Son erişim tarihi: 27.06.2019]
- Bridgewater, A.V. 2004. Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*: Vol. 8 (2004), No.2; 29: 21-49.
- Bridgewater, A.V. 2012. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. *Environmental Progress and Sustainable Energy*; 31: 261-268.
- Bridgewater, T. 2018. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part I Introduction to the technology, feedstocks and science behind a promising source of fuels and chemicals. *Johnson Matthey Technology Review*; 62: 118-130.
- Bridgewater, T. 2018. Challenges and opportunities in fast pyrolysis of biomass: Part II Upgrading options and promising applications in energy, biofuels and chemicals. *Johnson Matthey Technology Review*; 62: 150-160.
- Bridgewater, A.V., Peacocke, G.V.C. 2000. Fast Pyrolysis processes for biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*: 1-73.

- Che QF., Yang MJ., Wan XH., Yang Q., Williams LR., Yang HP., Zou J., Zeng K., Zhu YJ., Chen YQ., Chen HP. 2019. Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis. Elsevier Sci Ltd; 278: 248-254.
- Ciddor, L., Bennett, J.A., Hunns, J.A., Wilson, K., Lee. A.F. 2015. Catalytic Upgrading Of Bio-Oils By Esterification. Society Of Chemical Industry: 780-795.
- Çağal, F.E. 2009. Biyokütle Enerjisi Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 63 s.
- Çağlar A. 2004. Çay atığının katalitik pirolizi: Sıvı ürün verimi üzerine katalizör etkisi. Kastamonu Eğitim Dergisi; 2: 385-392.
- Çayır Ervural, B. 2018. Yenilenebilir Enerji Planlaması İçin Bütünleşik Çok Amaçlı Bir Karar Modeli Önerisi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 155 s.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004. Türkiye Çevre Atlası, ss.181-220, Ankara.
- Çukurçayır, M.A., Sağır, H. 2008. Enerji Sorunu, Çevre ve Alternatif Enerji Kaynakları. Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi: 257-278.
- Demiral I, Ayan E. A. 2011. Pyrolysis Of Grape Bagasse Effect Of Pyrolysis Conditions On The Product Yields And Characterization Of The Liquid Product. Bio- Resource Technology; 102: 3946–51.
- Devlet Planlama Teşkilatı, 2013. 10. Kalkınma Planı 2014-2018. https://pbk.tbmm.gov.tr/dokumanlar/10-kalkinma_plani.pdf [Son erişim tarihi: 27.06.2019].
- Dickerson, T., Soria, J. 2013. Catalytic Fast Pyrolysis. Energies: 514-538.
- Donar, Y.O. 2013. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nanometal Oksitlerin Model Biyokütle Olarak Selüloz Pirolizindeki Katalitik Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 114 s.
- Emir, Z. 2014. İncir Yaprağının Hızlı Pirolizi Ve Ürün Verimini Etkileyen Faktörler. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 80 s.
- Enerji Piyasası Genel Müdürlüğü, 2014. <http://www.epdk.org.tr/Detay/Icerik/4-1133/%E2%80%9Cbenzin-turlerine-etanol-harmanlanmasi-hakkinda-t> [Son erişim tarihi: 27.06.2019]
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2007. 2007 Yılı Genel Enerji Dengesi Tablosu. <http://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tablolari/Denge-Tablolari?page=1> [Son erişim tarihi: 27.06.2019].
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2007. 2007 Yılı Genel Enerji Dengesi Tablosu. <http://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tablolari/Denge-Tablolari?page=1> [Son erişim tarihi: 27.06.2019].
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2017. 2017 Yılı Genel Enerji Dengesi Tablosu. <http://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tablolari/Denge-Tablolari?page=1> [Son erişim tarihi: 27.06.2019].

- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2018. 2000-2016 Türkiye'nin Enerji Verimliliği Gelişme Raporu 2018, No: EV-2018-01 - V1 (yayınlanmış), Ankara.
- Erdogan, S. 2003. Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Enerji Potansiyeli. 3E Dergisi: 110.
- Erdoğan Namal, C. 2018. Organik Atıkların Hızlı Pirolizi ile Biyoyağ Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 42 s.
- Eskin, M.C. 2018. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Çevreye ve Ekonomiye Etkisi. Mali Hizmetler Uzmanlığı Uzmanlık Tezi, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı, Ankara, 141 s.
- Fermoso J., Hernando H., Jana P., Moreno I., Prech J., Ochoa-Hernandez C., Pizarro P., Coronado JM., Cejka J., Serrano DP. 2016. Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips. Elsevier Science; 277: 171-181.
- Gallezot, P. 2008. Catalytic Conversion Of Biomass. Challenges And Issues. Chemsuschem Concepts: 1-5.
- Gençoğlu, M.T. 2012. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye Açısından Önemi, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, Elazığ.
- Gürleyik, E. 2006. Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolizi ve Ürünlerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 144 s.
- Heo HS., Park HJ., Park SH., Kim S., Suh DJ., Suh YM., etal. 2010. Fast pyrolysis of rice husks under different reaction conditions. Industrial&Engineering Chemistry;16: 27-31.
- Hernando H., Hernandez-Gimene AM., Ochoa-Hernandez C., Bruijninx PCA., Houben K., Baldus M., Pizarro P., Coronado JM., Fermoso J., Cejka J., Weckhuysen BM., Serrano DP. 2018. Engineering the acidity and accessibility of the zeolite ZSM-5 for efficient bio-oil upgrading in catalytic pyrolysis of lignocellulose. Royal Soc Chemistry; 20:3499-3511.
- Hernando H., Ochoa-Hernandez C., Shamzhy M., Moreno I., Fermoso J., Pizarro P., Coronado JM., Cejka J., Serrano DP. 2019. The crucial role of clay binders in the performance of ZSM-5 based materials for biomass catalytic pyrolysis. Royal Soc Chemistry; 9: 789-802.
- Imran A., Bramer EA., Seshan K., Brem G. 2014. High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic biomass over alumina-supported sodium carbonate. Elsevier Science; 127: 72-79.
- International Energy Agency. IEA statistics: Key World Energy Statistics 2017. www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf. [Son erişim tarihi: 27.06.2019]
- Isahak, W., Hisham, M., Yarmo, M., Yun Hin, T. 2012. A Review On Bio-Oil Production From Biomass By Using Pyrolysis Method, Renewable and Sustainable Energy Reviews: 5910-5923.

- Islam MR., Parveen M., Haniu H. 2010. Properties of sugar cane waste-derived bio-oils obtained by fixed-bed fire-tube heating pyrolysis. *BioresourceTechnology*; 101: 4162–8.
- Işıldak, M.A. 2007. Değişik Biyokütle Kaynaklarından Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi ve Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 121 s.
- Kanmaz, G. 2011. Biyokütlenin Katalitik Pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 97 s.
- Karaca, C. 2017. Antalya’da seracılık biyokütle artıklarının potansiyelinin haritalanması ve enerji üretim amacıyla değerlendirilmesi. *Mediterranean Agricultural Sciences* 30(1): 21-25.
- Karaosmanoğlu, F. 2006. Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ Araştırmaları. ENKÜS 2006-İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi, İstanbul, 22-23 Haziran: 110-125.
- Kavlak, Ö. 2018. Enerji Yönetimi ve Muhasebesi: Sürdürülebilir Enerji Yönetimi İçin Faaliyet Tabanlı Maliyetleme Modeli. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 284 s.
- Koç, A., Yağlı, H., Koç Y., Uğurlu İ. 2018. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi. *Mühendis ve Makina Derleme Makale*, cilt 59, sayı 692: 86-114.
- Konca, H. 2018. Enerjide Dışa Bağımlılık Çerçevesinde Türkiye’de Nükleer Enerjinin Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Kırklareli Üniversitesi, Kırklareli, 119 s.
- Mavi Kitap. 2016. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ile Bağlı, İlgili ve İlişkili Kuruluşların Amaç ve Faaliyetleri, Ankara, 8. Bölüm.
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. 2006. Pyrolysis Of Wood /Biomass For Bio-Oil: A Critical Review, *Energy and Fuels*: 848-889.
- Morf, P.O. 2001. Secondary Reactions Of Tar During Thermochemical Biomass Conversion. Doktora tezi, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich.
- MuratSenetal, S. 2012. Catalytic Conversion Of Lignocellulosic Biomass To Fuels, Process Development And Technoeconomic. *Chemical Engineering Science Evaluation*: 57-67.
- Mutlu, Ü. 2012. Farklı Biyokütlelerin Pirolizi ve Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 96 s.
- Nguyen TS., Zabeti M., Lefferts L., Brem G., Seshan K. 2013. Conversion of lignocellulosic biomass to green fuel oil over sodium based catalysts. *Elsevier Sci Ltd*; 142: 353-360.
- Nokkosmaki MI., Kuoppala ET., Leppamaki EA., Krause AOI. 2000. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *Elsevier Science*; 55: 119-131.
- Onunca Kalkınma Planı. 2013. T.C. Başbakanlık Kanunlar ve Kararlar Genel Müdürlüğü, Ankara.

