

## ARAŞTIRMA MAKALESİ/RESEARCH ARTICLE

### AZOTLU ORTAMDA BİYOKÜTLENİN KATALİTİK PİROLİZİ

Funda ATEŞ<sup>1</sup>, Ersan PÜTÜN<sup>2\*</sup>

#### ÖZ

Bu çalışmada *Euphorbia rigida* biyokütle örneğinin sabit yataklı bir reaktörde, azot ortamında, doğal zeolit eşliğinde katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Değişik azot gazı akış hızlarında katalizör yüzdelерinin piroliz ürün verimlerine etkileri araştırılmıştır. Tüm deneyler 550°C piroliz sıcaklığı, 0.55 mm ortalama partikül boyutu ve 7°C/dak ısıtma hızı parametreleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde; en yüksek sıvı ürün verimine biyokütleye göre ağırlıkça %20 katalizör kullanıldığı ve 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında %33 ile ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünler spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş, sentetik yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olabilirliği araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *Euphorbia rigida*, Azot ortamı, Katalitik piroliz, Sıvı ürün

## CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS IN THE NITROGEN ATMOSPHERE

#### ABSTRACT

In this study, the catalytic pyrolysis of *Euphorbia rigida* as a biomass sample with natural zeolite was carried out under nitrogen atmosphere in a fixed-bed reactor. The effect of catalyst percentages at different nitrogen flow rates on the pyrolysis product yields was investigated. All the experiments were conducted at a pyrolysis temperature of 550°C, mean particular size of 0.55mm with a heating rate of 7°C min<sup>-1</sup>. The highest oil yield (33%) was obtained by using catalyst 20% in weight of sample with the nitrogen flow rate of 400cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. The pyrolysis oils were examined by using spectroscopic and chromatographic techniques and investigated for the possibility of being a potential source of synthetic fuels and chemical feedstock.

**Key Word:** *Euphorbia rigida*, Nitrogen atmosphere, Catalytic pyrolysis, Oil product

### 1.GİRİŞ

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık olarak %4-5 oranında artarak beraberinde çevre kirliliğini de getirmektedir. Buna karşılık bu ihtiyacı karşılayan fosil yakıt rezervi ise çok daha hızlı biçimde azalmaktadır (Perez vd. 2002). Bu yakıtların şu anda dünyadaki tüketim hızı oluşum hızının 300 bin katıdır. Diğer bir deyişle bir günde bin yıllık oluşum tüketilmektedir.

Dünyanın artan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynaklardan belki de en önemlisi biyokütle enerjisidir (Rustamov vd.

1998). Dünya enerji tüketiminin sadece %14'lük bir kısmının biyokütleden sağlandığı ancak bu oranın gelişmekte olan ülkelerde %43'lere ulaştığı bilinmektedir. Bu yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun %90'ının gelişmekte olan ülkelerde yaşayacağı varsayılırsa, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütle enerjisi büyük bir olasılıkla önemli bir enerji kaynağı olacaktır (Dünya Enerji Konseyi, 1998; Jones, 1989). Güneş enerjisinin depolanmasına olanak veren bu yakıtın içerisinde fosil yakıtlarda bulunan kanserojen madde ve kükürt olmadığı için ve atmosferde CO<sub>2</sub> kaynaklı sera etkisi yaratmadığı için çevreye zararı oldukça azdır. Bütün bunların ötesinde bitki yetiştirilmesi güneş varol-

<sup>1</sup> Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26470, ESKİŞEHİR.

<sup>2</sup> Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampüsü, 26470, ESKİŞEHİR; Tel: 0222 3213550/6301; Fax: 0 222 3239501; E-posta: eputun@anadolu.edu.tr

Geliş: 14 Ekim 2003; Kabul: 20 Ekim 2003.

duğu süre devam edeceği için biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır (Demirbaş, 2000; Maggi ve Delmon, 1994; McKendry, 2002; Vitolo, 1999).

Biyokütle, fosil yakıtların yerini alabilecek sentetik yakıtlara değişik dönüşüm teknolojileri kullanılarak dönüştürülebilmektedir. Günümüzde bu amaçla geliştirilmiş olan teknolojilerin önemli bir bölümü ekonomik açıdan uygulanabilir olmalarına rağmen endüstriyel uygulamaları sınırlıdır. Bu dönüşüm teknolojileri içerisinde piroliz, biyokütlenin sentetik yakıtlara dönüştürülmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir (Zanzi vd. 2002; Bridgwater ve Peacocke, 2000). Piroliz, organik maddelerin oksijen yokluğunda ısıyla bozunması olarak tanımlanır. İstenilen ürünlere göre (katı, sıvı, gaz) piroliz şartları değiştirilebilir. Biyokütlenin cinsine ve yapısına bağlı olmaksızın piroliz yöntemi ile yüksek verimle elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonunda kalorifik değeri yüksek, kolay depolanabilir, taşınabilir özellikleri ile petrol türevi sıvı yakıtlar için iyi bir seçenek oluşturmaktadır (Soltes, 1988; Sorensen, 1983).

