

**PİRİNANIN İKİ KADEMELİ PİROLİZİ
VE
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

**Başak Burcu UZUN
Doktora Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz-2005**

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir.
Proje No: 020225**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Başak Burcu Uzun'un "**Pirinanın İki Kademeli Pirolizi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu**" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi,.....tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı):Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
Üye: Prof. Dr. Yuda YÜRÜM
Üye: Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ
Üye: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA
Üye: Prof. Dr. Hasan MANDAL

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulununtarih vesayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR

ÖZET

Doktora Tezi

PIRİNANIN İKİ KADEMELİ PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU

BAŞAK BURCU UZUN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

2005, 174 sayfa

Yapılan bu çalışmada, pirina hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı borusal bir reaktörde önce hızlı pirolizi, sonra iki kademeli reaktörde birinci kademedan elde edilen piroliz buharlarının iyileştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde birinci kademedeki önemli piroliz parametrelerinin (sıcaklık, reaksiyon süresi, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutu) pirinanın hızlı pirolizine olan etkisi incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi reaksiyon süresinin 5 dakika, piroliz sıcaklığının 500°C, ısıtma hızının 500°C/dak ve parçacık boyut aralığı 0,85>Dp>0,425mm seçildiğinde % 46,72 olarak bulunmuştur. Çalışmanın ikinci bölümünde, iki kademeli piroliz reaktörü kullanılarak; katalizör cinsi, seçiciliği ve katalizör yatak sıcaklığının ürün verimlerine ve bileşimlerine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen piroliz ürünlerinin karakterizasyonları spektroskopik ve kromatografik yöntemler kullanılarak saptanmıştır.

Anahtar Sözcükler: *Pirina, hızlı piroliz, iyileştirme, yapay yakıtlar, katalizörler*

ABSTRACT

PhD. Thesis

TWO STAGE PYROLYSIS OF OLIVE RESIDUE AND CHARACTERISATION OF PYROLYSIS PRODUCTS

Başak Burcu UZUN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

**Supervisor : Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
2005, 177 pages**

In this study, olive residue was selected as a raw material and fast pyrolysis of olive residue was conducted in a fixed-bed tubular reactor and then upgrading of pyrolysis vapours performed in the second stage. In the first part of this study, effects of important pyrolysis parameters such as pyrolysis temperature, reaction time, heating rate, sweeping gas flow rate, particle size on pyrolysis yields were investigated in a fixed-bed tubular reactor (first stage). Maximum oil yield was achieved as 46.72 % within a reaction time of 5 minutes, pyrolysis temperature of 500 °C, heating rate of 500 °Cmin⁻¹, in the particle size range of 0.85>Dp>0.425 mm. In the second part, effects of catalyst type, selectivity, and temperature of catalyst bed on pyrolysis product distribution and composition were investigated at the second stage and the various characteristics of pyrolysis products obtained under these conditions were identified by spectroscopic and chromatographic methods.

Keywords: Olive residue, fast pyrolysis, upgrading, artificial fuel, catalyst.

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve doktora tez çalışmalarım süresince beni yönlendiren, ilgisini ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN' e,

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve anlayışlarını gördüğüm, benimle yakından ilgilenip, sürekli destek veren, beni yönlendiren ve motive eden değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN' e,

Çalışmalarım sırasında bana moral veren ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Yard. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY'a

Tezimin deneysel safhalarından elementel ve GC-MS analizlerimin alınmasında yardımcı olan sevgili arkadaşım Araş. Gör. Esin APAYDIN' a,
¹H-NMR ve FT-IR analizlerimin alınmasında emeği geçen değerli arkadaşım Araş. Gör. Özgür ALVER'e içtenlikle teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Başak Burcu UZUN

Temmuz-2005

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
1.GİRİŞ.....	1
2. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE ENERJİ VE ÇEVRE.....	4
3. BİYOKÜTLE.....	13
3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	16
3.2. Biyokütle Kaynakları.....	17
3.2.1. Bitkisel kaynaklar.....	17
3.2.2. Hayvansal artıklar.....	18
3.2.3. Şehir ve endüstri atıkları.....	18
3.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri.....	18
3.4. Termokimyasal Yöntemler.....	19
3.4.1. Yanma.....	19
3.4.2. Gazlaştırma.....	20
3.4.3. Sıvılaştırma.....	20
3.4.4. Piroliz.....	21
3.5. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....	21
3.5.1. Katı ürün (Char).....	21
3.5.2. Gaz ürün.....	22
3.5.3. Sıvı ürün.....	22

3.6. Pirolizi Etkileyen Parametreler.....	22
3.6.1. Sıcaklık.....	23
3.6.2. Isıtma hızı.....	23
3.6.3. Reaksiyon süresi.....	24
3.6.4. Basınç	24
3.6.5. Parçacık boyutu	24
3.6.6. Piroliz ortamı	25
3.6.7. Katalizör	26
4. HIZLI PİROLİZ	27
4.1. Piroliz Sıvı Ürününün Özellikleri	28
4.2. Piroliz Sıvı Ürününün Uygulama Alanları.....	30
4.3. İyileştirme (Upgrading)	31
4.3.1. Hidrojenleme	31
4.3.2. Zeolitler	32
5. BİYOKÜTLE KAYNAĞI: PİRİNA.....	35
5.1. Pirinanın Üretimi	36
5.2. Pirinanın Kullanım Alanları	37
6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER.....	38
6.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)	38
6.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹ H-NMR)	39
6.3. Gaz Kromatografisi (GC)	40
6.4. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC – MS)	41
6.5. Sütun Kromatografisi	42
6.6. Termal Analiz (TGA).....	43

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	46
7.1.Hammaddeye Uygulanan Analizler	46
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	47
7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	47
7.1.3. Nem miktar tayini.....	47
7.1.4. Kül miktar tayini	48
7.1.5. Uçucu madde miktar tayini	48
7.1.6. Holoselüloz miktar tayini	49
7.1.7. Yağ miktar tayini.....	49
7.1.8. Ekstraktif miktar tayini.....	50
7.1.9. Hemiselüloz miktar tayini	50
7.1.10.Lignin miktar tayini.....	50
7.1.11. Protein miktar tayini.....	51
7.1.12. Hammaddenin termogravimetrik analizi.....	51
7.1.13.Hammaddenin elementel analizi	52
7.2.Piroliz Deneyleri.....	52
7.3. İyileştirme(Upgrading) Deneyleri	55
7.4. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	57
7.4.1. Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analizi.....	58
7.4.2. Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.....	58
7.4.3. Gaz kromatogramları.....	58
7.5. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	59
7.5.1. Nem tayini	59
7.5.2. Uçucu madde tayini.....	59
7.5.3. Kül tayini.....	60
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	61
8.1. Hammaddenin Özellikleri	61
8.2. Termogravimetrik Analiz	63

8.3. Piroliz Deneyleri.....	65
8.3.1. Borusal reaktörde reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi.....	65
8.3.2. Sepet kullanılarak yapılan deneyler	68
8.4. İki Kademeli Yapılan İyileştirme Deneyleri	74
8.4.1. Kullanılan katalizörler.....	74
8.4.2. İyileştirme deneyleri.....	75
8.4.2. Katalizör yatak sıcaklığın etkisi	81
8.4.3. Katalizör performansı.....	86
8.5. Elde Edilen Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	88
8.5.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları	88
8.5.2. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi sonuçları.....	93
8.5.3. Piroliz sıvı ürününün içeriğinin sıcaklık ile değişimi.....	94
8.5.4. İyileştirme sonucunda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları	95
8.5.5. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları	97
8.5.6. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.....	103
8.5.7. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	118
8.5.8. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları	119
8.5.9. Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının GC kromatogramları	124
8.5.10. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları.....	125
8.5.11. Sıvı ürünlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi.....	131
8.5.12. Gaz ürün bileşiminin sıcaklık ile değişiminin incelenmesi.....	132
8.5.13. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gaz ürün bileşimlerinin incelenmesi.....	134
8.5.14. Elde edilen katı ürünün özelliklerinin incelenmesi	135

9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER 141

KAYNAKLAR 147

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

2.1. Sera gazının etkisi	11
3.1. Doğal biyokütle çevrimi.....	13
3.2. Van Krevelen diyagramı	16
3.3. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler	19
4.1. Pirolizden elde edilen ürünler	27
4.2. Biyo-yakıtın kullanım alanları	30
4.3. Biyo-yakıtın iyileştirilmesi.....	31
4.4. Biyo-yakıtın asidik katalizör üzerinde parçalanması için önerilen mekanizma	33
6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması	42
6.2. TGA ve DTG eğrileri	44
7.1. Hızlı piroliz deney düzeneği	53
7.2. Cr-Ni sepet	54
7.3. Hızlı piroliz deney düzeneği	55
7.4. İki kademeli reaktör	57
8.1. Pirinanın termogramları (a) hava ortamı, (b) azot ortamı	62
8.2. Pirina, hemi selüloz, lignin ve selülozun (a) TGA termogramları, (b) DTG eğrileri	64
8.3. Reaksiyon süresinin piroliz dönüşümüne etkisi	67
8.4. Reaksiyon süresinin sıvı ürün verimine etkisi	67
8.5. Piroliz verimlerine sıcaklığın etkisi	71
8.6. Piroliz verimlerine azot akış hızının etkisi.....	71
8.7. Piroliz verimlerine ısıtma hızının etkisi	72
8.8. Piroliz verimlerine parçacık boyutunun etkisi	72
8.9. Piroliz dönüşümlerinin karşılaştırılması	73

8.10. Sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması.....	74
8.11. Katalizör oranının sıvı ürün verimine etkisi	79
8.12. Katalizör oranının koklaşmaya olan etkisi.....	80
8.13. Katalizör oranının su içeriğine olan etkisi	80
8.14. Katalizör yatak sıcaklığının iyileştirilmiş sıvı ürün verimine etkisi.....	84
8.15. Katalizör yatak sıcaklığının kok miktarına etkisi.....	84
8.16. Katalizör yatak sıcaklığının sıvı ürün su içeriğine etkisi	85
8.17. Katalizör yatak sıcaklığının gaz verimlerine etkisi.....	85
8.18. Sıcaklık ile katalizör etkinliğinin değişimi	88
8.19. Sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları.....	97
8.20. Sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen toluen fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	98
8.21. Sepetli yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları.....	100
8.22. Sepetli yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları.....	101
8.23. İki kademeli reaktörde çelik bilye ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n- pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	103
8.24. İki kademeli reaktörde çelik bilye ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu(a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	104
8.25. İki kademeli reaktörde doğal zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	106

8.26. İki kademeli reaktörde doğal zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu(a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları.....	107
8.27. İki kademeli reaktörde ZSM-5 ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	109
8.28. İki kademeli reaktörde ZSM-5 ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	110
8.29. İki kademeli reaktörde H-Y tipi zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	112
8.30. İki kademeli reaktörde H-Y tipi zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	113
8.31. İki kademeli reaktörde yapılan deneylerden elde edilen katran (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları.....	115
8.32. İki kademeli reaktörde yapılan deneylerden elde edilen katranın toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları	116
8.33. Sepetsiz (a) ve sepetli (b) yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumları.....	118
8.34. Çelik bilye kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	120
8.35. Doğal zeolit kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	120
8.36. ZSM-5 kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	121

8.37. H-Y tipi zeolit kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	121
8.38. İki kademeli reaktörde elde edilen katranın ¹ H-NMR spektrumu	123
8.39. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonunun GC kromatogramları sepetsiz (a), sepetli (b).....	124
8.40. Çelik bilye ile iyileştirilmiş sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramları	126
8.41. Doğal zeolitle iyileştirilmiş sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramları	127
8.42. ZSM-5 katalizörüyle iyileştirilmiş sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramları.....	128
8.43. H-Y tipi katalizörüyle iyileştirilmiş sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramları.....	129
8.44. İki kademeli reaktörde elde edilen katranın n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramları.....	130
8.45. Gaz ürün bileşimleri.....	133
8.46. Gaz ürün bileşimleri.....	133
8.47. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gazların relatif bileşimleri.....	133
8.48. Değişik sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin termogramları 400 °C (a), 500 °C (b) (hava ortamında).....	137
8.49. Değişik sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin termogramları 550 °C (a), 700 °C (b) (hava ortamında).....	138
8.50. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünler için Van Krevelen diyagramı.....	140

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Dünyada birincil enerji kaynaklarının üretimi,1970-2002.....	5
2.2. Dünya enerji üretiminin bölgelere göre yıllık dağılımı,1993-2002	6
2.3. Dünya enerji tüketiminin bölgelere göre yıllık dağılımı,1993-2002	6
2.4. Dünya kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri.....	6
2.5. Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının üretimi ve tüketimi	8
2.6. Dünya enerji CO ₂ emisyonunun bölgelere göre yıllık dağılımı,1993-2002	10
3.1. Bazı biyokütle ve fosil yakıt örneklerinin alt ısı değerleri.....	15
4.1. Biyo-yakıtın özellikleri ve modifikasyon yöntemleri	29
4.2. Odundan elde edilen biyo-yakıtın özellikleri.....	29
5.1. Pirina örneklerinin nem ve yağ içerikleri.....	37
6.1. Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları.....	39
6.2. Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri	40
8.1. Pirinanın kısa analiz sonuçları	61
8.2. Pirinanın özellikleri.....	62
8.3. Pirinanın elementel analiz sonuçları ve ısı değeri.....	63
8.4. 400 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi.....	65
8.5. 500 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi.....	66

8.6. 550 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi	66
8.7. 700 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi.....	66
8.8. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları.....	69
8.9. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları.....	69
8.10. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	69
8.11. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	70
8.12. Zeolitlerin özellikleri.....	75
8.13. İki kademeli reaktörde katalizör (DZ) kullanılarak yapılan iyileştirme deney sonuçları	77
8.14. İki kademeli reaktörde katalizör (ZSM-5) kullanılarak yapılan iyileştirme deney sonuçları	77
8.15. İki kademeli reaktörde katalizör (H-Y) kullanılarak yapılan iyileştirme deney sonuçları	78
8.16. İki kademeli reaktörde çelik bilye ile ısıl parçalanmanın ürün dağılımına olan etkisi.....	78
8.17. İki kademeli reaktörde katalizör yatak sıcaklığı değiştirilerek yapılan deney sonuçları	81
8.18. İki kademeli reaktörde katalizör yatak sıcaklığı değiştirilerek yapılan deney sonuçları	83
8.19. İki kademeli reaktörde katalizör yatak sıcaklığı değiştirilerek yapılan deney sonuçları	83
8.20. Doğal zeolit katalizörünün iyileştirilmiş sıvı ürün üretimi üzerine etkinliği	87
8.21. ZSM-5 katalizörünün iyileştirilmiş sıvı ürün üretimi üzerine etkinliği	87
8.22. H-Y tipi katalizörünün iyileştirilmiş sıvı ürün üretimi üzerine etkinliği	87

8.23. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	89
8.24. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizlerine sıcaklığın etkisi	89
8.25. İki kademeli reaktörde çelik bilye kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	90
8.26. İki kademeli reaktörde çelik bilye kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	91
8.27. Pirinanın doğal zeolit katalizörü kullanılarak iki kademeli reaktörde iyileştirilmesiyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	91
8.28. Pirinanın ZSM-5 katalizörü kullanılarak iki kademeli reaktörde iyileştirilmesiyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	92
8.29. Pirinanın H-Y tipi zeolit katalizörü kullanılarak iki kademeli reaktörde iyileştirilmesiyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları	92
8.30. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (a) sepetsiz, (b) sepetli.....	93
8.31. Piroliz sıvı ürün içeriğine sıcaklığın etkisi.....	94
8.32. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları	96
8.33. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	99
8.34. Sepet kullanılarak yapılan pirinanın hızlı piroliziyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	102

8.35. İki kademeli reaktörde çelik bilye kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	105
8.36. İki kademeli reaktörde doğal zeolit kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	108
8.37. İki kademeli reaktörde ZSM-5 kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	111
8.38. İki kademeli reaktörde HY kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	114
8.39. İki kademeli reaktörden elde edilen katran ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	117
8.40. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	119
8.41. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	122
8.42. İki kademeli reaktörde elde edilen katranın ¹ H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları	123
8.43. Biyo-yakıtın fiziksel özellikleri	131
8.44. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin fiziksel özellikleri	131
8.45. Pirinanın hızlı pirolizinden açığa çıkan gaz ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi	132
8.46. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi (Kolon: Carbosphere)	134
8.47. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi (Kolon: Sebaconitril)	135
8.48. Sıcaklığa bağlı katı ürünün kısa analizi (ASTM'ye göre)	136

8.49. Sıcaklığa bağlı katı ürünün kısa analizi (TGA analizine göre).....	136
8.50. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları	139

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	:	Frekans faktörü
A°	:	Angstrom
CDCl ₃	:	Dötorokloroform
C _{eff}	:	Katalizörün etkinliği
E ₁	:	Aktivasyon enerjisi
kJ	:	Kilo joule
kW	:	Kilo watt
kWh/yıl	:	Kilo watt saat/yıl
mg	:	Miligram
MHz	:	Mega hertz
MJ/kg	:	Mega Joule/ kilogram
MTon	:	Milyon ton
MW	:	Mega watt
µL	:	Mikrolitre
ppm	:	Milyonda bir
S _i	:	İstenen ürünün seçiciliği
ϑ _{as}	:	Asimetrik gerilme
ϑ _s	:	Simetrik gerilme
t _h	:	Karakteristik ısıtma süresi
t _r	:	Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi
Q _{GCV}	:	Üst ısı değer
V	:	Volt
v/v(%)	:	Hacimce yüzde
Y _i	:	İstenen ürünün verimi
AB	:	Avrupa Birliği
ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
BİBAM	:	Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi

BTEP	:	Bin ton eşdeğer petrol
Daf	:	Kuru külsüz baz
DCM	:	Di kloro metan
DTG	:	Diferansiyel termogravimetrik analiz
DZ	:	Doğal zeolit katalizörü
FID	:	Alev iyonlaşma dedektörü
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	:	Gaz kromatografisi
GC/MS	:	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
H-Y	:	Sentetik Y tipi hidrojenlenmiş zeolit
HZSM-5	:	Hidrojenlenmiş Mobil' in seçici zeolit katalizörü
MTA	:	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
TCD	:	Isıl iletkenlik dedektörü
TGA	:	Termogravimetrik analizi
TMS	:	Trimetilsilan
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
ZSM-5:	:	Mobil' in seçici zeolit katalizörü

1. GİRİŞ

Ülkemiz, bir taraftan önemli petrol üreticileri olan Azerbaycan ve Ortadoğu ülkeleri ile diğer taraftan petrol tüketicisi olan Avrupa ülkeleri arasında doğal bir “enerji köprüsü” oluşturmaktadır. Ülkemizin güneyinde bulunan Ceyhan Limanı, Irak ve Azeri petrollerini batı piyasalarına ulaştırmak için önemli bir çıkış noktasıdır. Ayrıca boğazlarımız da deniz taşımacılığında Akdeniz ve Karadeniz arasında önemli bir bağlantıdır. Bugün ülkemizin nüfusu 65 milyondan fazla olup, yıllık % 1,7 büyüme hızıyla 2022 yılında 83,4 milyona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Genç ve hızlı nüfus artışı, hızlı kentleşme ve ekonomik büyüme, daha rahat ve konforlu yaşama isteği ve coğrafik konumundan dolayı ülkemiz; son 20 yılda dünyanın en hızlı büyüyen pazarlarından biri haline gelmiştir. Bu da, ülkemizin enerji ihtiyacını günden güne arttırmaktadır [1,2].

Tüm dünyada olduğu gibi, ülkemizde de enerji ihtiyacının büyük bir bölümü petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Öz kaynaklarımızdan üretilen enerji miktarı, gereksinimimizin yarısını bile karşılayamamakta ve kullandığımız enerjinin % 62’si döviz karşılığında ithal edilmektedir. Artan işsizlik, yaşanan ekonomik krizler ve petrol fiyatlarındaki artışlar, ülkemizi ekonomik bir darboğaza sokmuş olup, bu problemlerimizin çözümlenebilmesi için, tükettiğimiz enerjiyi üretir duruma gelmemiz kaçınılmazdır [3,4].

Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve kullanımlarının yarattığı çevre kirliliği; yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Hidrolik, biyokütle, rüzgar, güneş ve jeotermal başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarımızdır. Sanayileşmiş ülkelerde fosil kaynakların yerine yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı, etkin bir şekilde hayata geçirilmeye başlanmıştır. Temiz, evsel ve yenilenebilir enerji kaynakları sadece Türkiye için değil, tüm dünya için gelecek vaat etmektedir [5,6].

Türkiye’de de diğer gelişmekte olan ülkelerde olduğu gibi biyokütle kullanımı oldukça yaygındır. Nüfusun % 40’ına yakın bir kısmının taşrada yaşadığı düşünülürse, biyokütle temelli enerji programlarının ülkenin enerji

sıkıntısına çözüm getirebileceği düşünülebilir. Türkiye bir tarım ve hayvancılık ülkesidir. Bu yüzden tonlarca ekonomik değeri olmayan hayvansal, bitkisel atıklar ve endüstriyel atıklar bulunmaktadır. Biyokütle doğrudan yakılarak bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi gibi, çeşitli termokimyasal süreçler uygulanarak, elektrik enerjisi, sıvı yakıt veya değerli kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Piroliz ise, biyokütleden sıvı, katı ve gaz yakıt üretimi için kolaylıkla uygulanabilen bir termokimyasal yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen sıvı ürün, oldukça karmaşık organik bileşikler ve bir miktar da su içermekte olup ayrıca aşırı viskoz, düşük ısısal değeri, korozif ve kararsızdır. Bu nedenle doğrudan taşıtlarda kullanılamamaktadır. Özellikle de yüksek oksijen içeriğinin azaltılması ve düzenli bir yakıt olarak kullanılabilmesi için bu pirolitik sıvının iyileştirilmesi (upgrading) gerekmektedir. Genelde bu önemli süreç için iki yöntem önerilmektedir. Birinci yöntem, yüksek basınçta hidrojen ve karbon monoksitle reaksiyon ya da hidrojen verici bir çözücü kullanarak tipik katalitik hidrojenasyon işlemi uygulamaktır. İkinci yöntem ise atmosferik koşullarda, zeolitlerin kullanılmasıyla, elde edilen sıvı ürünün iyileştirilmesidir [7,8,9,10].

Türkiye, dünyanın önde gelen zeytinyağı üreticilerinden biridir. Yıllık ortalama 1 milyon ton zeytin, zeytin yağı üretiminde kullanılmakta ve bunun yaklaşık 450.000 tonu pirina olarak değerlendirilmektedir. Pirinanın ısısal değeri oldukça yüksek olup, yakacak olarak kullanılabilir. Ancak doğrudan yakma yerine uygun termokimyasal yöntemlerle sadece ısıya değil, elektrik, sıvı yakıt ve faydalı kimyasallara da dönüştürülebilmektedir [11].

Enerji sorunu çözümüne katkı ve ulusal ekonomiye yeni kazanç olanağı sağlanması açısından biyokütleden enerji elde etme yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle çalışmamızda, biyokütlenin hızlı pirolizi ve elde edilen sıvı ürünün iyileştirilmesi ve yakıt özelliklerinin incelenmesi konusu seçilmiş; biyokütle örneği olarak Balıkesir-Ayvalık yöresindeki bir zeytinyağı fabrikasından alınan pirina kullanılmıştır. Önce pirinaya birinci kademedeki hızlı piroliz uygulanmış, en yüksek sıvı ürün verimine ulaşmak için optimum piroliz parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen piroliz buharları ikinci kademedeki farklı katalizör yataklarından geçirilerek iyileştirilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlere spektroskopik ve kromatografik analizler

uygulanarak karakterize edilmişlerdir. Daha sonra gaz kromatografisi ile elde edilen gaz ürünün içeriği belirlenmiştir. Katı ürünün karakterizasyonu ise çeşitli ön analizler (nem, kül, uçucu madde) ve elementel analiz kullanılarak yapılmıştır.

2. DÜNYA'DA VE TÜRKİYE'DE ENERJİ VE ÇEVRE

Enerji, ekonomik kalkınmanın ve toplumsal gelişmenin kaynağıdır. Günümüzde ülkelerin kişi başına düşen enerji tüketimi gelişmişliklerinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir [12]. Dünyanın enerji ihtiyacı 1970'li yıllardan bu yana hızlı bir artış göstermektedir. 2020 yılında sanayileşmiş ülkelerin nüfusunun yıllık ortalama % 0,1'lik artış ile 1,4 milyar kişiye ve gelişmekte olan ülkelerde ise yıllık ortalama % 2,5 oranında bir artış ile 6,4 milyar kişiye ulaşması beklenmektedir. Sanayileşmiş ülkelere bakıldığında kişi başına düşen yıllık enerji tüketiminin 6000 kWh/yıl, gelişmekte olan ülkelerde ise 1000 kWh/yıl seviyelerinde olduğu görülmektedir. 1997 verilerine göre Türkiye'de kişi başına düşen elektrik enerjisi tüketimi 1600 kWh/yıl olarak gerçekleşmiştir. Hızlı nüfus artışı ve ekonomik büyümenin, gelecekte ülkemizde büyük bir enerji talebine yol açacağı tahmin edilmektedir [13].

Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Petrol, kömür ve doğal gaz birincil enerji kaynaklarıdır. Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 88'i fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Dünya fosil rezervlerinin % 70'i kömür, % 14'ü petrol ve geriye kalan % 14'ünü ise doğal gaz oluşturmaktadır [13,14]. Bu kaynakların dünyada bulunan rezervleri 2003 yıl sonu BP (British Petroleum) raporuna göre toplam 1.081.279 milyon ton kömür, 1.146.387 milyar varil petrol ve 6.253.637 trilyon ft³ doğal gaz bulunmaktadır [15]. Ancak fosil yakıtların mevcut rezervlerinin sınırlı olması, bölgesel dağılımın ve dağıtım hızının tatmin edici olmadığı bilinmektedir. Bu durum bilinen kaynakların en akılcı biçimde kullanılmasını ve alternatif enerji kaynaklarının acilen hayata geçirilmesini zorunlu kılmaktadır [16].

1970-2002 yılları arasındaki dünyada gerçekleşen enerji üretimi ve bölgelere göre dağılımı Çizelge 2.1 ve 2.2'de verilmiştir. 1970'lerde üretilen enerji miktarı, 2002 yılında iki katına yükselmiştir. Bu yıllar arasında gerçekleşen enerji üretiminde, kömürün payı % 55, petrolün % 47 ve doğal gazın ise % 156 oranında artmıştır. Nükleer, hidrolik ve jeotermal kaynaklarının enerji üretimindeki payları incelendiğinde, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin her geçen yıl arttığı görülmektedir.

Bölgelere göre enerji üretimlerinin dağılımı Çizelge 2.2’de verilmiştir. Buna göre en fazla enerji Amerika kıtası ve eski S.S.C.B. topraklarının olduğu bölgelerde üretilmiştir. Bölgelere göre enerji tüketimi dağılımı ise Çizelge 2.3’de verilmiştir. Beklenildiği gibi, Amerika kıtasında tüketilen enerji miktarı diğer bölgelere göre daha fazladır. Hızlı bir şekilde sanayileşen ve nüfusun arttığı Asya kıtası ise ikinci sırayı almaktadır. Dünyada artık imalat sektörünün özellikle Çin, Endonezya, Kore gibi Uzak doğu ülkelerine yani ucuz iş gücünün olduğu yerlere kayması, Asya ülkelerindeki enerji tüketimindeki artışın nedenleri arasında sayılmaktadır. 1970’li yıllardan bu yana Asya’daki enerji tüketimi iki katına yükselmiştir.

Özellikle gelişmiş ülkelerin olduğu bölgelerde daha verimli motorlu taşıtlar, daha iyi bina yalıtımı ve teknolojik gelişmelerin getirdiği imkanlarla enerjinin daha etkin kullanıldığı görülmektedir. Bu gelişmelere bağlı olarak, son 30 yılda gelişmiş ülkelerde üretilen birim mal ve hizmetlerde kullanılan enerjinin miktarı 1/3 oranında düşerken, gelişmekte olan ülkelerde 1/3 oranında yükselmiştir. Gözlenen bu artışın nedenleri arasında plansız şehirleşme, eski teknolojilerle bilinçsiz ve etkin olmayan enerji kullanımı sayılmaktadır [13].

Çizelge 2.1. Dünyada birincil enerji kaynaklarının üretimi, 1970-2002, (quadrillion Btu) [17]

Yıl	Kömür	Doğal Gaz	Petrol	Sıvılaştırılmış Doğal Gaz	Nükleer	Hidroelektrik	Jeotermal ve Diğer	Toplam
1970	62,96	37,09	97,09	3,61	0,90	12,15	1,59	215,39
1975	66,20	45,67	113,08	4,12	3,85	15,03	1,74	249,69
1980	72,54	54,73	128,12	5,10	7,58	18,04	2,95	289,05
1985	83,54	64,22	115,40	5,82	15,30	20,62	3,67	308,56
1990	92,04	75,87	129,50	6,85	20,31	22,54	3,96	351,08
1995	88,71	80,24	133,32	8,16	23,21	25,43	4,76	363,84
2000	91,44	91,03	146,50	9,43	25,52	27,12	5,24	396,28
2001	97,13	93,38	145,25	10,07	26,40	26,02	5,09	403,33
2002	97,56	95,20	142,86	10,55	26,85	26,59	5,52	405,12

Çizelge 2.2. Dünya enerji üretiminin bölgelere göre yıllık dağılımı,1993-2002 [17]

Bölge	1993	1995	1997	1999	2000	2001	2002
Kuzey, Orta ve Güney Amerika	110,62	117,16	123,05	122,88	124,70	125,43	124,15
Batı Avrupa	39,47	41,63	44,04	44,19	44,25	44,55	44,28
Eski S.S.C.B.	65,58	59,51	58,08	59,89	62,05	64,09	65,99
Orta Doğu	45,76	47,97	51,33	53,42	57,10	55,86	54,14
Afrika	22,70	24,14	26,16	26,63	27,83	28,06	28,03
Asya	65,29	73,44	77,59	77,77	80,36	85,33	88,54
Dünya ^R	349,43	372,33	380,26	384,77	396,28	403,33	405,12

^R: Yenilenmiş, Yuvarlanmış

Çizelge 2.3. Dünya enerji tüketiminin bölgelere göre yıllık dağılımı,1993-2002 [17]

Bölge	1993	1995	1997	1999	2000	2001	2002
Kuzey, Orta ve Güney Amerika	120,87	126,44	132,41	135,77	139,01	136,40	138,92
Batı Avrupa	64,65	66,20	68,81	70,32	71,52	72,57	72,27
Eski S.S.C.B.	60,01	52,65	49,77	50,05	50,53	51,75	51,90
Orta Doğu	12,73	13,93	15,44	16,60	17,28	17,99	18,87
Afrika	9,95	10,62	11,40	11,60	12,03	12,46	12,75
Asya	85,06	96,04	102,51	104,42	108,74	112,73	116,87
Dünya ^R	353,28	365,87	380,33	388,76	399,10	403,91	411,57

^R: İlk, yuvarlanmış

Çizelge 2.4. Dünya kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (1997) [18]

Bölge	Petrol	Doğal Gaz	Kömür
Kuzey, Orta ve Güney Amerika	53	85	464
Batı Avrupa	8	20	191
Eski S.S.C.B.	25	86	500
Orta Doğu	88	100	102
Afrika	25	100	274
Asya	16	38	146
Dünya ^R	41	64	219

Çizelge 2.4’de 1997 verilerine göre dünya fosil kaynak rezervlerinin kullanılabilme süreleri verilmiştir. Rezerv ömrü en fazla olan kaynak kömür iken

an az olan petroldür. Bu çizelge 2005 yılına uyarlandığında; dünyada petrolün 33, doğal gazın 56 ve kömürün ise 211 yıl kullanılabilir rezervleri bulunmaktadır. Dünyada petrokimya endüstrisinin hammaddesi olan petrol rezervleri için 30-40 yıl gibi bir ömür biçilmesi, gelecekte bu durumun problemler yaratacağını göstermektedir.

Çizelge 2.5’de ise Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim yüzdeleri devlet istatistik enstitüsünün verilerine dayanılarak verilmiştir. Buna göre Türkiye’de enerji üretimi tüketiminin yanında yetersiz kalmaktadır. 1993’den 2000 yılına kadar olan süre içerisinde Türkiye’de enerji üretimi % 7,52; enerji tüketimi ise % 37,47 oranında artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretimindeki payı yaklaşık % 12’dir. Bunun ise yaklaşık 2/3’ünü biyokütle, geriye kalanı ise hidrolik enerji oluşturmaktadır. Çizelge 2.5’de görüldüğü gibi en fazla tüketilen yakıt petroldür. Enerji ihtiyacının % 40’ını petrolden karşılayan ülkemizde petrol açığı günden güne büyümekte ve alternatif enerji kaynaklarının daha etkin bir şekilde hayata geçirilmesi gerekmektedir. Enerji sektörünün çoğunlukla kamuya ait olduğu ülkemizde; enerji tüketimi ve ithalatı, ekonomisinde de olduğu gibi hızlı bir büyüme içerisindedir. Modern enerji üretim tesisleri, uzun dönemli yatırımları ve büyük miktarlardaki parasal kaynakları gerektirmektedir. Zamanın gerisinde kalan tesisler genellikle ülkenin güç talebi üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Türkiye’de linyit, taşkömürü, asfaltit, bitümlü şist, ham petrol, doğalgaz, uranyum ve toryum gibi kaynaklar ile hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve biyokütle enerji gibi yenilenebilir (tükenmez) kaynak potansiyelleri bulunmaktadır [3].

Türkiye’de enerji rezervleri hakkında Tübitak tarafından hazırlanan araştırma raporuna göre, düşük kaliteli olmasına rağmen linyitler, ülkemizin en ümit verici kaynaklarından olup, üretimi devlet tarafından desteklenmektedir [19]. Türkiye’nin resmi verilere göre 8,4 milyar ton linyit, 1,1 milyar ton taşkömürü, 1,1 milyar ton bitümlü şist ve 82 milyon ton asfaltit rezervi mevcuttur.

1998 yıl sonu itibariyle 43 milyon ton üretilebilir ham petrol rezervimiz bulunmaktadır [19].

Doğal gaz üretimi, Kuzey Marmara sahasının 1997 yılında devreye alınmasıyla birlikte önemli ölçüde artarak, 2000 yılında 639 milyon m³’e

ulaşmıştır. Ancak kullanılabilir rezervin azalması nedeniyle, 2001 yılında doğal gaz üretimi % 51 azalarak, 312 milyon m³'e inmiştir. Bu gün doğal gaz, dışa bağımlı olduğumuz bir kaynaktır [19].

Çizelge 2.5. Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının üretimi ve tüketimi, (Bin petrol ton eşdeğeri) [20]

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Üretim	26.021	26.059	26.256	26.926	27.536	28.785	27.059	27.977
Taş kömürü	1.722	1.636	1.319	1.382	1.341	1.143	1.030	1.159
Linyit	9.790	10.471	10.735	10.876	11.598	12.792	12.242	12.171
Asfaltit	37	-	29	15	13	10	12	9
Doğal gaz	182	182	166	187	228	514	665	581
Petrol	4.087	3.871	3.692	3.675	3.630	3.385	3.087	2.886
Hidrolik	2.921	2.630	3.057	3.477	3.424	3.632	2.982	2.657
Odun	5.451	5.482	5.512	5.512	5.512	5.512	5.293	5.081
Hayvan ve bitki artıkları	1.697	1.627	1.556	1.533	1.512	1.471	1.502	1.376
Jeotermal	67	68	74	72	71	73	70	65
Diğer	67	92	116	154	207	253	176	1.192
Tüketim	59.844	58.676	63.215	66.887	71.491	74.112	76.697	82.270
Taş kömürü	5.834	5.512	5.905	5.357	7.388	8.921	7.634	10.450
Linyit	9.918	10.331	10.570	12.151	12.280	12.631	12.314	13.262
Asfaltit	37	-	29	15	13	10	12	9
Doğal gaz	4.630	4.921	6.313	7.186	9.165	9.419	11.740	13.327
Petrol	28.412	27.142	29.324	30.939	30.636	30.582	33.236	32.595
Hidrolik	2.921	2.630	3.057	3.477	3.424	3.632	2.982	2.656
Odun	5.451	5.482	5.512	5.512	5.512	5.512	5.293	5.081
Hayvan ve bitki artıkları	1.697	1.627	1.556	1.533	1.512	1.471	1.602	1.376
Jeotermal	67	68	74	72	71	73	70	65
Diğer	67	92	116	154	207	250	174	1.992
İthalat	36.180	35.344	39.779	41.828	45.629	48.325	52.504	55.879
İhracat	2.254	2.280	1.947	1.883	1.630	2.398	2.791	1.584

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA) tarafından yapılan uranyum ve toryum etütleri sonucunda, uranyum rezervimiz 8400 ton, toryum rezervimiz yaklaşık 380.000 ton civarındadır. Dünya toryum rezervlerinin % 21’inin

Türkiye’de olmasına rağmen, teknolojik güçlüklerden dolayı toryum eldesi ekonomik görülmemektedir [19].

Türkiye’nin teknik olarak değerlendirilebilir hidrolik enerji potansiyeli 216 milyar kWh’tir. Ancak bunun % 35’ini oluşturan 126 milyar kWh’i değerlendirilebilir durumdadır. 2002 yılı uzun dönem elektrik planlama çalışması sonuçlarına göre, 2020 yılında hidrolik enerji potansiyelinin % 90’dan fazlasının hayata geçirilmesi beklenmektedir [19].

Türkiye dünyadaki jeotermal ısı kullanımını ve kaplıca uygulamalarında, Çin, Japonya, ABD ve İzlanda’nın ardından beşinci sırada gelmektedir. İspatlanmış termal kapasitesi 3.173 MWt, muhtemel potansiyeli ise 31.500 MWt dolayındadır [19].

Güneş enerjisine bakıldığında ise, Türkiye, 36-42 °N enlemleri arasında yer alan coğrafi konumuyla, güneş kuşağı ($\pm 40^\circ$) içerisinde bulunmaktadır. Yüzeğine yılda düşen güneş enerjisi miktarı $9,77 \times 10^{14}$ kWh kadar olup, ekonomik potansiyeli ise 25 Mtep/yıl olarak tahmin edilmektedir. Güneş enerjisinden yaygın olarak toplayıcılar vasıtasıyla ısı üretilmesine rağmen, halen elektrik üretiminde kullanılamamaktadır [19].

Türkiye’nin rüzgar enerjisi açısından yaklaşık 400 milyar kWh/yıl brüt ve 120 milyar kWh/yıl teknik potansiyele sahip olduğu tahmin edilmektedir. Ancak bu rakamların kesinleşmesi için ayrıntılı rüzgar haritalarının tamamlanması gerekmektedir [19].

Türkiye’de biyokütle enerjisinin kullanımı, ağırlıklı olarak klasik yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve modern yöntemlerin bu alandaki payının artırılmasına çalışılmaktadır. Türkiye’de biyokütlenin enerji üretimindeki payı % 4.4’dür. Finlandiya’da % 15, İsveç’te % 9, A.B.D.’de % 4 iken Nepal’de % 95, Kenya’da % 75, Hindistan’da %50’dir. Biyokütleden enerji üretiminin özellikle gelişmekte olan ülkelerde yaygın olduğu görülmektedir [21].

Ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyeli ısrarlı bir şekilde etkin olarak kullanılamamakta, bunun yerine ithal yakıtların tüketimi anlamsız bir şekilde teşvik edilerek dışa bağımlılığımız artırılmaktadır. AB 2010 yılı itibarı ile elektriğin % 22’sini yenilenebilir enerji kaynaklarından elde etmeyi hedeflemiştir. Almanya’da rüzgar enerjisi kurulu gücü 10 yıl içinde 15.000 MW’a çıkarılmıştır.