- Ortega JV., Renahan AM., Liberatore MW., Herring AM. 2011. Physical and chemical Characteristics of aging pyrolysis oils produced from hard wood and soft wood feed stocks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 91: 190–8.
- Özbay, G. 2012. Odun ve Odun Esaslı Kompozit Malzeme Talaşlarının Termal ve Katalitik Piroliz ile Sıvılaştırılması. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, Karabük, 110 s.
- Podrojkova N., Orinak A., Orinakova R., Prochazkova L., Cuba V., Patera J., Smith RM. 2018. Effect of different crystalline phase of ZnO/Cu nanocatalysts on cellulose pyrolysis conversion to specific chemical compounds. *Springer*; 25: 5623-5642.
- Sarioğlu, N. 2007. Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolizi ile Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 80 s.
- Serrano-Ruiz, J.C., Dumesic, J.A. 2012. Catalytic Production Of Liquid Hydrocarbon Transportation Fuels. *Springer Science*: 29-56.
- Tanksale, A., Beltramini, J.N., Max Lu, G. 2010. Review Of Catalytic Hydrogen Production Processes From Biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews: 166-182.
- Tmmob Makina Mühendisleri Odası, 2018. Türkiye'nin Enerji Görünümü 2018, No: MMO/691 (yayınlanmış), Ankara.
- Tophancioğlu Öztürk, S. 2009. Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 106 s.
- Trane, R., Dahl, S. 2012. Catalytic Steam Reforming Of Bio-Oil. *International Journal Of Hydrogen Energy*: 6447-6472.
- Türe, S. 2001. Biyokütle Enerjisi. Temiz Enerji Vakfı Yayınları: 1-5.
- Yıldız, D. 2015. Orman Biyokütlesinden (*Paulownia elongata* ağacı) Aktif Karbon ve Katalitik Piroliz ile Biyoyakıt Üretiminin İncelenmesi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 158 s.
- Yüksek Planlama Kurulu, 2012. Enerji Verimliliği Strateji Belgesi 2012-2023, Resmi Gazete, Ankara.
- Zhang B., Zhong ZP., Li T., Xue ZY., Ruan R. 2018. Bio-oil production from sequential two-step microwave-assisted catalytic fast pyrolysis of water hyacinth using Ce-doped gamma-Al₂O₃/ZrO₂ composite mesoporous catalyst. *Elsevier Science Bv*; 132: 143-150.
- Zhang H., Xiao, R., Huang H., Xiao, G. 2009. Comparison Of Non-Catalytic And Catalytic Fast Pyrolysis Of Corn cob In A Fluidized Bed Reactor. *Bio Resource Technology*; 100: 1428–34.
- Zhou LY., Yang HM., Wu H., Wang M., Cheng DQ. 2013. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior. *Elsevier Science*; 106: 385-391.
- Zhou, C., Xia, X. 2011. Catalytic Conversion Of Lignocellulosic Biomass To Fine Chemicals And Fuels. *Chem Soc Rev*: 5588-5617.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma Seçil KARADEMİR

fatmasecililhan@hotmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2011-2019	Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2006-2010	Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Çevre Mühendisi	Arüv Çevre Müh. Müş. Hiz. İnş. San. Ve Tic. A.Ş., Antalya
2010-2018	