Bu çalışmada piroliz işlemi için biyokütle kaynağı olarak ülkemizin çeşitli yörelerinde tarıma elverişli olmayan alanlarda bol miktarda yetişen *Euphorbia rigida*'nın azotlu ortamda katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak ülkemizde özellikle Ege bölgesinin değişik yörelerinde kolayca bulunabilen doğal zeolit (klinoptilolit) kullanılmıştır.

## 2. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan *Euphorbia rigida* Konya-Silifke karayolu üzerinde Toroslardan toplanmış ve laboratuvarında gölgede kurumaya bırakılmış, daha sonra öğütülerek stoklanmıştır. Biyokütle örneğinin kısa ve elementel analizi Tablo 1 ve 2'de verilmiştir.

Tablo1. *Euphorbia Rigida*'nın Kısa Analizi.

Analiz	% Ağırlık
Nem	3.0
Kül	6.5
Uçucu madde	78.9
Sabit karbon	11.6

Tablo 2. *Euphorbia Rigida*'nın Elementel Analiz Sonuçları (Kuru Külsüz Temel)

Bileşen	% Ağırlık
C	49.08
H	5.86
N	1.23
O (farktan)	43.83
H/C	1.43

Manisa-Gördes yöresinden sağlanan doğal zeolit katalizörü ise aktive edilmiş ve desikatörde bekletilmiştir.

### 2.1. Piroliz

Katalitik piroliz çalışmaları 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm<sup>3</sup> hacmindeki retort ve bu retortu çevreleyen 2000 Watt gücünde rezistanslı ve izolasyonu gerçekleştirilmiş bir fırında yapılmıştır. Konik ağızlı retort çıkış borusu sıvı ürünün burada yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 Watt'lık bir ısıtıcıyla çevrelenmiştir. Konik ağıza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır.

Piroliz deneylerinde kullanılan hammadde değirmende öğütülerek ortalama 0.55mm parçacık boyutuna indirilmiştir. Bu boyuttaki 10 g örneğe ağırlıkça %5-10-20-25 oranlarında katalizör eklenerek statik retorta yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gereken bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra sisteme uygulanacak voltaj istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre ayar noktasından, azot gazı ise istenilen akış hızına göre azot tüpünden vana yardımıyla ayarlanmıştır. Son piroliz sıcaklığına ulaşıldıktan sonra yaklaşık 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışı kontrol edilerek pirolize son verilmiştir.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün (katran-su karışımı) diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su sıvı üründen ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'den süzülükten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi hesaplanmıştır. Retortta kalan katı ürün (char) tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden bulunmuştur.

Tüm deneylerde 55°C piroliz sıcaklığı ve 7°C/dak ısıtma hızı sabit tutulmuştur. Çalışmalarda sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

### 2.2. Karakterizasyon

Sıvı ürünün karakterizasyonu amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan şartlarda (550°C piroliz sıcaklığı, 0.55 mm parçacık boyutu, 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızı, %20 katalizör) elde edilen sıvı ürün kullanılmıştır.

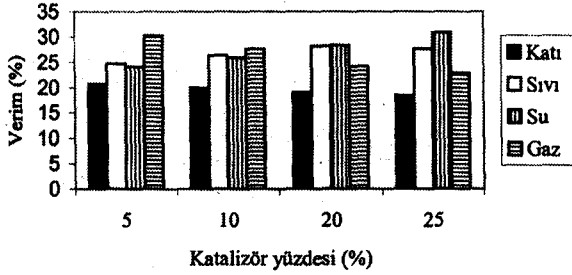
Sıvı ürünün karakterizasyonu için, IR spektrumu Mattson 1000 IR spektrometresinde KBr pencereler yardımıyla alınmıştır. Piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri

ayırabilmek amacıyla ise sütun kromatografisi uygulanmıştır. Bu amaçla 60-120 mesh'lik silikajel kullanılmış ve sıvı üründen 1 gram alınarak 50ml n-pentanda 1 gece bekletilmiştir. Çözünen kısım önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Sütunda artan polariteye bağlı olarak sırasıyla 150 ml n-pentan, 200'er ml toluen ve metanol kullanılmıştır. Bu şekilde elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Hewlett Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazında alınmıştır.