İzlanda jeotermal enerjide, İspanya güneş enerjisinde, Avusturya, Hindistan ve Brezilya ise biyokütle enerjisinde lider ülkelerdir. Ancak ülkemizde rüzgar enerjisi kurulu gücü yıllardır 20 MW seviyesindedir ve biyokütle kapsamında halen klasik yöntemler ele alınmaktadır. Dünyada jeotermal enerji kaynakları açısından beşinci sırada olan ülkemizde, konutlarda jeotermal enerjiyle merkezi ısıtma potansiyelimizin ancak % 3'ü değerlendirilebilmektedir Dünyanın pek çok ülkesinde özellikle AB ülkeleri ile Çin, ABD, Kanada gibi ülkelerde hükümetler yenilenebilir enerji kaynaklarına çeşitli teşvikler yaparak, bu alandaki yatırımlarını güçlendirmektedirler. Halen ülkemiz enerji piyasası ve mevzuatı geçiş döneminde olduğundan, yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili net bir teşvik mekanizması bulunmamaktadır [22,23].

Dünyada fosil yakıtların aşırı tüketimi çevre kirliliğine özellikle de hava kirliliğine yol açmaktadır. Bugün fosil yakıtların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı olumsuzluklar her geçen gün katlanarak artmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında, karbondioksit (CO₂), karbon monoksit (CO), metan (CH₄), kükürt dioksit (SO₂), partikül madde, azot oksitler (NO_x), kurum ve kül açığa çıkmaktadır. Dünyadaki fosil kaynaklarının tüketimi, atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunu son 150 yılda % 116 oranında arttırmıştır [18,24]. Çizelge 2.6'da dünya CO₂ emisyonunun bölgelere göre yıllık dağılımları verilmiştir. 1993 yılından bu yana ise CO₂ konsantrasyonu yaklaşık % 14 oranında artmıştır. Tüm dünyada CO₂ emisyonu artışının sınırlandırılması sorun olup, çözüm yollarından biri yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması olmaktadır [17].

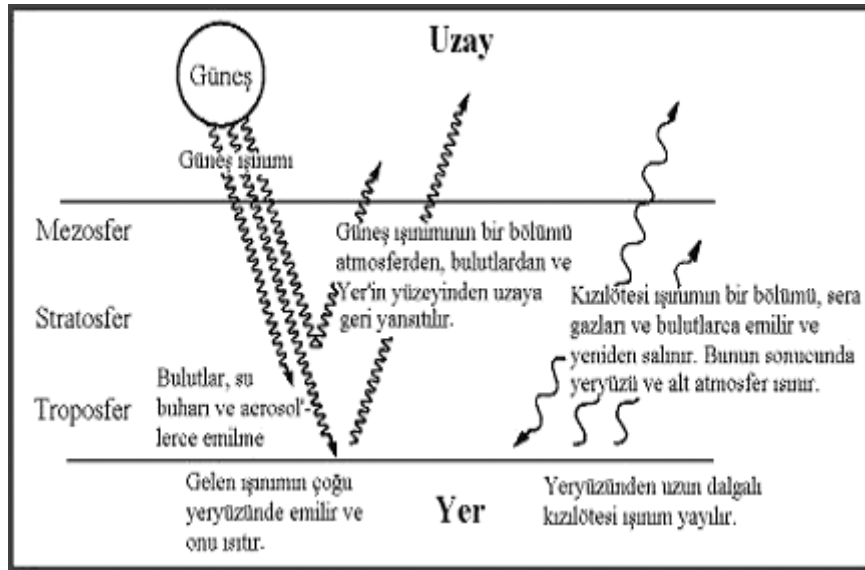
Çizelge 2.6. Dünya enerji CO₂ emisyonunun bölgelere göre yıllık dağılımı, (milyon ton CO₂) [17]

Bölge	1993	1995	1997	1999	2000	2001	2002
Kuzey, Orta ve Güney Amerika	6751	6971	7369	7535	7755	7674	7711
Batı Avrupa	3510	3565	3691	3632	3816	3883	3853
Eski S.S.C.B.	3721	3161	2949	2985	2992	3033	3016
Orta Doğu	858	921	998	1080	1106	1143	1191
Afrika	774	817	859	864	884	906	918
Asya	5981	6672	7028	7041	7338	7589	7844
Dünya ^R	21,596	21,107	22,893	23,137	23,891	24,228	24,533

^R: Yuvarlanmış

Yarattığı hava kirliliği yanında karbondioksit gibi sera gazları küresel ısınmaya ve iklim değişiklerine neden olmaktadır. Atmosferdeki bu gazlar

[karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), diazotmonoksit (N₂O), su buharı (H₂O)] gelen güneş ışınımına karşı geçirgen, buna karşılık geri salınan uzun dalgalı yer ışınımına karşı çok daha az geçirgendir. Bu da yeryüzünün beklenenden daha fazla ısınmasına neden olan doğal bir süreçtir ve **sera etkisi** olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.1). Böylece dünya ısınmakta ve iklimler değişmeye başlamaktadır. Çeşitli senaryolara göre sera gazı salınımlarındaki artışa paralel olarak 21. yüzyılın sonunda, 1,4 ile 5,8 °C arasında bir sıcaklık artışı olacağı öngörülmektedir. Bu artışlara bağlı olarak; gelecek yüzyıl içinde deniz seviyesinde yükselme, okyanus akıntılarında farklılaşma, aşırı hava olaylarının şiddeti ve sıklığında artış, şiddetli kuraklıklar gibi dünya iklim sisteminde çeşitli etkilenmeler beklenmektedir. Bunun sonucunda; bazı kentlerin, hatta adaların deniz suları altında kalması, sel ve taşkın gibi doğal afetlerde daha fazla can ve mal kaybı görülmesi, gıda ve enerji üretiminin tehlikeye girmesi, salgın hastalıklarda artış gibi toplumların sosyo-ekonomik yapısına doğrudan yansımalar yaratacak trajik etkilerin oluşması beklenmektedir [23,24].



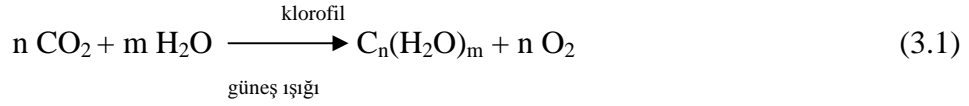
Şekil 2.1. Sera gazının etkisi [23]

Ülkemiz, coğrafi konumu itibarı ile iklim değişikliğinin olumsuz etkilerinin, ekolojik ve sosyo-ekonomik sonuçlarını öncelikli olarak hissedecek ülkeler arasında yer almaktadır. Küresel ısınma ve iklim değişikliği, başta enerji,

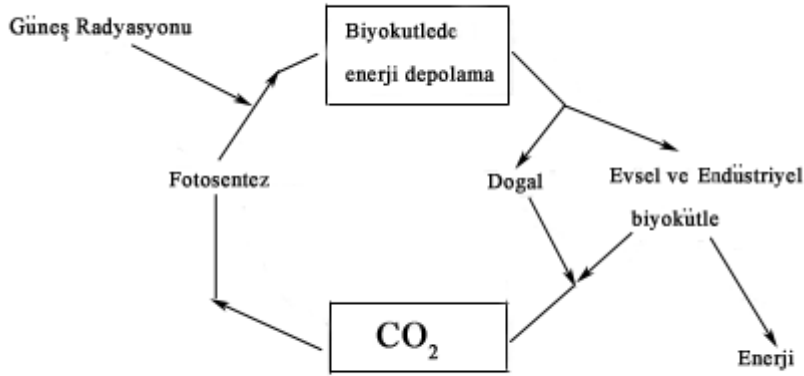
sanayi, ulaştırma, atık yönetimi, tarım ve ormancılık olmak üzere hayatımızın her alanını doğrudan ilgilendirmektedir [24].

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen bios'dan ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Yüzyıllık periyottan daha kısa bir süreçte yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm madde "biyokütle" olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütledeki enerji, hidrojen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir. Bu karbon ve hidrojenin kaynağı karbondioksit ve sudur. Fotosentez biyokütleyi oluşturan ilk basamaktır. Bitkiler havadaki karbondioksiti ve topraktaki suyu fotosentez yoluyla yanabilir organik bileşiklere dönüştürürler [25,26]. Birincil organik ürün karbonhidrattır ve aşağıdaki reaksiyonda $C_n(H_2O)_m$ olarak gösterilmektedir.



Yukarıdaki denklemde her mol karbon başına 470 kJ'lük enerji absorbe edilmekte ve klorofil katalizör olarak görev yapmaktadır. Oluşan biyokütle türünün değeri, fotosentezle oluşan molekülün (karbonhidrat) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [25,26].



Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi [27]

Yüzyıllardır insanlar bu kimyasal bağlardan dolayı oluşan enerjiyi yakacak ya da besin değeri olan bitkileri yiyecek olarak tüketmektedirler. Biyokütle yandığında önce CO₂'e ve bu oluşan CO₂ doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrardan biyokütleyle dönüşmektedir (Şekil 3.1). Biyokütleyle olan ilginin nedenlerinden biri de biyokütlenin yandığı zaman atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemesidir. İçerisindeki kükürt ve azot konsantrasyonu oldukça düşük olduğundan temiz bir enerji kaynağıdır. H/C oranı ise oldukça yüksektir [26].

Biyokütleden enerji üretiminde seçilen biyokütlenin özellikleri, istenilen yakıtın ve uygulanan sürecin türü önem taşımaktadır. Bir enerji kaynağı olan biyokütle çeşitlerinde aranılması gereken özellikler: *nem içeriği, kalorifik değer, sabit karbon ve uçucu miktarı, kül/atık içeriği, alkali metal içeriği, yığın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranı* [26].

Biyokütlenin nem içeriği türlerine göre değişmektedir. Nem içeriği, ağaçlarda % 20, buğday sapında % 16 iken kanalizasyon atıklarında % 97'dir. Isıl dönüşüm yöntemlerinde seçilen biyokütlenin nem içeriğinin % 50'nin altında olması istenirken, biyolojik dönüşüm yöntemlerinde yüksek nem içeriği istenmektedir [25,26].

Biyokütlenin kül içeriği yaklaşık % 5 civarındadır. Yüksek kül içeriği biyokütlenin enerji içeriğini düşürmektedir. Ayrıca kül içeriği ve yığın yoğunluğu biyokütlenin nakliye ve depolanmasında maliyeti yükseltmektedir [26].

Biyokütlenin içerisinde bulunan Na, K, Mg, P ve Ca gibi alkali metaller termo-kimyasal süreçlerde sorunlar yaratmaktadır. Alkali metallerinin silisyum ile reaksiyonu sonucunda oluşan kül yapışkan bir hal alarak, sıvı üründen ayrılamaz ve birlikte taşınırlar. Yakıt olarak bu sıvının bir fırın veya kazanda (boiler) yakılması durumunda, hava çıkışında tıkanıklıklara neden olmaktadır [26].

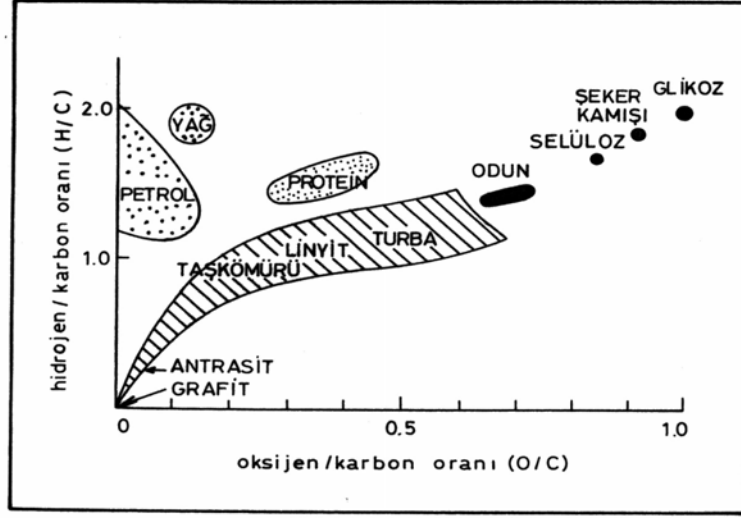
Selüloz/lignin oranı özellikle biyokimyasal süreçler için önem taşımaktadır. Selülozun biyolojik bozunması (biyodegradasyonu) ligninden çok daha kolaydır. Özellikle etanol üretiminde seçilen biyokütlenin yüksek oranda selüloz/hemiselüloz içermesi gerekmektedir [26].

Biyokütle içerisindeki kimyasal enerji, uçucu madde ve sabit karbon olarak depolanmıştır. Uçucu madde ve sabit karbon biyokütlenin kolay alevlenebilmesi, gazlaştırılabilmesi ve oksitlenebilmesinin bir ölçüsüdür [26].

Biyokütlenin ısı değeri, enerji içeriğinin bir göstergesi olup, havada yanması sonucu birim kütlesi veya hacmi başına açığa çıkan enerji miktarı olarak tanımlanır. Elde edilen ürünlerin ısı değeri, biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemine göre değişmektedir. Biyokütle kaynaklarının sentetik yakıt üretiminde kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri sahip oldukları yüksek ısı değerleridir. Bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtların (ham petrol, linyit ve bitümlü şistin) ısı değerleri Çizelge 3.1’de ve yakıtların ısı değerleri üzerinde önemi olan H/C ve O/C oranları Van Krevelen diyagramı ile Şekil 3.1’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi yağlı tohumlar diğer biyokütle türlerinden daha yüksek ısı değere sahiptirler [26].

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle ve fosil yakıt örneklerinin alt ısı değerleri [26,28]

Madde	Alt Isıl Değer (MJ/kg)
Odun	20,00
Çam Ağacı	21,03
Meşe Ağacı	19,20
Buğday Sapı	16,00
Arpa Sapı	30,00
Şeker Kamışı	19,25
Pamuk Tohumu	39,77
Keten Tohumu	39,50
Kolza Tohumu	39,77
Deniz Yosunu (Chlorella)	26,98
Ham Petrol	48,20
Linyit	26,80
Bitümlü Kömür	34,00



Şekil 3.2. Van Krevelen diyagramı [26]

3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-30 hemiselüloz, % 20-25 lignin ve % 1-5 kül içermektedir [26].

Fotosentez süreci ile oluşan biyokütle genellikle lignin ve karbonhidratlardan oluşmaktadır. Bütün karbonhidratlar ya şekerdir ya da şekerin polimerleridir. Şekerin, biyokütle polimerine dönüşebilmesindeki en önemli özelliği ise fermente olabilmesidir. Fermente olabilen şeker türleri ise D-glukoz, D-mannoz, D-fruktoz, D-galaktoz ve maltozdur. Diğer şeker türleri ise hidroliz yoluyla genellikle bir enzim veya bir asit varlığında fermente edilebilir ve şekere dönüştürülebilirler. Diğer karbonhidratlar ise bitkinin yapısında bulunan selüloz, nişasta ve hemiselülozdur. Bunlar bir tür şeker polimeridir ve “polisakkaritler” olarak adlandırılırlar. Lignoselülozik biyokütlenin 2/3’ü polisakkaritlerden oluşmaktadır [25,29].

Selüloz, kara bitkilerinin hücre duvarlarının bileşiminde bulunan lifli polisakkarittir. Odun, hint keneviri ve samanda doğal halde bol miktarda bulunur. Nişasta ise, bitkilerin tohum, kök, gövde gibi depolama organlarında birikebilen granül polisakkarittir. Nişasta, mısır, piriç ve patetesin en önemli bileşenidir.

Bunlar %10-20 suda çözünebilen α -amiloz ve %80-90 suda çözünemeyen amilopektin içerirler. Hidrolizi ile şeker üretimi yapılmaktadır [29].

Selüloz düz zincirli polimer (glukoz-glukoz dimeri) olmasına rağmen hemiselüloz dallanmış farklı tipteki şeker zincirlerini de (ksiloz,arabinoz, galaktoz, glukoz ve mannoz) yapısında bulundurmaktadır. Şeker olmayan düşük molekülü asetil gruplarını da içermektedir. Hemiselüloz, dallanmış olduğundan amorf yapıdadır. Selülozdan daha kolay hidroliz olmaktadır [29].

Biyokütlenin diğer önemli bileşeni ise lignindir. Tüm lignosellülozik yapılarda bulunmaktadır. Lignin, fenilpropan ve metoksi gruplarından oluşan, bir miktar da polifenolik bileşikler içeren bir polimerdir. Lignin bir karbonhidrat değildir. Ancak alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Hemiselüloza benzer, amorfudur ve selülozdan daha iyi çözünür. Organik asit, vanilin, sıvı yakıtlara katkı maddesi ve fenol üretiminde kullanılabilir [29].

3.2. Biyokütle Kaynakları

Enerji üretiminde kullanılacak biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz.

3.2.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C_4) bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO_2 ve suyu daha iyi kullanırlar ve kuraklığa karşı daha dayanıklıdırlar. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (fındık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çiğiti ve mısır sapı) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 Kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eş değerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir.

Ancak biyokütlenin enerji üretimi amacıyla geniş oranda kullanımını engelleyen bazı problemler vardır [27].

3.2.2. Hayvansal artıklar

Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulmasıyla elde edilen tezeğin köylerimizde yakıt olarak kullanımı ve yine hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile biogaz üretimi oldukça yaygındır. Ülkemizde biogaz üretim potansiyeli 2,8–3,9 milyar m³ olarak belirlenmiştir [27].

3.2.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöplerde depolanan, yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek kullanılması olarak sıralanabilir. Çöp ve katı maddelerden enerji elde etmenin diğer bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakılmalarıdır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir [27].

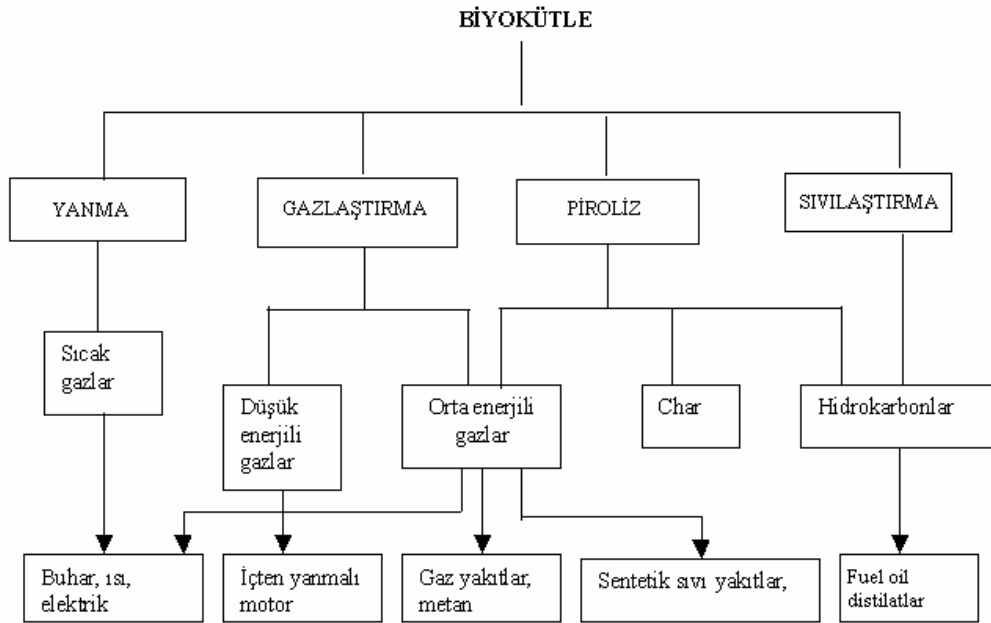
3.3. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle, farklı süreçler uygulanarak faydalı enerji şekillerine dönüştürülebilir. Dönüşüm süreçlerini özellikle biyokütlenin miktarı ve türü, istenilen enerji şekli, çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve uygulanan projenin özellikleri etkilemektedir. Pek çok durumda istenen enerji şeklini öncelikle uygulanan süreç ve ardından seçilen biyokütlenin türü ve miktarı

belirlemektedir. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir: güç/ısı üretimi, yakıt ve faydalı kimyasallar. Biyokütleden enerji elde etmek için termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere iki temel süreç (proses) bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler ise biyokütleden enerji elde etmek için üçüncü bir yöntemdir. Bio-dizelin fiyatı petrol fiyatlarıyla kıyaslanamamasına rağmen, özellikle büyük şehirlerdeki hava kalitesinin yükseltilmesi için yapılan baskılar nedeniyle yakın gelecekte bu durumun değişmesi beklenmektedir [30].

3.4. Termokimyasal Yöntemler

Biyokütleyle yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört temel termokimyasal yöntem bulunmaktadır. Bu süreçlerden elde edilen ara ve son ürünler Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.3 Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [30]

3.4.1. Yanma

Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyoküttelede depolanmış olan kimyasal enerjiden soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jenaratörü gibi çok

farklı ekipmanlarda ısı, mekanik güç ve elektrik üretimi gibi çok geniş alanlarda faydalanılmaktadır. Biyokütlenin yanması, 800-1000 °C civarlarında sıcak bir gazın açığa çıkmasına neden olmaktadır. Nem içeriği %50'den az olan, önceden bir kurutma işlemi uygulanmamış biyokütle türleri pratik uygulamalarda yanma için; yüksek nem içeren biyokütle türleri ise biyokimyasal yöntemler için daha uygun olmaktadır [30].

Endüstride küçük ve büyük ölçekli yanma tesislerinde 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimlilik sağladığı için biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler ise oldukça ilgi çekici uygulamalardır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim % 20-40 arasında değişmektedir. Eğer biyokütle ile kömür birlikte yakılırsa, daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir [30].

3.4.2. Gazlaştırma

Kısmi oksidasyonla yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen düşük kalorifik değerli gaz (4-6 MJ/m³) gaz motorları ve gaz türbinlerinde yakıt olarak veya kimyasal üretimde (metanol) kullanılabilir [30].

Umut verici diğer bir yöntem entegre gazlaştırma döngüsüdür. Burada gaz türbinleri yüksek verimle gaz yakıttan elektrik enerjisi üretmektedir. Böyle bir tesis yaklaşık % 40-50 verimle çalışarak, 30-60 MW elektrik üretmektedir. Biyokütleden sentez gazı üretimi gelecekte yakıt olarak kullanılması düşünülen metanol ve hidrojenin üretilmesine yol açmaktadır [30].

3.4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta (H₂ veya CO) ve katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma ile yüksek sıvı ürün verimleri elde edilebilmektedir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlerinden daha kararlı olup,

hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminden elde edilen sıvı üründen daha az oksijen içermektedir. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir [31,32,33].

3.4.4. Piroliz

Biyokütlenin sıvı (biyo-yakıt, bio crude), katı ve gaz ürünlere havasız ortamda ısıtılmasıyla dönüşümüne “piroliz” denilmektedir. Meydana gelen katı ürün (char), organik sıvı, gaz ve su gibi ürünlerin miktarları biyokütlenin bileşimine, piroliz sıcaklığına, ısıtma hızına ve alıkonma süresine bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklık ve alıkonma süresi, katı ürünün (char) verimini, yüksek sıcaklık ve alıkonma süreleri ise gaz ürün verimlerini arttırmaktadır. Piroliz gazının kalorifik değeri normal koşullarda 15 MJ/m^3 'dür. CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ve az miktarda su buharından oluşmaktadır. Orta derecedeki sıcaklıklar ve kısa piroliz buharı alıkonma süreleri sıvı ürün verimini arttırmaktadır. Hızlı piroliz yöntemi sıvı ürün verimi üretiminde en etkin yöntemdir. Yaklaşık $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmaktadır. Eğer ani piroliz (flash) yöntemi kullanılırsa, bu sıcaklıkta % 80 oranında sıvı ürün verimine ulaşmak mümkün olmaktadır [25,30].

3.5. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Pirolizden katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç çeşit ürün elde edilmektedir.

3.5.1. Katı Ürün (Char)

Char üretimi çok eski zamanlardan gelen bir teknolojidir. 19.yy.'da odunun piroliziyle sıvı ürün eldesi geliştirilmiş, bu sayede asetik asit, metanol, aseton ve

kresot gibi kimyasallar üretilmeye başlanmıştır. Charın kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

- Evsel (ısıtma, yemek pişirme)
 - Tarımsal (tütün prosesleri)
 - Metalurjik (bakır, bronz, çelik, nikel, ve elektromanganez)
 - Kimyasal (CS_2 , CO, Ca_2C , SiC, sodyum siyanat, CO, aktif karbon, karbon siyahı, yanma işlemleri, gaz kimyasallar, adsorbent, gübre, ilaç üretimi)
- [34].

3.5.2. Gaz Ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısı değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda CO, CO_2 , H_2O , daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 gibi gazlar açığa çıkmaktadır [35].

3.5.3. Sıvı Ürün

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, biyo-yakıt olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozunması, fenolik bileşiklerin oluşması ve oluşan bileşiklerin karşılıklı etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [36].

3.6. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sıcaklığı başta olmak üzere, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör ve reaktör geometrisi piroliz verimlerini etkileyen parametrelerdir.

3.6.1. Sıcaklık

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Kömür, bitümlü şist ve katranlı kum yavaşça ısıtıldığında; uçucu maddenin ortaya çıkışı 350–400 °C de maksimuma ulaştıktan sonra, 500 °C civarında düşmektedir. Buna aktif “ısı (termal) bozunma safhası” denilmektedir. Pirolizin başlıca üç safhası vardır. 1. safha 100–300 °C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, genellikle karbonoksitler ve su oluşmaktadır. Bozunmanın ikinci evresini oluşturan aktif safhada bütün uçucu maddenin % 75’i açığa çıkmaktadır. Üçüncü kademedede ise genellikle kömür için geçerlidir. Burada char oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaştırma meydana gelmekte ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlardan özellikle hidrojen oluşmaktadır. Pirolizin bütün safhalarında ve özellikle yüksek sıcaklıkta birincil uçucu ürünlerle, ikincil parçalanma reaksiyonları ve char’dan meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin ayırt edilebilmesi önem taşımaktadır [25].

3.6.2. Isıtma hızı

Pirolizde ürün dağılımını ve kimyasal yapıyı etkileyen önemli bir parametre de ısıtma hızıdır.

Organik bir maddenin pirolizinin yavaş veya hızlı olduğuna; varılacak son piroliz sıcaklığına karakteristik reaksiyon süresinden daha çabuk veya daha az bir sürede varılıp, varılmayacağına göre karar verilmektedir. Bir organik maddenin termal dekompozisyonunun reaksiyona girmeden kalan madde miktarına göre, birinci mertebeden reaksiyon olarak tanımlandığı bilinmektedir. Bütün maddenin düzgün bir şekilde birinci mertebeden bozunması olarak temsil edildiği bir piroliz süreci, kompleks organik maddelerin piroliz reaksiyonları için de düşünülmektedir. Bu esnada uçucu verimi hızının kalan uçucu maddeyle orantılı olduğu varsayılmaktadır.

Birinci mertebeden bir reaksiyon Eşitlik 3.2’de gösterilmiştir.

$$dV/ dT=k(V_x-V) \quad (3.2.)$$

V:Burada kalan uçucu madde

V_x :Uzun bir reaksiyon süresinden sonra salınan uçucu madde miktarı

En basit modelde hız sabiti (k) Arrhenius ifadesi ile Eşitlik 3.3'de gösterilmiştir:

$$k=Ae^{-E/RT} \quad (3.3)$$

Burada;

A: Frekans faktörü

E: Aktivasyon enerjisidir.

Bu ifade karakteristik reaksiyon süresi kavramına uygunluk sağlamaktadır. Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi t_R ile karakteristik ısıtma süresi ise t_H olarak gösterilmektedir. Reaksiyon ise $t_H > t_R$ yavaş, $t_H < t_R$ hızlı olarak değerlendirilmektedir [25].

3.6.3. Reaksiyon süresi

Literatürde reaksiyon süresinin de piroliz ürün dağılımına etkisi olabileceği saptanmıştır. Rahman ve arkadaşları tarafından; dört farklı katı atığın pirolizi, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve reaksiyon sürelerinde yapılmıştır. 600°C piroliz sıcaklığında maksimum sıvı ürün verimine ulaşılmış ve reaksiyon süresinin 35 dakikadan 5 dakikaya indirilmesi, sıvı ürün verimini %16'dan %27,6'ya yükselttiği bulunmuştur [37].

3.6.4. Basınç

Basınç uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçta ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır [25].

3.6.5. Parçacık boyutu

Parçacık boyutunun artması ile pirolizle oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu uzamaktadır. Başka bir ifade ile, kütle transferi sınırlaması söz konusu

olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeye daha uzun süre temas etmekte ve ikincil reaksiyonların oluşmasına neden olmaktadır. Bunların başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma reaksiyonlarına girip, yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma reaksiyonlarına uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma reaksiyonları sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanarak kütle transferi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür [38].

3.6.6. Piroliz ortamı

Ürün dağılımı ve yapısını etkileyen diğer bir parametre de pirolizin gerçekleştiği ortamdır. Piroliz, normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir.

Sürükleyici gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanılmaktadır. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde ısı parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır.

Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına “hidropiroliz” denilmektedir. Hidrojen, birincil uçucularla ve bozunan organik maddeyle katı üründen daha hızla reaksiyona girerek, uçucu madde miktarını arttırmakta ve ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek, ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemektedir [25].

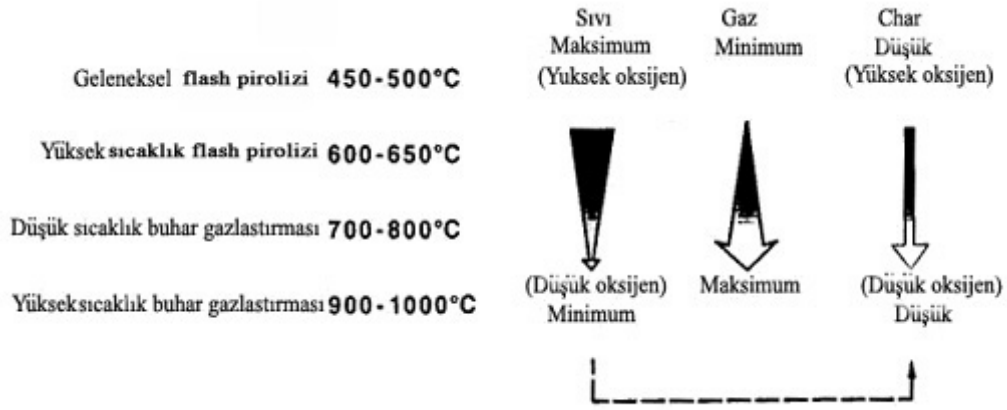
Su buharlı ortamın piroliz ürün dağılımına olumlu etkileri vardır. Su buharı hidrojen bağlarını kırarak, polimerleşmeyi önlemekte ve uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak sıvı ürün miktarını arttırmaktadır. Su buharının etkisi verim artışının yanı sıra ürün dağılımını polar yapıdan alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya kaydırmaktadır [38].

3.6.7. Katalizör

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizörlerle daha yararlı ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmektedir. HZSM-5, ZSM-5, H-Y, alumina-silika gibi katalizörle kullanılabilir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliliği katalizi etkileyen önemli parametrelerdir [39].

4. HIZLI PİROLİZ

Hızlı piroliz birkaç saniyeden daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Burada sadece kimyasal kinetik değil, aynı zamanda kütle ve ısı transferiyle fazlar arası geçiş olayları da rol oynamaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak ürün dağılımı Şekil 4.1’de verilmiştir. Hızlı pirolizde önemli olan biyokütle parçacıklarının ara sıcaklıklarda birbirleri ile temasını mümkün olduğu kadar azaltmak ve katı ürün (char) oluşumunu engelleyebilmektir. Bunun için ya küçük parçacıkları akışkan yatakta piroliz yapmak ya da parçacık yüzeyi ile ısı kaynağı arasındaki ısı transferini hızlandırmak gereklidir (ablative pyrolysis) [36,40,42].



Şekil 4.1. Pirolizden elde edilen ürünler [43]

Biyokütlenin hızlı pirolizinde çoğunlukla piroliz buharları, aerosoller ve az bir miktar da char açığa çıkmaktadır. Soğutma ve yoğuştırmadan sonra ısı değeri, günlük hayatta kullanılan sıvı yakıtın (fuel oil) ısı değeri yaklaşık yarısı kadar ısı değere sahip, koyu kahve renkli, viskoz bir sıvı elde edilmektedir. Geleneksel piroliz işlemi char üretimi için uygulanırken, geliştirilen teknolojilerle hızlı piroliz uygulanarak, sıvı yakıt üretilmektedir. Hızlı piroliz ile sıvı yakıt elde etmek için gerekli koşullar:

- Reaksiyon ara yüzeyinde çok yüksek ısıtma hızı ve ısı transfer hızı,
- Dikkatle kontrol edilebilen bir piroliz reaksiyon sıcaklığı, yaklaşık 500°C civarında,
- İki saniyeden daha kısa buhar alıkonma süresi,

- Piroliz buharlarının hızlı soğutulması, olarak sıralanabilir.

Hızlı piroliz sürecinde kullanılan hammadde % 10'dan fazla su içermemeli; aksi takdirde, kurutulmalıdır. Hammadde öğütülmeli ve parçacık büyüklüğü 2 mm civarını aşmamalıdır. Yeterli seviyede küçük parçacık boyutuna sahip hammadde hızlı reaksiyona girmektedir. Hızlı piroliz işleminin merkezi kullanılan reaktördür. Entegre tesislerde, toplam maliyetin %10-15 civarındaki miktar reaktörün geliştirilmesine harcanmaktadır. Diğer kalan kısım ise, biyokütle temini, depolanması, işlenmesi, kurutulması, öğütülmesi ile piroliz ürünlerinin toplanması, depolanması ve iyileştirilmesidir. Son 10-15 yıldır dünyanın pek çok yerinde bulunan araştırma merkezlerinde ve ticari tesislerde hızlı piroliz süreçleri geliştirilmektedir [40,41].

4.1. Piroliz Sıvı Ürününün Özellikleri

Elde edilen sıvı ürünün; piroliz sıvısı, biyo-yakıt, biyo-ham yakıt, biyo yakıt odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran gibi pek çok ismi bulunmaktadır. Ham piroliz sıvısı koyu kahverengi, kompleks yapıda oksijenli hidrokarbonlarla, yüksek miktarda su içeren bir sıvıdır. Biyoyakıtın içerisinde bulunan asılı char, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bu nedenle kararsız bir yapıdadır. Bunu engelleyebilmek için gerekli olan modifikasyon yöntemleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Sıvı ürün, hızlı bozundurulmuş hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşan ara ürünün hızlı soğutulması (quenching) ile elde edilmektedir. Bu sıvı pek çok reaktif türünü içermektedir. Biyo-yakıt bir mikro emülsiyondur. Holoselülözün bozunması meydana gelen ürünlerin sulu çözeltisi sürekli fazı oluştururken, makro-moleküler yapıdaki pirolitik lignin süresiz fazı oluşturmaktadır. Bu emülsiyondaki kopmalar, karasızlıkları meydana getirmektedir[36,40].

Hızlı pirolizden elde edilen sıvı ürün yaklaşık % 25 oranında su içermesine rağmen ısı değeri 17 MJ/kg'dır. Odunun hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün özellikleri Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Biyo-yakıtın özellikleri ve modifikasyon yöntemleri [36]

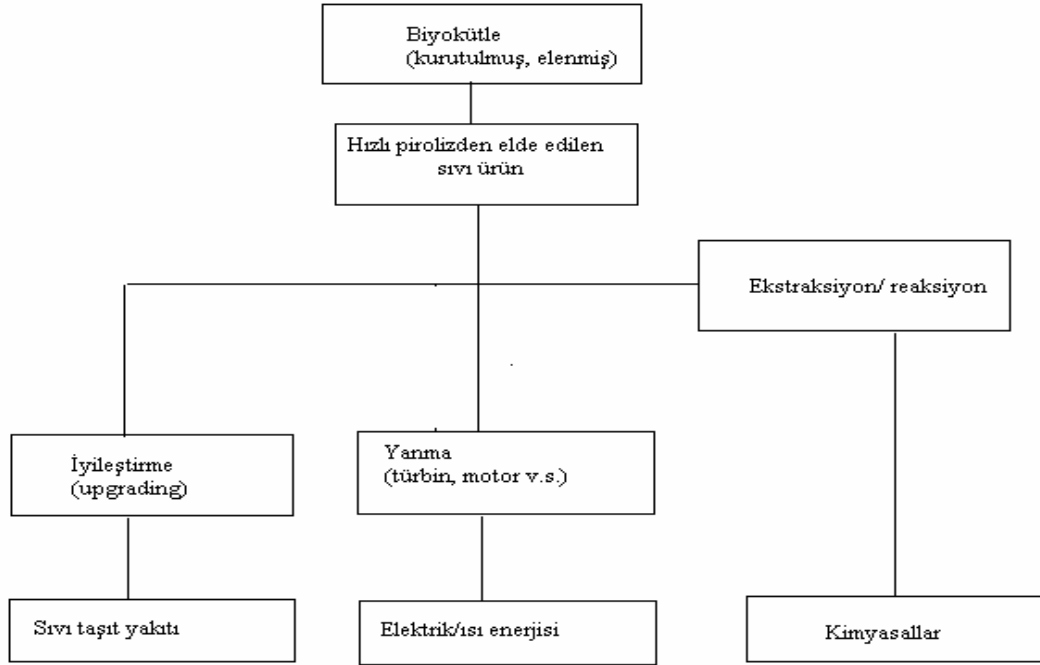
Karakteristik	Etki	Çözüm
Asılı Char	Sürtünme, cihazda tıkanma Yüksek CO emisyonu	Filtrasyon
Alkali Metalleri	Yanmadan sonra katıların birikmesi Türbinlerde hasar	Sıcak buhar filtrasyonu Hammadeden külün uzaklaştırılması
Düşük pH'lı Malzeme	Proses ekipmanlarında korozyon	Dikkatli seçim
Sıcaklık Hassasiyeti	Sıcak yüzeyde bozunma 400 °C'nin altında yüzeylerde tutunma	Soğutma Sıcak yüzeylerde 500 °C'nin üzerinde tutulması
Yüksek Vizkozite	Sızma, kopma	Su ve çözücü eklenmesi
Su İçeriği	Viskozite, ısıl değer, pH, yoğunluğa etki	Optimizasyon
Heterojenlik	Faz ayrılması	Düşük lignin içerikli hammadde

Çizelge 4.2. Odundan elde edilen biyo-yakıtın özellikleri [36]

Fiziksel Özellikler	Tipik Değerleri	Karakteristikler
Nem İçeriği	% 15-30	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sıvı yakıt ▪ Kazanlar (boiler), motorlar, türbinlerde kullanılabilir. ▪ % 25 su içeren bir biyo-yakıtın ısıl değeri fuel oil ya da dizelin ısıl değerinin % 40'ına eşittir. ▪ Hidrokarbon yakıtlarla karışamaz. ▪ Fosil yakıtlar kadar kararlı değildir ▪ Her bir uygulama için kalitesi belirlenmelidir.
pH	2,5	
Spesifik Gravite	1,2	
Elementel Analiz		
C	% 55-58	
H	% 5,5-7	
O	% 35-40	
N	% 0-0,2	
Kül	% 0-0,2	
ÜİD (Üst Isıl Değer)	16-19 MJ/kg	
Viskozite (40°C, %25 su)	40-100 cP	
Katı (char)	% 1	
Vakum Distilat Atığı	% 50 ve üzeri	

4.2. Piroliz Sıvı Ürününün Uygulama Alanları

Biyoyakıt, kazanlar (boiler), fırın, modifiye motor ve türbin gibi pek çok uygulamada elektrik ve ısı enerjisi üretimi için dizel ve benzin yerine kullanılabilir (Şekil 4.2). Aynı zamanda bu sıvıdan gıda tatlandırıcıları, reçineler, tarım kimyasalları, gübre gibi bir çok kimyasal madde özütlenir ya da türetilebilir. İyileştirilmiş (upgrading) piroliz sıvı ürününün yakıt olarak kullanımı günümüzde ekonomik olmayabilir. 400 saatlik işletme koşullarında, ikili (dual) bir motorda 250 kWe, gaz türbininde ise 2,5 MWe'lik enerji üretmektedir [36,40].