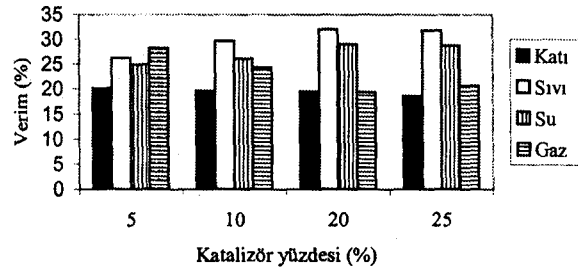
### 3. BULGULAR

#### 3.1. Piroliz Ürün Verimleri

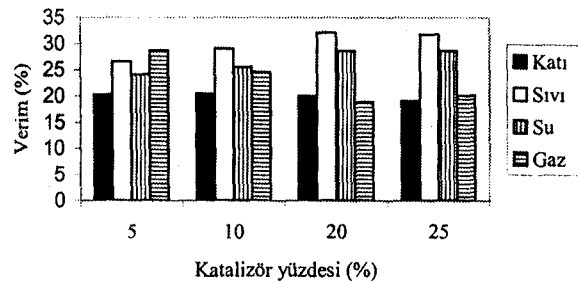
Ortalama 0.55mm partikül boyutundaki biyokütle örneği 550°C piroliz sıcaklığı ve 7°C/dak ısıtma hızında değişik katalizör yüzdeleri ve azot gazı akış hızlarının pirolizlenmiştir. Sonuçlar Şekil 1-4'te verilmiştir.



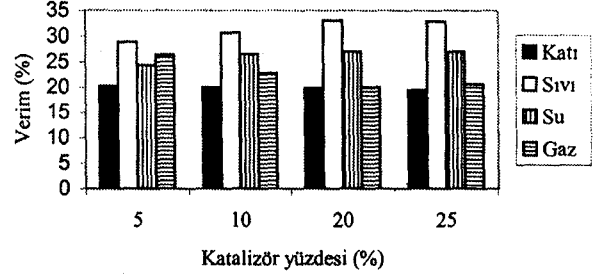
Şekil 1. 50 cm<sup>3</sup>/dak Azot Akış Hızında Euphorbia Rigida'nın Piroliz Ürün Verimlerinin Farklı Katalizör Yüzdeleri İle Değişimi



Şekil 2. 100 cm<sup>3</sup>/dak Azot Akış Hızında Euphorbia Rigida'nın Piroliz Ürün Verimlerinin Farklı Katalizör Yüzdeleri İle Değişimi



Şekil 3. 200 cm<sup>3</sup>/dak Azot Akış Hızında Euphorbia Rigida'nın Piroliz Ürün Verimlerinin Farklı Katalizör Yüzdeleri İle Değişimi



Şekil 4. 400 cm<sup>3</sup>/dak Azot Akış Hızında Euphorbia Rigida'nın Piroliz Ürün Verimlerinin Farklı Katalizör Yüzdeleri İle Değişimi

Öncelikle katalizör yüzdelерinin piroliz ürün verimlerine etkilerini incelersek; her bir azot akış hızında katalizör oranının değişmesinin katı ürün verimi dolayısıyla piroliz dönüşümü üzerinde önemli bir etki göstermediği açıktır.

Sonuçlar sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde, hem katalizör oranının hem de azot gazı akış hızının etkili olduğu görülmektedir. 50 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında %5 doğal zeolit kullanıldığında %24.81 olan sıvı ürün verimi, %20 oranında katalizör ile %13.58'lik artışla %28.18'e; 100 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında ise %26.34'den %21.45'lik artışla %31.99'a; 200 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında %26.69'dan %20.61'lik artışla %32.19'a; 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında ise %28.98'den %14.14'lük artışla %33'e ulaşmıştır. Azot gazı akış hızının optimum katalizör oranında (%20) sıvı ürün verimine etkisi incelendiğinde; 50 cm<sup>3</sup>/dak akış hızında %28.18 olan sıvı ürün verimi, 400 cm<sup>3</sup>/dak akış hızında %33 değerine ulaşarak %17.39'luk bir artış sağlamıştır. Sıvı ürün veriminde azot debisinin artmasıyla görülen artış, oluşan uçucuların piroliz ortamından hızla uzaklaştırılarak ikincil tepkimelerin oluşumunun en aza indirgenmesine bağlanabilir. Katalizör ise olumlu etkisini gaz ürün oluşumunu kısıtlayıp, sıvı ürünü artırması yönünde göstermiştir.