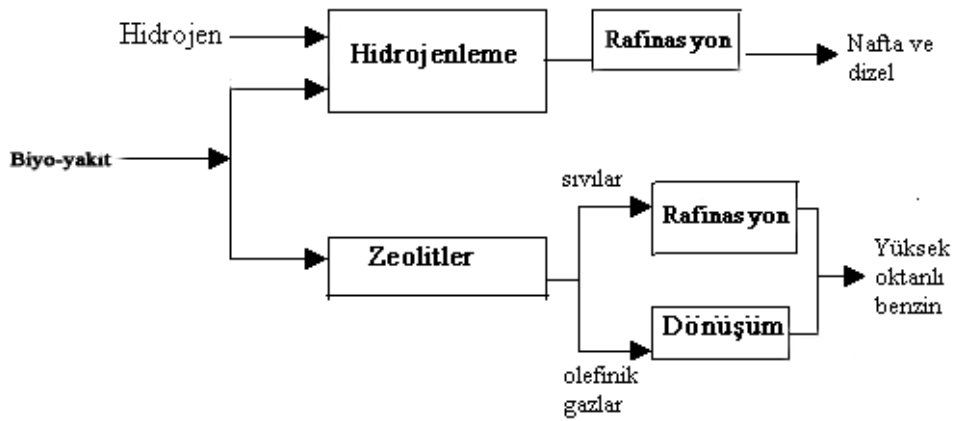


Şekil 4.2. Biyo-yakıtın kullanım alanları [36]

Asetik asit, hidrojen, levoglukosan, koruyucular (preservatives), gübre, yapıştırıcı, gıda tatlandırıcıları, hidroksiasetaldehit, reçineler ve şekerler elde edilebilecek kimyasallar arasında sayılmaktadır. Pek çok ülkede gıda tatlandırıcıları odundan elde edilmektedir. Üretilen kimyasalların fiyatlarının katma değerleri yakıt ve enerji üretiminden daha yüksek olması da bu işlemleri çekici hale getirmektedir. Bu durum, hem kimyasal hem de sıvı yakıt üretimi için biyo-rafineri kavramını gündeme getirmektedir [36].

4.3. İyileştirme (Upgrading)

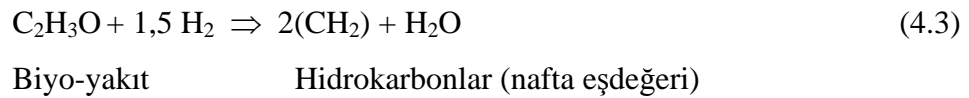
Piroliz sonucu elde edilen biyo-yakıt, ısıl değeri düşük, kararsız ve koroziftir. Bunun iyileştirilmesi (upgrading) için genelde iki yöntem önerilmektedir (Şekil 4.3.). Birinci yöntem yüksek basınçta hidrojen ve karbon monoksit ile tepkime veya hidrojen verici bir çözücü kullanarak katalitik hidrojenasyon işlemi yapmaktır. İkinci yöntem ise atmosferik koşullarda, zeolitler kullanılarak, elde edilen sıvı ürünün iyileştirilmesidir [9].



Şekil 4.3. Biyo-yakıtın iyileştirilmesi [30]

4.3.1. Hidrojenleme

Biyo-yakıt içerisindeki oksijenin suya dönüştürülerek ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Hidrojenle reaksiyon aşağıdaki gibi karakterize edilebilir:



Bu sistemlerde aşağıdaki özellikler gereklidir:

* Yüksek hidrojen basıncı (70-200 bar)

* İki kademeli süreç

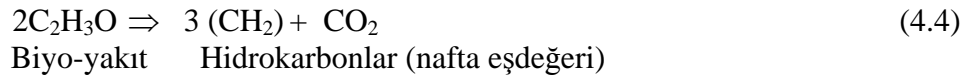
İki kademeli süreçte, başlangıç stabilizasyon reaktörü (250-275 °C sıcaklığında) ve bunun ardından 350-400 °C hidrojenleme ünitesi gereklidir.

Stabilizasyon ünitesi çok az hidrojen tüketir ve yüksek sıcaklıklardaki polimerizasyonu engeller. Bu basamak kullanılmadığında, katalizör yüzeyinde koklaşma ve piroliz sıvısında polimerizasyon meydana gelir [9].

Hidrojenleme, hidrojenasyon, de-oksijenasyon (oksijen giderme) ve reforming reaksiyonlarını içermektedir. Piroliz sıvısı karmaşık olduğundan, içerdiği organik grup değişik reaksiyon koşullarında farklı şekilde davranabileceğinden optimizasyonu gerekmektedir. Bu yüzden optimum proses parametreleri ve en iyi katalizör seçilmelidir. Bu proseslerde genelde Co/MoS gibi ve Ni, Co, Mo oksitleri ve sülfid formlarının alumina ve zeolit destekli katalizörler kullanılmakta ve elde edilen sıvı ürün % 2'den az oksijen içermektedir [9].

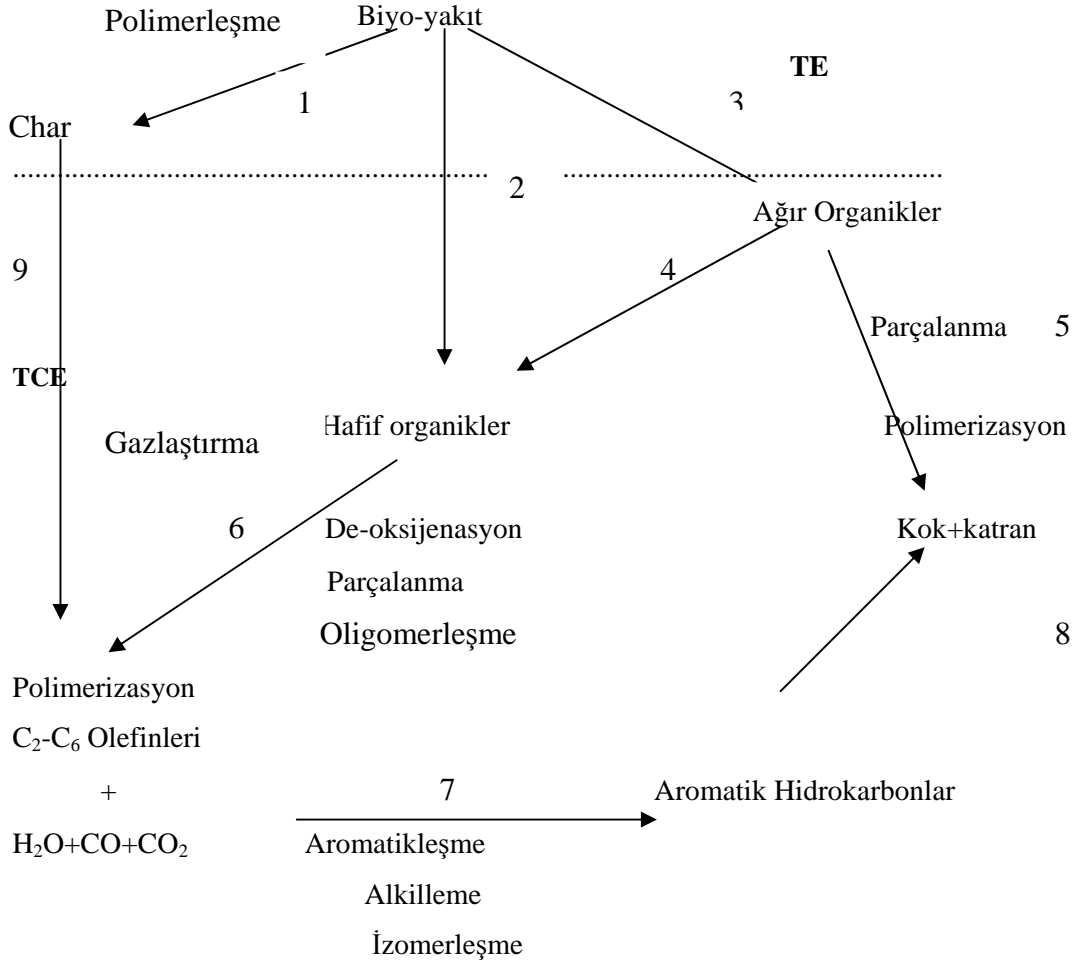
4.3.2. Zeolitler

Özellikle parçalama katalizörü olarak ZSM-5 kullanılmakta ve biyo-yakıt içerisindeki oksijenin bir kısmı su, diğer kısmı ise CO₂ olarak uzaklaştırılmaktadır. Çeşitli metallerin (Ni gibi) ilavesiyle daha fonksiyonel zeolitler modifiye edilmiştir [9,44].



Yukarıdaki denklemlerle gösterilen reaksiyon, atmosferik koşullarda, 350-600°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Burada meydana gelen parçalanma ve reforming mekanizması tamamiyle aydınlatılamamıştır. Ancak katalizörün yüzeyinde parçalanma ve ardından gözeneklerinde aromatik bileşiklerin sentezi olduğu tahmin edilmektedir. Zeolitlerin kullanımı düşük basınç ve yüksek olmayan sıcaklıklarda kullanıldığından hidrojenleme yöntemine göre daha avantajlıdır [9].

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan iyileştirme işleminde doğrudan doğruya düşük molekül ağırlıklı benzene eşdeğer hidrokarbonlar üretilebilmektedir. Bakshi ve Adjaye tarafından biyoyakıtın asidik zeolit katalizörü üzerindeki parçalanması için aşağıdaki mekanizma önerilmiş ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir [43].



TE: Termal etki TCE: Termo-katalitik etki

Şekil 4.4. Biyo-yakıtın asidik katalizör üzerinde parçalanması için önerilen mekanizma [43]

Biyoyakıt önce artan sıcaklığın etkisiyle ısı (termal), ardından katalizörün etkisiyle termokatalitik olarak parçalanmaktadır. Biyo-yakıtın bir kısmı sıcaklığın etkisiyle oksijenli gruplar içeren yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklere (3) dönüşmektedir. Daha sonra bu bileşikler, katalizörün etkisiyle hafif organiklere dönüşürken, bir kısmı da katalizör yüzeyinde birikmekte ve polimerize olarak katran ve koku oluşturmaktadır (5).

Hafif organikler pek çok reaksiyona girebilmekte (6), öncelikle bir kısmı oksijen giderimine (deoksijenasyona) ve parçalanmaya (cracking) uğramaktadır. Oksijen karbonoksitlere ve suya dönüşmekte, dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon ile çeşitli asitler, esterler, ketonlar, fenoller, alkoller ve

eterlerden oluşan hafif organikler meydana gelmektedir. Bilindiđi gibi bu oksijenli bileşikler HZSM-5 üzerinde çeşitli hidrokarbonlara dönüşmektedirler. Suyun giderimi oksijenin uzaklaştırılmasında en önemli yoldur. Parçalanma (cracking) reaksiyonları çeşitli düşük moleköl ağırlıklı karbon parçalarına ayrılmakta ve bunların oligomerleşmesi sonucunda C₂-C₆ olefin karışımını oluşturmaktadırlar. Bu karışım bir seri aromatikleşme reaksiyonları sonucu önce benzeni ardından da alkilleme ve izomerizasyon reaksiyonları ile çeşitli aromatik bileşikleri oluşturmaktadır (7) Bunlardan bir kısmı zeolit katalizörünün gözeneklerinde polimerize olarak koku meydana getirmektedir (8) [43].

Oluşan charın bir kısmı gazlaşarak, olefinik gazlara ve karbon oksitlere dönüşmektedir (9) [43].

5. BİYOKÜTLE KAYNAĞI: PİRİNA

Pirina, zeytinyağı üretiminden arta kalan zeytin çekirdeği ve posasından oluşan bir katı atıktır. Zeytinyağı üretim teknolojisine göre %2-12 arasında yağ içeren ve “ham pirina” olarak adlandırılan bu madde, pirina fabrikalarında çözücü ekstraksiyonu ile yağı alındıktan sonra “yağsız pirina” olarak adlandırılmaktadır. Pirina üretimi zeytinyağı üretim sürecinin devamı niteliğinde olduğundan üretilen pirina miktarı ve niteliği, zeytin ve zeytinyağı rekoltesi ile zeytinyağı üretim sürecinin rekoltesine bağlıdır [44].

Üretimi çok eski çağlardan beri yapılmakta olan zeytin, tüketiminin gerek salamuralık ve gerekse yağlık olması nedeniyle çok rağbet görmüş olan bir meyve türüdür. Özellikle Akdeniz ülkeleri tarafından üretimi yapılmaktadır [45].

Latince adı “Olea Europea L.” olan zeytin, Akdeniz kırlarının karakteristik bitkisidir. Gerçek ana vatanı bilinmemekle beraber, İran-Suriye sınırına yakın “Fertile Half Moon” olarak adlandırılan yöreden diğer bölgelere yayıldığı tahmin edilmektedir. Zeytinin Asya, Afrika, Avrupa ve Amerika kıtalarına yayılmasında; Fenikeliler, Eski Yunanlılar, Romalılar, Araplar ve İspanyollar önemli rol oynamıştır [45].

Zeytin, Akdeniz’in kuzey ve güney 30-45° enlemleri arasında ve bunun yanı sıra Akdeniz’i çevreleyen ülkelerin dışında Güney Amerika, Kaliforniya, Avustralya, Çin ve Japonya’da da yetiştirilebilmektedir [45].

Zeytinden yüzyıllar boyu yağ üretmek amacıyla yararlanılmıştır. Zeytinyağından ise sadece yemeklik değil, endüstride sabun yapımında ve eczacılıkta da faydalanılmaktadır. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspe “pirina” ise kimyasal yolla pirina yağı denilen bir yağın üretiminde kullanılmaktadır. Arta kalan posa ise yakacak olarak ve yaktıktan sonra elde edilen kül de zeytinliklere gübre olarak dökülmektedir [46].

Günümüzde dünyanın yaklaşık 8,5 milyon hektarlık alanı kapsayan bir bölgesinde zeytin ağaçları yetiştirilmektedir. Ağaç sayısının en fazla olduğu ülke İspanya’dır. Bu ülkede 2.098.370 Ha alanda toplam 218 milyon zeytin ağacı bulurken toplam zeytin ağaçlarının da %24,3’üne sahip olmaktadır [47].

Dünyada 37 ülkede ekonomik anlamda zeytin üretimi yapılmaktadır. Dünya zeytin üretim alanlarının (9,8 milyon hektar) %95'inin Akdeniz bölgesinde yer aldığı görülmektedir. Yaklaşık 13 milyon ton olan dünya dane zeytin üretiminin %86'sı, altı tipik Akdeniz ülkesinde yoğunlaşmıştır. Sırasıyla, üretiminin %26'sı İspanya, %23'ü İtalya, %15'i Yunanistan, %9'u Türkiye, %8'i Tunus ve %5'i Fas tarafından sağlanmaktadır. Görüldüğü gibi Türkiye, ortalama bir milyon tonu aşan dane zeytin üretimi ile dünyada üretici ülkeler arasında dördüncü sırada yer almaktadır [48].

Ülkemiz, yıllık ortalama 267.720 ton pirina ile oldukça büyük bir hammadde kapasitesine sahiptir. Pirinanın yakılması düşük kükürt (% 0,05-0,1) ve kül (% 2-3) içerikli olmasından dolayı, çevre kirliliği açısından avantajlıdır. Yalnız nem oranının yüksek olması (ham pirinada yaklaşık %45, işlenmiş pirinada yaklaşık %25) yanma verimini düşürmektedir [49].

5.1. Pirinanın Üretimi

Yağ üretimi için ayrılan zeytinler, zeytinyağı üretim tesislerinde yıkama, kırma ve homojenleştirme işlemlerine tabi tutulduktan sonra, genel olarak iki farklı yöntemle yağı alınmaktadır. Mekanik preslemeye dayanan birinci yöntemde parçalayıcıdan geçirilen zeytinler prese gönderilerek yağlı karasu ve pirina olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Yağlı karasu dinlendirme tanklarına gönderilerek, burada yağın ve kara suyun ayrışması sağlanmaktadır. Sürekli (kontinü) sistemler olarak adlandırılan ikinci yöntemde ise, santrifüjleme temeline dayanan, preslemeye ihtiyaç duyulmaksızın zeytin hamurundan yağ elde edilen modern bir sistemdir. Bu sistemlerde su ceketli yoğurma makinesinden geçen ince hamur santrifüje edilerek doğrudan doğruya yağ ve sulu posaya (pirina) ayrılmaktadır. İki fazlı sistem olarak adlandırılan bu sistemlerde elde edilen pirinalar, presleme yöntemine göre daha az yağ fakat daha çok nem içermektedirler. Hidrolik pres, kuru pres ve santrifüj yöntemleri ile elde edilen pirina örneklerinin nem ve yağ içerikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir [44].

Çizelge 5.1. Pirina örneklerinin nem ve yağ içerikleri [44]

Yağ Alma Yöntemi	Nem (%)	Yağ (%)
Hidrolik Pres	25-40	8,0-12,0
Süper Pres	20-30	4,5-8,0
Santrifüjleme	38-60	1,8-6,0

Pirinanın içerisindeki yağın alınması bir ekstraksiyon işlemi olup işlem genellikle hekzan çözücüsü kullanılarak yapılmaktadır. Önce kırıcılardan geçirilip, bir fırında kurutulduktan sonra çözücüyle özütlenerek içerisindeki yağ tümüyle alınır, buna “pirina yağı” denilmektedir. Kuru ve yağsız pirina ise furfurol üretimi, hayvan yemlerinde katkı malzemesi ve enerji elde etmek için yakıt olarak kullanılmaktadır [44].

5.2. Pirinanın Kullanım Alanları

Pirinanın akışkan yatakta yakılmasında, bitümlü şist karıştırılarak yakılmasında, hayvan yemi üretiminde ve bazı kimyasal maddelerin eldesinde kullanımı ile ilgili araştırmalar bulunmaktadır. Pirinanın akışkan yatakta yakılmasında, besleme oranı, akışkanlaşma hızı, parçacık büyüklüğü, yatak sıcaklığı gibi parametrelerin yanma verimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçta yanma veriminin %86-95 arasında olduğu belirlenmiştir [11, 50].

Pirina ve bitümlü şist maddeleri 2,3 mm'nin altında olacak şekilde öğütülüp çeşitli oranlarda karıştırılmış ve kalorifik değerleri test edilmiştir. Sonuçta pirinanın yenilenebilir önemli bir enerji kaynağı olduğu, fakat bitümlü şist-pirina karışımlarının doğrudan yakılmasının uygun olmayacağı görüşüne varılmıştır [51].

Özet olarak, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edebileceğimiz pirina, enerji dar boğazında olan ülkemizdeki üretim kapasitesi düşünüldüğünde, daha iyi araştırılması gereken bir hammadde olarak dikkati çekmektedir. Zaten bu sebepten ötürü, değişik yöntemler kullanılarak, pirinadan yakıt ve enerji elde edilmesine yönelik yapılan araştırmalar, son yıllarda hız kazanmıştır.

6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; infrared spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, gaz kromatografisi, gaz kromatografisi–kütle spektroskopisi, sütun kromatografisi ve elementel analizdir.

6.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Kırmızı ötesi ışımalarının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez ve elektronik uyarma da yapamaz. Bu bölgedeki soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyararak, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir [52].

Infrared spektrometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar absorbe edilir, diğer frekanslar ise absorbe edilmeksizin sistemi terk ederler. Eğer absorpsiyon veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir “*Infrared spektrumu*” elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır [52].

Kırmızı ötesi ışıması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. Dalga boyu 0,8–500 μm (dalga sayısı 12500–20 cm^{-1}) olan ışımalarıdır. 0,8–2,5 μm (12500–4000 cm^{-1}) bölgesine kırmızı ötesi ve 2,5–25 μm (4000–400 cm^{-1}) bölgesine kırmızı ötesi ve 25–500 μm (400–20 cm^{-1}) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımalarının sınırı 2,5–15 μm (4000–666 cm^{-1}) olarak verilmektedir [50]. Çizelge 6.1’ de bazı titreşimler için gözlenen ve şiddeti oldukça yüksek olan bazı bantların dalga sayısı aralıkları verilmiştir.

Kırmızı ötesi spektrumları iki türlü bilgi verir: (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. (ii) iki organik bileşiğin aynı olup, olmadığı anlaşılır [52].

Çizelge 6.1. Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları [52]

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Yorumu
3600-3400	O-H gerilme	Alkol, asit ve fenol
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik halka
2980-2930	ν_{as} alifatik C-H gerilme	Alifatik CH ₃ ve CH ₂
2870-2850	ν_s alifatik C-H gerilme	Alifatik CH ₃ ve CH ₂
1770-1700	C=O gerilme	Aldehit, keton, ester ve eter
1625-1590	C=C gerilme	Olefinik
1600,1580, 1500,1450	C=C gerilme	Aromatik
1465,1450 ve 1380	Alifatik C-H eğilme	Alifatik CH ₃ ve CH ₂
1350-1260	O-H eğilme	Birincil ve ikincil alkoller
1275-1070	ν_{as} C-O-C gerilme	Olefinik ve aromatik viniller
1150-1070	ν_s C-O-C gerilme	Alifatik eterler

6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) spektroskopisi, moleküldeki atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. NMR spektrumları bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımının radyo dalgaları (radyo frekansı, kısaca rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom ve hem de kütle numaraları çift olanlar hariç (yani spin kuantum sayısı sıfırdan farklı) tüm atom çekirdekleri küçük bir mıknatıs gibi davranırlar. Yani magnetik momentleri vardır. Manyetik alan yokluğunda çekirdekler yani manyetik momentleri her tarafa yönelirler. Güçlü bir manyetik alanda ise, çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönelirler ve bu yönelmeler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin sayısı yüksek enerji seviyesinde bulunanlardan daha fazladır. Düşük enerji düzeyine gelen durumda rf ışması soğurulursa, çekirdeklerden bir kısmı yüksek enerji seviyesine geçer ve yüksek enerjili durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler. Bu olaylar sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma olarak bilinir. Soğurulan rf ışımının frekansı uygulanan

manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta dinamik denge kurulur ve buna çekirdeğin manyetik rezonansı denir. Karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal olarak kısaca NMR piki kaydedilir [52].

¹H-NMR piki dört tür bilgi verir. (i) piklerin sayısı: molekülde değişik türdeki çekirdekleri belirtir. (ii) piklerin yerleri: çekirdeğin türünü ve kimyasal çevresini gösterir. (iii) piklerin bağlı alanları: her tür çekirdeğin bağlı sayısını belirtir. (iv) piklerin yarıma durumu: hangi çekirdeklerin birbirinden etkilendiğini gösterir. Çizelge 6.2’ de bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri gösterilmiştir [52].

Çizelge 6.2. Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri [53]

Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma δ
Siklopropan	0,2
Primer Hidrokarbonlar R-CH ₃	0,9
Sekonder Hidrokarbonlar R ₂ CH ₂	1,3
Tersiyer Hidrokarbonlar R ₃ CH	1,5-1,6
Alkoller R-OH	1,0-5,5
Karbonil Bileşikleri -CO-CH-	2,0-2,7
Asetilenik Proton -C≡CH-	2,0-3,0
Benzilik Ar-CH-	2,2-3,0
Alkoller -CH-OH	3,4-4,0
Eterler RO-CH	3,3-4,0
Esterler RCOOCH-	3,7-4,1
Olefinler -C=CH	4,5-6,5
Aromatlar Ar-H	6,0-8,5
Asitler R-COOH	10,0-14,0

6.3. Gaz Kromatografisi (GC)

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması için kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adı gaz kromatografisidir. Bu yöntemde hareketli faz; helyum, azot veya argon gibi bir taşıyıcı gazdır. Kolon içinde kalan sabit faz silika, alümina veya karbon gibi katı bir madde ise yöntemde gaz-katı kromatografisi denir [54].

Analiz edilecek karışım genelde sisteme 1µl olarak enjekte edilir, orada hemen buharlaşır ve sürükleyici gaz (He) ile sütuna girer. Karışımdaki bileşenlerin polariteleri aynı fakat uçuculukları farklı ise, daha çok uçucu olan hareketli fazda daha uzun süre kalır, az uçucu olan bileşenlerden daha önce sürüklenir ve dedektörde elektrik sinyali olarak kaydedilerek zamanın fonksiyonu olarak tanımlanırlar. Ayırmanın sonucu, yazıcıdan kromatogram olarak alınır ve her pik tek bir bileşiği gösterir. Piroliz ürünlerinin yapı aydınlatılmasında kullanılan en uygun dedektör FID'dir [54].

6.4. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC – MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografıdan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur.

GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksektir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir [52].

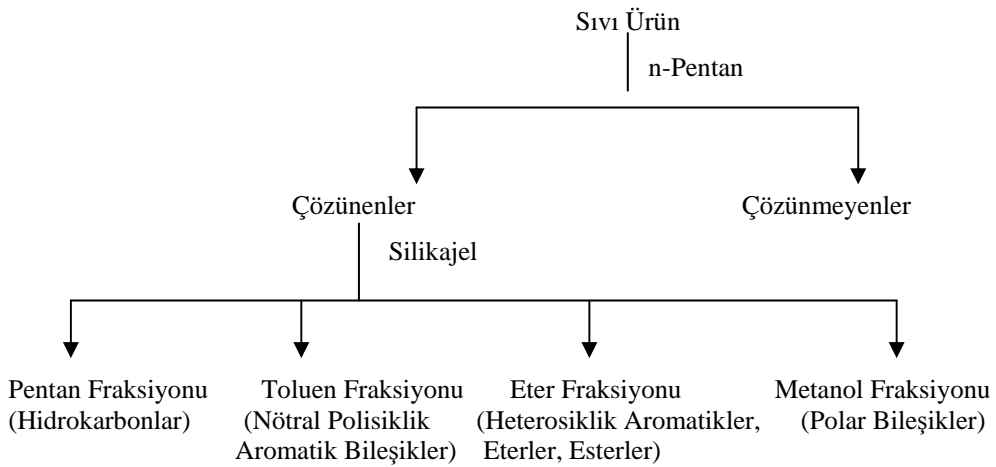
Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi, kromatograf ve spektrometre arasındaki ara yüzey bir jet ayırıcı olarak tanımlanır. Böylece kromatografıdan çıkan fazla miktarda taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve elektron çarpması tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. Kapiler kolonlu bir gaz kromatograf ve yüksek basıncın uygulandığı kimyasal iyonlaştırma tekniği kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. GC-MS de kütle spektrometresi dedektör olarak da kullanılabilir. Spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografıta kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgilerin en iyisi, bilgisayar kontrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilir [52].

6.5. Sütun Kromatografisi

Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika (Si_2O) ve alumina (Al_2O_3) dır. Bu yöntem ile ayırma, karışımdaki bileşenlerin polaritelerine göre olur. Adsorbanın yüzeyindeki moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban ve adsorbe olan moleküllerin karşılıklı etkileşimi ile ilgilidir. Bu karşılıklı zayıf etkileşimler; dispersiyon, dipol-dipol, hidrojen bağları ve zayıf kovalent bağlar şeklinde olmaktadır [55,56].

Adsorpsiyonun kuvveti, yapıdaki fonksiyonel gruplara ve adsorbanın doğasına; adsorpsiyon dengesi ise, kullanılan çözücünün polaritesine bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri her molekül için farklıdır. Örneğin, alkil gruplarında, adsorban yüzeyinde sadece dispersiyon kuvvetleri olduğundan, bu gruplar oldukça zayıf adsorbe olurlar. Fakat alkollerde, dipol-dipol ve hidrojen bağlarının karşılıklı etkileşimlerinden dolayı, bunlar yüzeye daha kuvvetli çekilirler. Polar adsorbanlar (silika, alumina) polar çözücülerini tercih ederler ve kromatografik ayırım artan polariteye göre olur. Bazı organik bileşiklerin ayırımı aşağıdaki sıraya göre olmaktadır [55,56]. Doymuş hidrokarbonlar < alkil halejenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehitler < alkoller, aminler.

Bartle ve arkadaşları tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 6.1’de görülmektedir [55].



Şekil 6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması [55]

Bu yöntemde, sıvı ürün öncelikle n-pentanda çözünen ve çözünmeyen şeklinde, daha sonra da n-pentanda çözünenler, silikajel sütunda alt fraksiyonlara ayrılırlar. Alt fraksiyonlara ayırma işleminde, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler kullanılır.

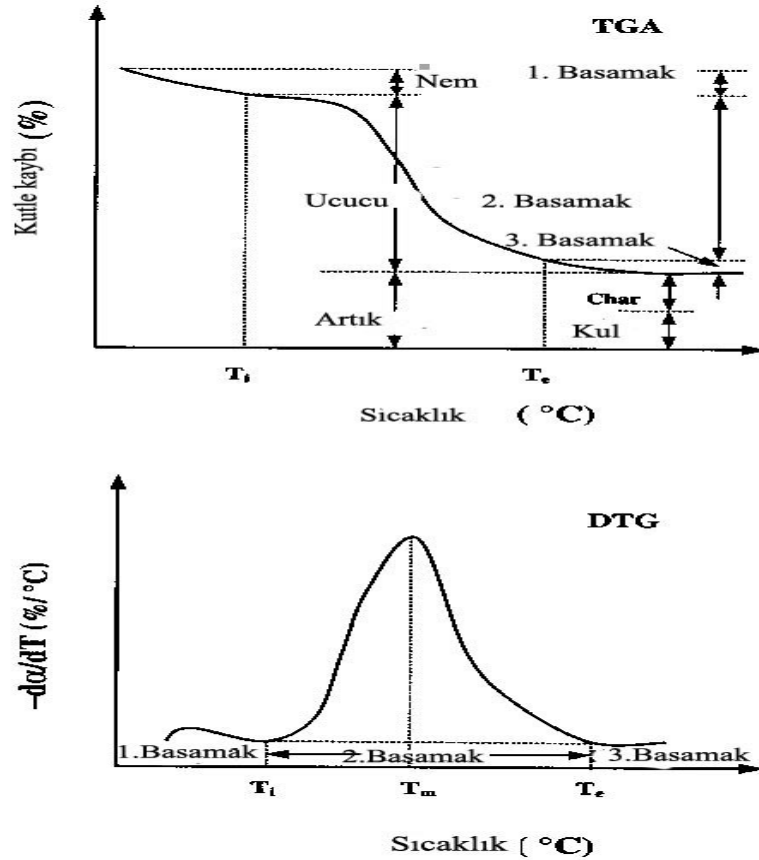
6.6. Termal (Isıl) Analiz

Termogravimetrik yöntemde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür ve sıcaklık-kütle değişim eğrilerine termogram denir. Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal (ısı) eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir [54].

TGA karbon içeren maddelerin ısıl davranışlarının belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Materyallerin ısıl davranışı örneğin ağırlık kaybının zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesiyle tahmin edilir. TGA değişik atmosferlerde termokimyasal dönüşümler esnasında yarı kantitatif olarak ısıl bozunma süreçlerinin anlaşılmasını sağlar. Biyokütlenin ısıl davranışına kimyasal bileşim, ısıtma hızı, atmosfer, sıcaklık ve inorganik madde etkilidir. Biyokütle için uçucuların uzaklaşması (devolatilizasyon) ve kinetik parametrelerin bulunması amacıyla da kullanılmaktadır [57].

Shafizadeh, DeGroot ve Antal lignoselülozik materyallerin üç önemli bileşeni olan hemiselüloz, selüloz ve ligninin termokimyasal olarak bozdukları sıcaklık aralıklarını belirlemiştir. Hemiselülozun 220-320 °C, selülozun 250-360 °C ve ligninin ise 180-500°C aralığında kademeli olarak bozduklarını ortaya koymuşlardır. Bozunma aktif ve pasif olmak üzere iki kademe gerçekleşmektedir. Aktif bölgede ilk bozunma basamağında hemiselüloz, aktif bölgenin ikinci basamağında selüloz bozunmaktadır. Selüloz ve hemiselülozun bozunması aktif bölgede uçucu bileşenlerin açığa çıkmasından kaynaklanırken, pasif bölgede ligninin bozunması charın oluşmasına neden olmaktadır. Selüloz miktarının yükselmesinin devolatilizasyon derecesini, yani açığa çıkan uçucuları arttırmakta olduğunu ileri sürmüşlerdir. Selülozun bozunması, CO, CO₂,

levoglukosan, hidrojen, char, aldehit, keton ve organik asitler oluştururken, ligninin bozunması fenoller, aromatik karışımlar, su, asetik asit, aseton, CO, metan ve etanı oluşturmaktadır. Hemiselülozun bozunması ise selülozla kıyaslandığında, daha fazla miktarda gaz, daha az katran ve levoglukosan içermeyen aynı kimyasallarla birlikte asetik asit, 2-furaldehit ve formaldehit meydana getirmektedir. Lignin bozunması sonucu oluşan, piroliz katranı genelde süstitüye fenollerini içeren aromatik bileşiklerden oluşmaktadır. Bunlara ilaveten su, metanol, asetik asit, aseton ve CO, CH₄ ve C₂H₆ içeren gaz karışımı oluşmaktadır [58].



Şekil 6.2. TGA ve DTG eğrileri [59]

Peng ve arkadaşları mikroalglerin ısıl bozunmalarını incelemiş, TGA ve DTG eğrilerine bakarak ısıl bozunmalarının üç basamakta gerçekleştiğini bulmuşlardır. Birinci basamak (T_1), birincil devolatilizasyon, ikinci basamak T_e , T_1 'den ana devolatilizasyonun sonu; üçüncü basamak ise T_e 'den 800°C'ye kadar

olan aralıktır. Şekil 6.2'ye bakıldığında kütle azalmasının birinci basamakta olduğu gözlenmektedir. Bu dehidrasyon yani suyun ortamdan uzaklaştırılmasıdır. İkinci basamak ana pirolizin olduğu basamaktır (devolatilizasyon). Bu basamakta tüm uçucular uzaklaşmaktadır. Bu basamak yüksek hızda meydana gelmekte ve piroliz ürünlerini oluşturmaktadır. Üçüncü basamak ise, katı artığın içerdiği karbonlu maddelerin sürekli bir şekilde düşük hızda bozunduğu ve katı artığın kütle kaybının asimptotik bir değere ulaştığı basamaktır [59].

Şekil 6.2'ye bakıldığında görülen termogramlar hammaddenin hem ısıl davranışının anlaşılması hem de kısa analizinde kullanılmaktadır. Kısa analiz genelde kok ve kömürün içinde bulunan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbonun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu genelde ASTM koşullarında fırınlarda yürütülen, uzun zaman alıcı ve belirli miktarda örnek madde gerektiren analizlerdir. Pek çok araştırmacı mikro reaktörlerde miligram cinsinden madde ürettikleri için bu koşullarda kısa analiz yapmaları mümkün olmamaktadır. Termogravimetri geliştirilen yöntemlerle bu soruna alternatif çözüm olabilecektir [57,59].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, pirinanın hızlı pirolizi ve iki kademeli reaktörde elde edilen piroliz buharlarının iyileştirilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle örneğe ön analiz (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve ardından holoselüloz, hemiselüloz, lignin, yağ, protein ve ekstraktif analizleri yapılarak hammaddenin özellikleri belirlenmiş ve ayrıca hammaddenin termogravimetrik analizi ile pirolitik davranışı incelenmiştir. Daha sonra hızlı piroliz deneyleri, hammaddenin hem doğrudan hem de bir Cr-Ni sepet aracılığıyla reaktöre yerleştirilmesiyle yapılmıştır. Reaksiyon süresi, piroliz sıcaklığı, azot akış hızı, ısıtma hızı, parçacık boyutu gibi önemli piroliz parametrelerinin ürün dağılımına ve piroliz sıcaklığının ürünlerin içeriğine olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca her sıcaklıkta gaz ürün bileşimi ve katı ürün kısa analizi yapılmıştır. Elde edilen piroliz sıvısının iyileştirilmesi için iki kademeli reaktör kullanılmış, birinci kademedede optimum koşullarda elde edilen piroliz buharları ikinci kademedede katalizör yatağından geçirilmiştir. Katalizör cinsinin, miktarının ve katalizör yatak sıcaklığının ürün verim ve bileşimlerine olan etkisi araştırılmış, kullanılan katalizörlerin seçicilikleri belirlenmiştir.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR, ¹H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizi yapılarak ve ısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen sıvı ürünler, sütun kromatografisi ile alt fraksiyonlara ayrılarak verimleri hesaplanmış, FT-IR, ¹H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek, molar gösterimleri saptanmıştır. n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS spektrumları da alınmıştır.

7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Zeytin ağacı meyvelerinden (zeytin), yağ üretimi sonucu geriye kalan küspeye pirina denilmektedir. Zeytin üretiminde dünyada dördüncü sırada olan ülkemizde pirinanın üretim kapasitesi yıllara bağlı olmakla birlikte oldukça yüksektir. Bugün İspanya dünyanın en büyük zeytin üreticisidir ve pirina ile işleyen santralleri bulunmaktadır [60]. Bu nedenlerden dolayı çalışmamızda

biyokütle örneği olarak pirina (zeytin pres küspesi) seçilmiştir. Laboratuarda kuru ve gölgede kurutulmaya bırakılan hammadde, öğütülerek saklanmıştır.

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, “Retsh–Vibra SK-1 type” değirmende öğütüldükten sonra, Retsh–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulmuş, örnek ve kutu tartılarak, yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [61].

$$\text{Yığın yoğunluğu} = [(g_2 - g_1) / V] \quad (7.1)$$

Burada;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

7.1.3. Nem miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş saat camına, hazırlanan örneklerden % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınmış ve 103±2 °C a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutularak tartılmış, bu işleme iki tartım arasındaki fark % 0,6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [62].

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_2] \times 100 \quad (7.2)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.4. Kül miktar tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş ve üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze+kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında tutulmuş ve örneğin alev almasını önlemek için yavaş olarak ısıtma işlemi yapılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmış, bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [63].

$$\text{Kül (\%)} = (g_1/g_2) \times 100 \quad (7.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C deki fırına konulmuş ve örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [64].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] - M \times 100 \quad (7.4)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

7.1.6. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmış ve bu örnek kaynatma kabında 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanmış ve etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınmış ve 103±2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra 550±15 °C'de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [65].

$$\text{Holoselüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_0] \times 100 \quad (7.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

7.1.7. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 10 g tartılarak, kartuşun içine konulmuştur. Kartuş ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiş ve balona yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü konularak, dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımı alınmış ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [66].

$$\text{Yağ miktarı} = (m_1 \times 100) / m_0 \quad (7.6)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

7.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş G_0 gram biyokütle örneği, hacimce 2:1 oranında benzen:etanol karışımıyla sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartılmış (G_1 ,g) ve ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [67].

$$W_1 \text{ (ağ. \%)} = \frac{G_0 - G_1}{G_0} * \% 100 \quad (7.7)$$

7.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen G_1 gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) ilave edilmiş ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat ısıtılmıştır. İçerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmış ve örnek açık havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas teraziyle tartılmış (G_2 ,g) hemiselüloz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [67].

$$W_2 \text{ (ağ. \%)} = \frac{G_1 - G_2}{G_0} * \% 100 \quad (7.8)$$

7.1.10. Lignin miktar tayini

Nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten 1 gram alınarak, ağırlığı sabit tartıma getirilmiş bir behere konulmuş ve hassas terazide tartılmıştır (G_3 ,g). Örnek içerisine % 72'lik 30 mL H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek 8-15 °C'de 24 saat

bekletilmiştir. Daha sonra 500 mL'lik bir balona konularak üzerine 300 mL saf su ilave edilmiş ve bir geri soğutucu altında bir saat boyunca bir ısıtıcıda kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra süzölmüş ve saf su ile sülfat iyonu kalmayınca kadar yıkanmıştır. Önce açık havada sonra da sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartılarak ($G_{4,g}$) lignin miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [67].

$$W_3 \text{ (ağ. \%)} = \frac{G_4(1 - W_1)}{G_3} * \%100 \quad (7.9)$$

7.1.11. Protein miktar tayini

Örnek 0,1-1 gram arasında hassas terazide tartılmış ve yakma tüpüne yerleştirilmiştir. Üzerine bir spatül CuSO_4 , 10mL H_2SO_4 ve 1-2 damla H_2O_2 ilave edilmiş, 410 °C'de 2 saat boyunca yakılmıştır. Yakma işlemi bittikten sonra soğuması için beklenmiş ve hızlı distilasyon işlemine geçilmiştir Bir beher içerisine 20 mL indikatörleri (brom kresol ve metil kırmızısı) içeren borik asit (% 1-4) çözeltisi konularak cihaza 100 mL distile su ve 50 mL NaOH beslenmiştir. Beherde toplanan amonyum 0,1 N HCl ile titre edilmiş ve protein miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [68].

$$\% \text{ Protein} = \frac{(V_s N_s - V_b N_s)}{G_0} * 1400 * F_b \quad (7.10)$$

Burada;

V_s : Titre edilen asitin hacmi (mL)

N_s : Titre edilen asitin normalitesi

V_b : Kör numune için gerekli asit miktarı (mL)

F_b : Protein faktörü (6,25)

G_0 = Örnek ağırlığı (g)

7.1.12. Hammaddenin termogravimetrik analizi

Hammaddenin termogravimetrik analizi Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz ile hammaddenin içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlenmiştir.