Su verimi ise katalizör oranının artmasıyla artmış ve en yüksek su verimine de her bir azot akış hızında yine %20'lik katalizör kullanımında ulaşılmıştır.

Gaz ürün verimi ise sıvı ürünün tam tersi sonuçlar göstermiş olup, artan katalizör oranı ile azalmıştır.

Sonuçlara toplu bir göz atacak olursak; en yüksek verim sıvı ürün yönünden 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında %20 oranında katalizör kullanılmasıyla %33 olarak elde edilmiştir.

#### 3.2. Sıvı Ürünün Karakterizasyonu

Hammaddenin ve hammaddenin katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün elementel analizleri Tablo 2 ve 3'de verilmiştir. Verilen sonuçlar, 550°C son piroliz sıcaklığı, 7°C/dak ısıtma hızı ve %20 katalizör

oranıyla 400 cm<sup>3</sup>/dak azot debisinde yapılan deneyde elde edilen sıvı ürüne ait sonuçlardır.

Tablo 3. Sıvı Ürünün Elementel Analizi

Bileşen	% Ağırlık
C	72.46
H	9.37
N	1.77
O	16.40
Molar gösterim	CH <sub>1.552</sub> N <sub>0.021</sub> O <sub>0.171</sub>

Tablo 4. Sıvı Ürünün Sütun Kromatografisi Alt Fraksiyonu Verimleri

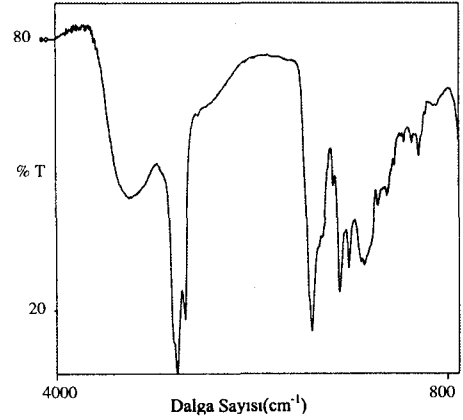
% Verim				
N-pentanda çözünenler	N-pentanda çözünmeyenler	N-pentan	Toluen	Metanol
63.21	36.79	22.08	24.88	53.04

Tablolar incelendiğinde sıvı ürünün kimyasal bileşiminin CH<sub>1.552</sub>N<sub>0.021</sub>O<sub>0.171</sub> olduğu ve hammaddeye göre daha az oksijen içerip, daha yüksek H/C oranına sahip olduğu da görülmektedir.

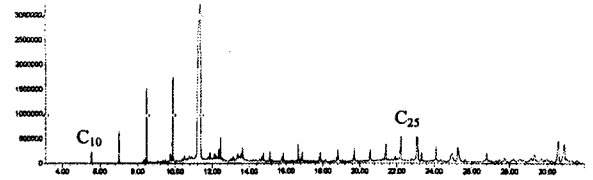
Sıvı ürünün IR spektrumu Şekil 5'de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde; 3350 cm<sup>-1</sup> dolaylarında görülen (O-H) hidroksil grubu polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı göstermektedir. 2800-3000 cm<sup>-1</sup> arasında ve 1370-1465 cm<sup>-1</sup> arasında gözlenen bandın alkan varlığını gösteren C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. C=O bağları ise 1650-1750 cm<sup>-1</sup> arasında görülmekte ve keton, aldehit varlığını göstermektedir. 1550 cm<sup>-1</sup> dolaylarındaki absorpsiyon piklerinin ise alken ve aromatikleri belirleyen C=C bağları olduğu anlaşılmaktadır.

Sıvı ürün n-pentan kullanılarak önce n-pentanda çözünen ve çözünmeyenler olarak iki fraksiyona ayrıldı. N-pentanda çözünenlere ise, daha önceden belirtildiği gibi, sütun kromatografisi uygulanmıştır. Sonuçlar ise Tablo 4'de sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi elde edilen sıvı ürünün n-pentanda çözünen kısmı çözünmeyene kıyasla fazla olduğu halde n-pentan alt fraksiyonu yani alifatikler özellikle polar fraksiyona oranla düşük seviyede tespit edilmiştir.