7.1.13. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

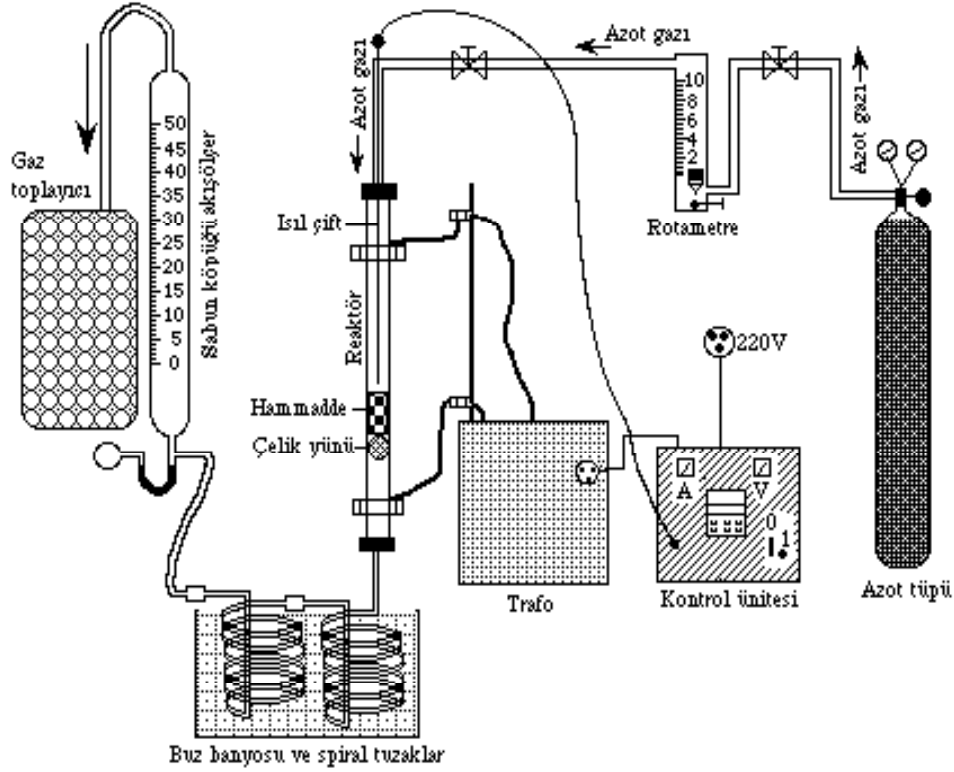
7.2. Piroliz Deneyleri

Şekil 7.1'de görüldüğü gibi hammaddenin hızlı pirolizinde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda 316 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtılmalı bir borusal reaktör kullanılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borusal reaktörün ortasında bulunan K tipinde (2,5 mm dış çapında) ısı-çift ile (thermocouple) yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtılmalı reaktörün uçları 3,5 kVa enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme (oransal, diferansiyel, oransal-diferansiyel) yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilebilmektedir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden hemen önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır.

Hızlı pirolizde kullanılan hammadde değirmende öğütülmüş ve ortalama parçacık boyutunda (1,26 mm) olan örnekten 10 gram tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılarak deney gerçekleştirilmiştir.

Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı rotametre ile ayarlanmıştır. Kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için 5,

10 ve 15 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deney son verilmiştir.



Şekil 7.1. Hızlı piroliz deney düzeneği

Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı di klorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım Na_2SO_4 'dan geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcıda sıvı ürün diklorometan ayrılmış ve miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

DeneySEL çalışmaların ilk basamağında $300\text{ }^\circ\text{C/dak}$ sabit ısıtma hızında, $100\text{ cm}^3/\text{dak}$ azot akış hızında, dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 500, 550 ve $700\text{ }^\circ\text{C}$) ortalama parçacık boyutundaki pirinanın hızlı pirolizi her bir sıcaklık için üç farklı reaksiyon süresinde (5,10,15 dakika) yapılarak, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın dönüşüm ve ürün dağılımına olan etkisi araştırılmıştır. Optimum

reaksiyon süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. Her deneyin sonucu kuru külsüz bazda ve en az üç deney sonucunun ortalaması olarak verilmiştir.

Elde edilen deneysel sonuçların daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında yeterince yüksek olmadığı görülmüştür. Bu nedenle deneylerin ikinci aşamasında bir sepet kullanılarak duvar ile hammadde arasındaki yüzey teması artırılmış ve sistemdeki kütle ve ısı transferi iyileştirilmiştir. Deneysel çalışmaların bu aşamasında, hammadde reaktörün içine yerleştirilen Cr-Ni sepetin (Şekil 7.2) dış yüzeyi ile reaktör duvarının iç cidarının arasına yerleştirilmiştir. Piroliz deney düzeneği Şekil 7.3'de gösterilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantıları yapılmıştır. Deneylerde örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı bir rotametre ile ayarlanmıştır. Denetleme panelinden istenilen piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı ayarlanarak, sıcaklık ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Hammaddenin 300 °C/dak sabit ısıtma hızında, 100 cm³/dak azot akış hızında, 400, 500, 550 ve 700 °C'de dört farklı piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde pirolizi yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine piroliz sıcaklığı 500 °C olduğunda ulaşılmıştır.

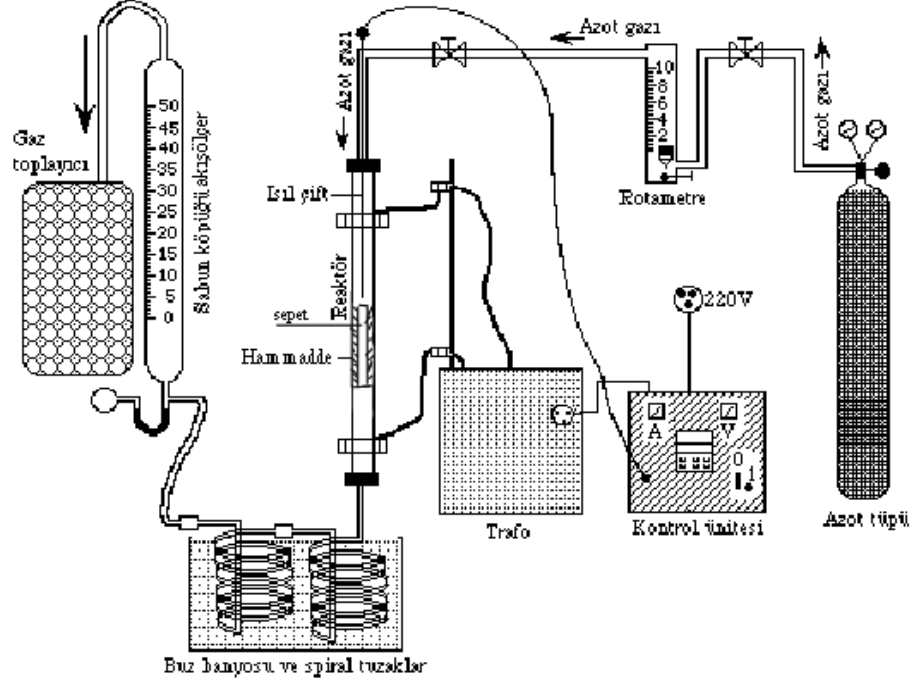


Şekil 7.2. Cr-Ni sepet

Hızlı piroliz çalışmalarımızın üçüncü aşamasında, sürükleyici gaz akış hızının etkisini görmek amacıyla, 300 °C/dak sabit ısıtma hızında, 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde ve 50, 100, 200, 400, 800 cm³/dak azot akış hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 400 cm³/dak azot akış hızında ulaşılmıştır.

Deneylerin dördüncü aşamasında, ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Piroliz deneyleri, 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400

cm³/dak azot akış hızında ve 5, 100, 300, 500, 700, 1000 °C/dak ısıtma hızlarında yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine 500 °C/dak ısıtma hızında ulaşılmıştır.



Şekil 7.3. Hızlı piroliz deney düzeneği

Piroliz deneylerinin son aşamasında parçacık boyutunun etkisi incelenmiştir. 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış hızında ve 500 °C/dak ısıtma hızında dört farklı parçacık boyutunda ($D_p > 1,8$; $1,8 > D_p > 0,485$; $0,485 > D_p > 0,425$; $D_p < 0,425$ mm) yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine $0,485 > D_p > 0,425$ parçacık boyutu aralığında ulaşılmıştır.

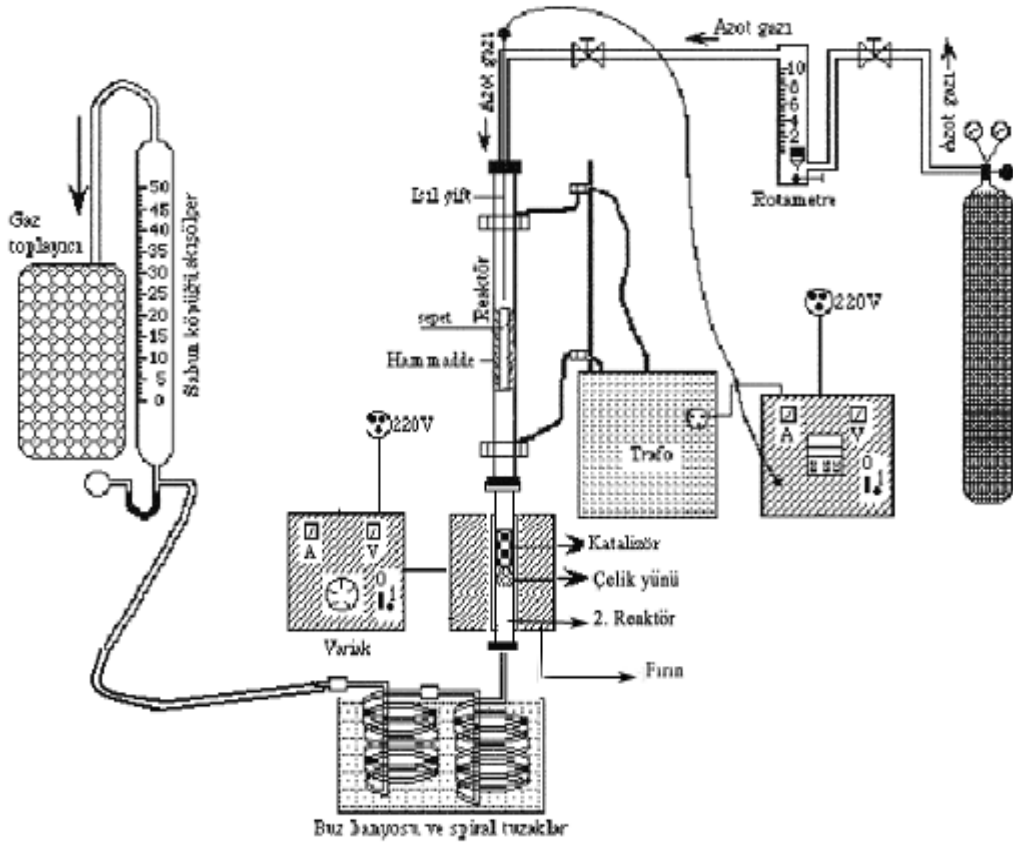
7.3. İyileştirme (Upgrading) Deneyleri

İyileştirme işlemi birbirine seri bağlı iki reaktörde gerçekleştirilmiştir. Birinci kademede hammaddenin ısıl (termal) bozunması sağlanmış; ikinci kademede, oluşan piroliz buharları katalizör yatağından geçirilerek iyileştirilmesi sağlanmıştır. Birinci kademe 2,5 cm iç çapında, 90 cm uzunluğunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtmalı bir borsal reaktörden; ikinci

kademe ise 20 cm uzunluğunda 2,5 cm iç çapında paslanmaz çelik bir reaktör ve onu dıştan saran bir fırından oluşmaktadır (Şekil 7.4). Katalitik parçalama için kullanılan katalizör aktive edildikten sonra, ikinci reaktöre yerleştirilmiştir. Düzeneginin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar sağlandıktan sonra deneyler gerçekleştirilmiştir.

İyileştirme işlemine başlamadan önce, birinci reaktöre hammadde, ikinci reaktöre ise aktive edilmiş katalizör yerleştirilmiş ve ara bağlantılar yapılmıştır. Daha sonra sürükleyici gaz akış hızı ayarlanarak ($400 \text{ cm}^3/\text{dak}$) sisteme gönderilmeye başlanmıştır. İndirekt ısıtmalı ikinci reaktör istenilen sıcaklığa ulaşmaya kadar beklenilmiş ve istenilen sıcaklık sağlandıktan sonra birinci reaktör optimum koşullara (reaksiyon süresinin 5 dakika, piroliz sıcaklığının $500 \text{ }^\circ\text{C}$, ısıtma hızının $500 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$) kontrol panelinden ayarlanarak sabit tutulmuştur. İkinci reaktöre konulan katalizörün miktarı sabit sıcaklıkta ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) hammaddenin % 5, 10, 15, 20 ve 25'i oranında değiştirilmiştir. Katalizör cinsinin ve oranının ürün dağılımına ve bileşimine olan etkisi araştırılmıştır.

Deney sonunda toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı di klorometan ile yıkanarak, ayırma hunisine alınmıştır. Su sıvı üründen ayrılmış ve oluşan su miktarı ölçülmüştür. Sıvı ürün Na_2SO_4 'dan geçirilerek susuzlaştırılmıştır. Elde edilen diklorometan sıvı ürün karışımı döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılmış ve "iyileştirilmiş sıvı ürün" miktarı belirlenmiştir. Reaktörlerin iç cidarlarında, katalizörün yüzeyinde ve cam yünü üzerinde yoğunlaşan katran (tar) ise diklorometan ile yıkanmış, çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak elde edilen "katran" miktarı bulunmuştur. Birinci piroliz reaktöründe kalan katı ise tartılarak "char" miktarı belirlenmiş, katalizör çözücü ile yıkayıp kurutulduktan ve rejenere edildikten sonra tartılmış aradaki ağırlık farkından "kok" yüzdesi belirlenmiştir. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır. Deney süresince elde edilen gaz ürün gaz sızdırmayan teflon torbalarda muhafaza edilmiş ve GC'ye belirli aralıklarda enjekte edilerek gaz ürün bileşimi bulunmuştur.



Şekil 7.4. İki kademeli reaktör

7.4. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70–230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun $\frac{3}{4}$ ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen yaklaşık bir gram tartılmış ve 50 mL n-pentanda bir gece bekletilmiştir. N-Pentanda çözünmeyen kısım ayrıldıktan sonra, çözünenlerin içerdiği çözücü döner buharlaştırıcıda uçurularak, kalan kısım tartılmış ve n-

pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra bir miktar aktive edilmiş silikajel ile hamur haline getirilmiş ve önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Bu fraksiyonlama işleminde sırasıyla yaklaşık 200'er mL pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son olarak da polar bileşikler alınmıştır. Deneyle sonuçunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu alınmış, elementel analizi yapılmış ve ısı değeri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünün n-pentanda çözünenlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen bu alt fraksiyonların önce elementel analizleri yapılarak ısı değerleri, sonra FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Ayrıca n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmış ve hidrokarbon dağılımı saptanmıştır.

7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ve alt fraksiyonlarının elementel analizi

Sıvı ürünün içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

7.4.2. Piroliz sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları, Jasco FT-IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) ve Bruker marka Tensor 27 model FT-IR cihazlarından alınmıştır.

7.4.3. Gaz kromatogramları

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarına HP (Hewlett Packard) 6890 model, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm * 0,25 mm iç çapı; 0,25 mm film kalınlığında) HP-5 ve HP-ULTRA 1 (50 mm *0,32 mm; 0,52 mm film kalınlığında) kapiler sütunlar (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılarak yapılmıştır.

Deneyleerde elde edilen gaz ürün gaz sızdırmaz torbalarda toplanarak, HP 6890 model gaz kromatografisi cihazına enjekte edilmiş ve içeriği belirlenmiştir. Sürükleyici gaz olarak yüksek saflıkta azot gazı, dedektör olarak TCD ve FID kullanılmıştır. H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ gibi gazların belirlenmesinde TCD dedektör, C₁-C₆ gazlarının belirlenmesinde FID dedektör kullanılmıştır. Carbosphere (6 ft uzunluğunda * 1/8 inç. iç çaplı) ve CHROM P-AW (Sebaconitril) (30 ft uzunluğunda * 1/8 inç. iç çaplı) kolon olarak tercih edilmiştir.

7.5. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla ASTM'ye uygun olarak kısa analizleri yapılmıştır [69].

7.5.1. Nem tayini

Boş bir kapaklı porselen kroze alınmış ve 750 °C'ye ısıtılmış fırında on dakika bekletilmiştir. Fırından çıkarıldıktan sonra, bir saat desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide boş kroze ve kapağının tartımı alınarak krozeye 0,1 mg hatayla bir gram örnek konulmuştur. 105 °C'de etüvde iki saat bekletilmiş ve desikatörde bir saat soğutulmuş, tartılmıştır. Katı üründe nem yüzdesi aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [69].

$$\%Nem = [(A - B) / A] \times 100 \quad (7.11)$$

Burada;

A = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

B = Kurutulmuş örneğin ağırlığı, (g)

7.5.2. Uçucu madde tayini

Nemi giderilmiş örnek ile uçucu madde tayinine devam edilmiştir. Krozenin kapağı kapatılarak 950 °C'ye ısıtılmış fırında üç aşamada ısıtılmış, öncelikle fırın kapağının en ucunda (300 °C) iki dakika, sonra fırın ağzında (500 °C) üç dakika ve en son fırın içinde fırın kapağı kapatılarak altı dakika ısıtılmıştır.

Örneğin alev almamasına dikkat edilmiştir. Desikatörde bir saat soğutulmuş tartımı alınmış ve uçucu madde miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [69].

$$\% \text{ Uçucu Madde} = [(B - C) / B] \times 100 \quad (7.12)$$

Burada;

C = 950 °C’de kurutulmuş örneğin ağırlığı, (g)

7.5.3. Kül tayini

Uçucu madde tayininde kullanılmış olan kroze kapaksız bir şekilde içinde örnek ile 750 °C’ye getirilmiş fırında altı saat bekletilmiş, bir saat desikatörde soğutulduktan sonra tartımı alınmıştır. Son iki tartım arasındaki fark 0,0005 g oluncaya kadar 1’er saat ısıtılıp, soğutulup tartılmaya devam edilmiştir. Örnekteki kül miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [69].

$$\% \text{ Kül} = (D / B) \times 100 \quad (7.13)$$

Burada;

D = Cüruf ağırlığı, (g)

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle adayı pirinanın (zeytin pres küspesi) nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için kısa analizleri, C,H,O gibi temel bileşenlerini ve ısıl değerini bulmak için elementel analizi, lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstrakte edilen bileşenlerini belirlemek amacıyla komponent analizi yapılarak hammadde tanıtılmıştır. Hammadde özellikleri belirlendikten sonra, farklı piroliz koşullarında ve iyileştirme deneylerinden elde edilen sonuçlar çizelge ve şekiller halinde verilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin ve alt fraksiyonlarının elementel analiz ve molar gösterimleri ile alt fraksiyonlarının verimleri çizelgeler, sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları şekiller ve sonuçları ise çizelgeler halinde verilmiştir. Sıvı ürünlerin ve iyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları şekiller ve sonuçları çizelgeler; n-pentan alt fraksiyonlarının GC ve GC-MS kromatogramları şekiller, biyoyakıt ve iyileştirilmiş sıvı ürünlerin fiziksel özellikleri ise çizelge olarak verilmiştir. Ayrıca hızlı pirolizde açığa çıkan gaz ürünlerin bileşimleri ile elde edilen katı ürünlerin elementel analiz, ısıl değer ve molar gösterimleri çizelgeler ve şekiller ile gösterilmiştir.