Sıvı ürünün yapısındaki hidrokarbon dağılımını belirlemek amacı ile n-pentan alt fraksiyonu için alınan gaz kromatogramı Şekil 6'da verilmiştir. Buna göre *Euphorbia rigida*'nın doğal zeolit katalizörü ile azot ortamında elde edilen sıvı ürünün hidrokarbon dağılımının C<sub>10</sub>-C<sub>25</sub> arasında olduğu görülmüştür. Kromatograma göre, n-pentan alt fraksiyonunda oldukça fazla alkan dağılımı mevcut olup, kromatogramda görülen küçük pikler alkenleri, siklo bileşikler ve izomerleri göstermektedir.



Şekil 5. Sıvı Ürünün IR Spektrumu



Şekil 6. Sıvı Ürünün n-Pentan Alt Fraksiyonunun Gaz Kromatogramı

#### 4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Yapılan çalışmada *Euphorbia rigida* hammadde olarak seçilmiş ve sabit yatak Heinze reaktörde 550°C piroliz sıcaklığı, 7°C/dak ısıtma hızı ve 0.55 mm ortalama partikül boyutunda, azot ortamında doğal zeolit ile katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Sıvı ürün verimi açısından incelendiğinde hammaddeye göre ağırlıkça %20 oranında katalizör ilavesi ile 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında en yüksek sıvı verimi %33 ile olarak elde edilmiştir. Böylece deneylerde kullanılan söz konusu iki değişkenin de sıvı ürün açısından pozitif etki yarattığı gözlenmiştir.

Azot ortamında katalitik pirolizden elde edilen sıvı ürün yapısal olarak incelendiğinde bu ürünün özellikle kimyasal endüstriler için bir girdi olabileceği ve sentetik sıvı yakıt olarak da değerlendirilebileceği imkanının olduğu söylenebilir.

Böylece yapılan bu çalışma ile bir taraftan enerji sorununa piroliz yöntemi ile bir alternatif getirilmesi düşünülürken, diğer taraftan da ülkemizde kıraç arazilerde bol ve kendiliğinden yetişen, dışa bağımlılığı bulunmayan *Euphorbia rigida*'ya ve sadece ülkemizde yaklaşık 45 milyar ton rezervi olduğu bilinen doğal zeolite bir uygulama alanı açılacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKÇA

- Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.4, ss.1-73.
- Demirbaş, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, Vol.41, ss.633-646.
- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Enerji Raporu. (1998). 25.
- Jones, M.R., Biomass for Energy (General). *Biomass Handbook*.(1989) Eds: O. Kinati, C.W. Hall, K. Wagener, S. Tsuru, T. Suzuki, S. Sudo. ss.97-107, Gordon&Breach Publishers, Amsterdam.
- Maggi, R. ve Delmon, B. (1994). Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass. *Fuel* 73 (5), ss.671-677.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part I): overview of biomass. *Bioresource Technology*, Vol.83, ss.37-46.
- Perez, M. G., Chaala, A. ve Roy, C. (2002). Co-pyrolysis of sugarcane baggase with petroleum residue. Part II. Product yields and properties. *Fuel*, Vol.81, 7, ss.893-907.
- Rustamov, V.R., Abdullayev, K.M. ve Samedov, E.A. (1998). Biomass conversion to liquid fuel by two-stage thermochemical cycle. *Energy Conversion and Management* 39 (9), ss.869-875.
- Soltes, E. J. (1998) Biomass Pyrolysis and Liquids. Thereform. In *ACS Symposium Series*, 376.
- Sorensen, H.A. (1983). *Energy Conversion Systems*. New York: Chemical Publ. Co.
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G. ve Politi, L. (1999). Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel*, Vol.78, ss.1147-1159.
- Zanzi, R., Sjöström, K. ve Björnbom. (2002). E., Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, Vol.23, ss.357-366.



**Funda ATEŞ**, 1971 yılında Eskişehir'de doğdu. Lisans eğitimini 1992'de Anadolu Üniversitesi'nde, yüksek lisans eğitimini 1994'de Osmaniye Karamanmaraş Çukurova Üniversitesi'nde, doktorasını ise 2001'de Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde tamamlayarak aynı yıl Yardımcı Doçentliğe atandı. Halen aynı bölümde Öğretim Üyesi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.



**Ersan PÜTÜN**, 1946 yılında Eskişehir'de doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Eskişehir'de tamamladı. 1971 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. Doktorasını İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Kimya bilim dalında tamamladı. 1988 yılında kimyasal teknolojiler bilim dalından Doçent, 1994 yılında Profesör oldu. Halen Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesinde dekan olarak görev yapmaktadır.