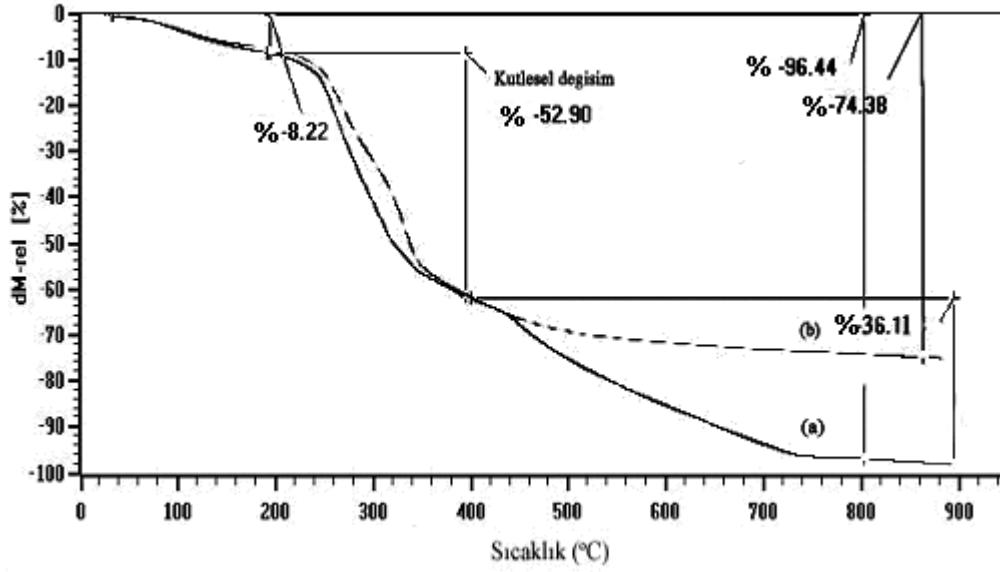
8.1. Hammaddenin Özellikleri

Kısa analiz sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiş olup, bulunan değerler TGA ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Çizelge 8.1. Pirinanın kısa analiz sonuçları

Analiz	Ağırlık (%)	Yöntem	% Ağırlık (TGA)
Nem	8,83	ASTM D 2016-74	8,22
Kül	5,12	ASTM D 1102-84	3,56
Uçucu Madde	68,75	ASTM E 897-82	70,82
Sabit C*	17,30	Hesaplama*	17,40

*Sabit C= 100-(Nem+Kül+Uçucu madde)



Şekil 8.1. Pirinanın termogramları (a) hava ortamı, (b) azot ortamı.

Şekil 8.1’de görüldüğü gibi örnek 220 °C civarlarında bozunmaya başlamış ve yaklaşık 740 °C kadar uçucuların açığa çıkması (ana devolatilizasyon) tamamlanmıştır. 100-175 °C arasında gözlenen % 8,22’lik kütle kaybı yapıya absorbe olan sudan kaynaklanıp, nem içeriğini göstermektedir. Hammaddenin hava ortamında % 96,44’lük, azot ortamında ise yaklaşık % 74,38’lik kısmı uçuculaşmaktadır.

Çizelge 8.2. Pirinanın diğer özellikleri

Bileşen	Yöntem	Ağırlık (%)
Selüloz	Farktan	23,21 ^a
Holoselüloz	TS 4431	58,83
Yağ	TS 769	5,46 ^a
Lignin	[56]	34,98 ^b
Protein	ASTM E- 258-67	2,16 ^a
Hemiselüloz	[56]	35,62 ^b
Yığın Yoğunluğu (kg/m ³)	ASTM E 873-82	350
Ekstraktifler	[56]	9,59 ^b

a: Alındığı gibi b: Kuru temelde

Hammaddenin lignin, holoselüloz, hemiselüloz, yağ ve ekstraktif içerikleriyle yığın yoğunluğu değerleri Çizelge 8.2’de verilmiştir. Buna göre hammaddenin % 58,83’ü holoselüloz, %34,98’i lignin, % 35,62’i hemiselüloz ve % 5,46’sı yağdan oluşmaktadır. Şekil 8.1’de verilen termogram incelendiğinde, hammaddenin yaklaşık olarak % 52,90 holoselüloz (selüloz+hemiselüloz) ve % 36,11’inin lignin olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 8.3. Pirinanın elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Hammadde (%)
C	49,08
H	5,59
N	1,14
O	44,19
H/C	1,36
O/C	0,68
Isıl Değer (MJ/kg)	16,40
Molar Gösterim	$CH_{1,36}N_{0,02}O_{0,68}$

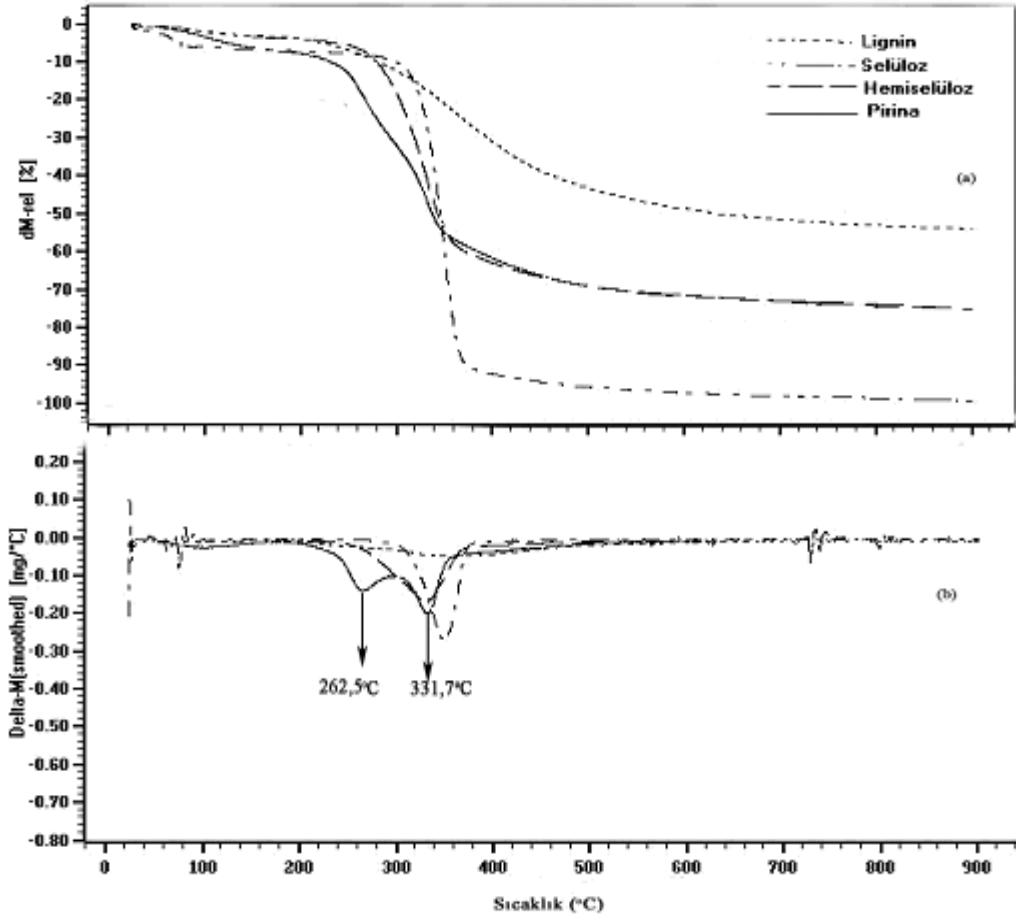
Hammaddenin elementel analiz sonuçları Çizelge 8.3’de görülmekte olup, H/C oranı 1,36 molar gösterimi ise $CH_{1,36}N_{0,02}O_{0,68}$ olarak hesaplanmıştır. Isıl değeri ise Dulong formülü kullanılarak 16,40 MJ/kg olarak bulunmuştur. Dulong Formülü:

$$Q_{GCV} (MJ/kg) = 33,83C + 144,3(H - O/8) \quad (8.1)$$

Burada C,H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle kesirleridir.

8.2. Thermogravimetrik Analiz

Hammaddenin içerdiği hemiselüloz, selüloz ve ligninin ısıl ve pirolitik davranışını belirlemek için termogravimetrik analiz (TGA) yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 8.2’de verilmiştir.



Şekil 8.2. Pirina, hemiselüloz, lignin ve selülozun (a) TGA termogramları, (b) DTG eğrileri

Şekil 8.2’de görüldüğü gibi pirinanın ısıl bozunması 220-240 °C arasında başlamış ve 262,5 ve 331,7 °C’lerde iki tane maksimum bozunma sıcaklığı vermiştir. Bu sıcaklıklar önce hemiselülozun sonra selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Hemiselülozun bozunması 220 °C’de başlamakta 331,7 °C’de maksimuma ulaşmakta ve 350 °C’de sona ermektedir. Selüloz ise yaklaşık 300 °C civarında bozunmaya başlamakta ve 350 °C’de maksimuma ulaşmakta ve 400 °C’de sona ermektedir. Lignin bozunması ise 200-700 °C aralığında meydana gelmektedir. Selüloz ve hemiselüloz uçucu bileşiklerin, lignin ise charın oluşumunu arttırmaktadır. Şekil 8.1a’dan da görüldüğü gibi hammaddenin % 3,56’lık kısmı külden oluşmaktadır.

8.3. Piroliz Deneyleri

8.3.1. Borusal reaktörde reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi

Reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisini görmek amacıyla, deneyler sabit azot akış (100 cm³/dak) ve ısıtma hızlarında (300 °C/dak), dört farklı piroliz sıcaklığında (400,500,550 ve 700 °C) ve üç farklı reaksiyon süresinde (5,10 ve 15 dakika) gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Çizelge 8.4, 8.5, 8.6 ve 8.7’de verilmiştir.

Tüm sıcaklıklarda, reaksiyon süresi arttıkça piroliz dönüşümleri azalmış ve katı ürün verimleri yükseltmiştir. En yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C ve 5 dakika reaksiyon süresinde % 82,71 ile ulaşılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 8.3’de gözlenmektedir.

Şekil 8.4’de görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda reaksiyon süresi arttıkça, sıvı ürün verimleri azalmıştır. Piroliz süresinin yükseltilmesi piroliz buharlarının sabit yataklı reaktörde alıkonma süresini arttırdığından; sıvı ürün veriminin bir miktar düşmesine neden olmuştur. En yüksek sıvı ürün verimine 550 °C’de 5 dakika reaksiyon süresinde % 38,12 ile ulaşılmıştır.

Oluşan su miktarı incelendiğinde ise, reaksiyon süresinin kayda değer bir değişime neden olmadığı görülmüştür.

Çizelge 8.4. 400 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi

Isıtma Hızı: 300°C/dak Parçacık Boyutu: Ortalama		Azot Akış Hızı: 100 cm ³ /dak			
Reaksiyon Süresi (dak.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
5	62,95	37,05	33,49	18,62	10,84
10	62,83	37,17	33,12	17,63	12,08
15	62,37	37,63	33,03	18,79	10,55

Çizelge 8.5. 500 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi

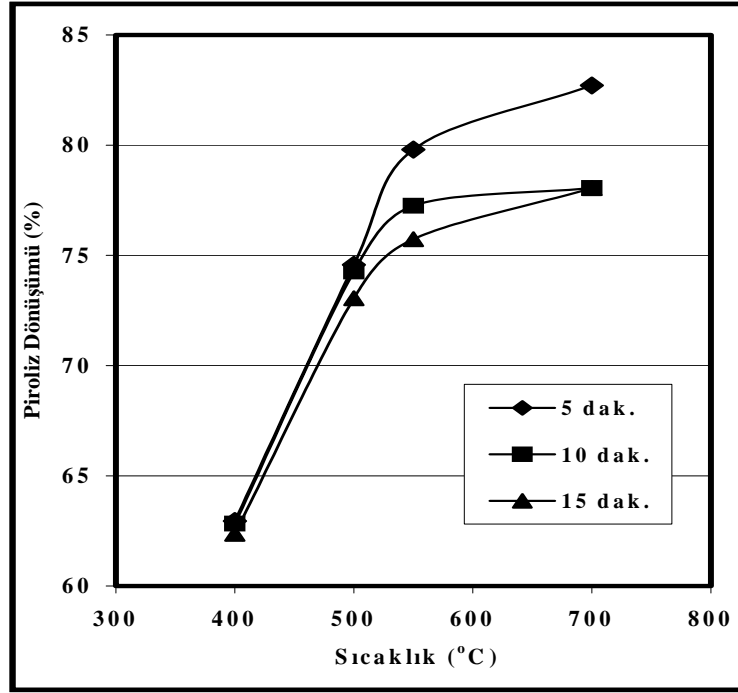
Isıtma Hızı: 300°C/dak Parçacık Boyutu: Ortalama		Azot Akış Hızı: 100 cm ³ /dak			
Reaksiyon Süresi (dak.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
5	74,57	25,43	36,84	18,79	18,94
10	74,24	25,73	35,49	17,63	21,15
15	73,06	26,94	34,28	18,85	19,93

Çizelge 8.6. 550 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi

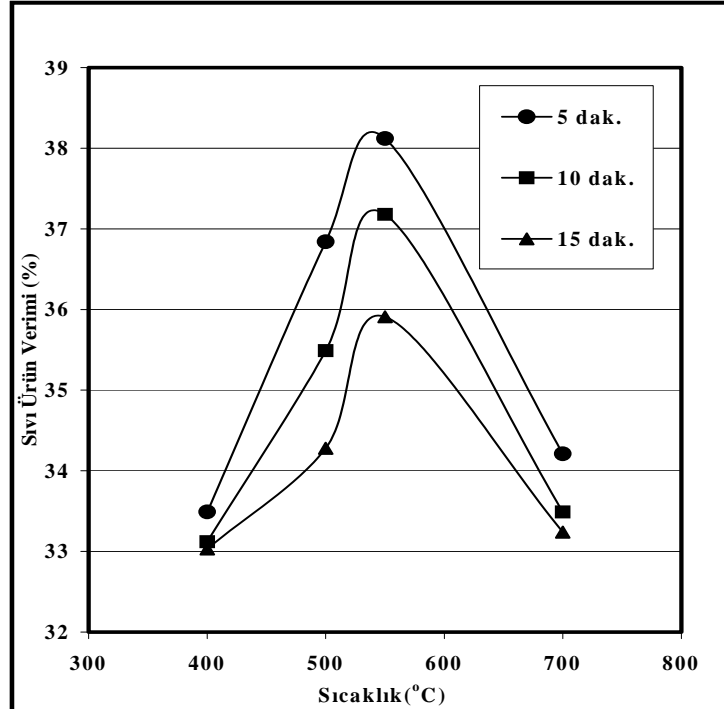
Isıtma Hızı: 300°C/dak Parçacık Boyutu: Ortalama		Azot Akış Hızı: 100 cm ³ /dak			
Reaksiyon Süresi (dak.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
5	79,80	20,20	38,12	18,82	22,86
10	77,25	22,75	37,18	17,68	22,45
15	75,74	24,26	35,91	17,86	21,04

Çizelge 8.7. 700 °C piroliz sıcaklığında reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi

Isıtma Hızı: 300°C/dak Parçacık Boyutu: Ortalama		Azot Akış Hızı: 100 cm ³ /dak			
Reaksiyon Süresi (dak.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
5	82,71	17,29	34,21	18,92	29,58
10	78,06	21,94	33,49	17,86	26,71
15	78,05	21,95	33,24	18,86	25,95



Şekil 8.3. Reaksiyon süresinin piroliz dönüşümüne etkisi



Şekil 8.4. Reaksiyon süresinin sıvı ürün verimine etkisi

8.3.2. Sepet kullanılarak yapılan deneyler

Borusal reaktörde ısı, önce transfer ortamına (reaktör duvarı), daha sonra da biyokütleyle aktarılmaktadır. Ancak reaktör çapının geniş ve biyokütle ısı iletkenliğinin düşük (0,1 W/mK) olması parçacıklar arasında ısı ve kütle transferini yavaşlatmaktadır. İletim ve taşınım ile ısı transfer hızlarının artırılması ise reaktör konfigürasyonuna bağlıdır. Katı-katı ısı transferinde, biyokütlenin sıcak reaktör duvarıyla temasının artırılması gerekmektedir. Bu nedenle, hammadde bir Cr-Ni sepetin dış yüzeyi ile reaktör duvarı arasına yerleştirilerek, parçacıklar ile reaktör duvarı arasındaki temas artırılmıştır. Çalışmamızın bu bölümünde deneyler, aynı borusal reaktörde Cr-Ni sepet kullanılarak, 300 °C/dak ısıtma ve 100 cm³/dak azot akış hızında, dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 500, 550 ve 700 °C), optimum reaksiyon süresinde (5 dakika) tekrarlanmıştır. Burada da sıcaklık artışına paralel olarak, piroliz dönüşümü artarken, katı ürün verimi düşmüştür. Çizelge 8.8'de görüldüğü gibi en yüksek katı ürün verimine 400°C'de % 35,60, en yüksek dönüşüme 700 °C'de % 84,27 ve en yüksek sıvı ürün verimine ise 500 °C'de % 41,34 ile ulaşılmıştır. Reaksiyonların tümünde oluşan su miktarında kayda değer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Bu bölümün ikinci kısmında, sürükleyici gaz akış hızının etkisini gözleyebilmek amacıyla deneyler, 300°C/dak sabit ısıtma hızında, 500°C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde, ortalama parçacık boyutunda, 50, 100, 200, 400, 800 cm³/dak azot akış hızlarında yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 8.9'da verilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine % 44,27 ile 400 cm³/dak azot akış hızında ulaşılmıştır. Azot gazı oluşan piroliz buharlarını sıcak ortamdan sürükleyerek, ikincil reaksiyonların oluşumuna (ısı parçalanma, polimerizasyon, yoğunlaşma) izin vermediğinden, sıvı ürün veriminde artışa neden olmaktadır. En yüksek katı ürün verimine (% 26,01) 50 cm³/dak azot akış hızında, en yüksek piroliz dönüşümüne (% 80,27) ise 800 cm³/dak azot akış hızında ulaşılmıştır.

Çizelge 8.8. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

N ₂ Akış Hızı: 400 cm ³ /dak Reaksiyon Süresi:5 dak			Parçacık Boyutu: Ortalama Isıtma Hızı: 300 °C/dak		
Sıcaklık (°C)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
400	64,40	35,60	35,35	12,98	16,07
500	76,90	23,10	41,34	16,47	19,09
550	80,84	19,16	40,67	15,31	24,86
700	84,27	15,73	33,30	15,31	35,66

Çizelge 8.9. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Reaksiyon Süresi:5 dak			N ₂ Akış Hızı: 100 cm ³ /dak Isıtma Hızı: 300 °C/dak		
N ₂ Akış Hızı (cm ³ /dak)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
50	73,99	26,01	38,08	18,66	17,25
100	76,90	23,10	41,34	16,47	19,09
200	75,97	24,03	42,68	16,66	16,63
400	76,19	23,81	44,27	16,65	15,27
800	76,89	23,11	42,75	17,63	16,51

Çizelge 8.10. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Reaksiyon Süresi:5 dak			N ₂ Akış Hızı: 400 cm ³ /dak Isıtma Hızı: 300 °C/dak		
Isıtma Hızı (°C/dak)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
5	74,46	25,54	40,39	16,80	17,27
100	75,50	24,50	41,81	16,75	16,94
300	76,19	23,81	44,27	16,65	15,27
500	77,71	22,29	46,52	15,31	15,88
700	80,39	19,61	44,89	09,49	26,01
1000	79,80	20,20	42,83	15,31	21,66

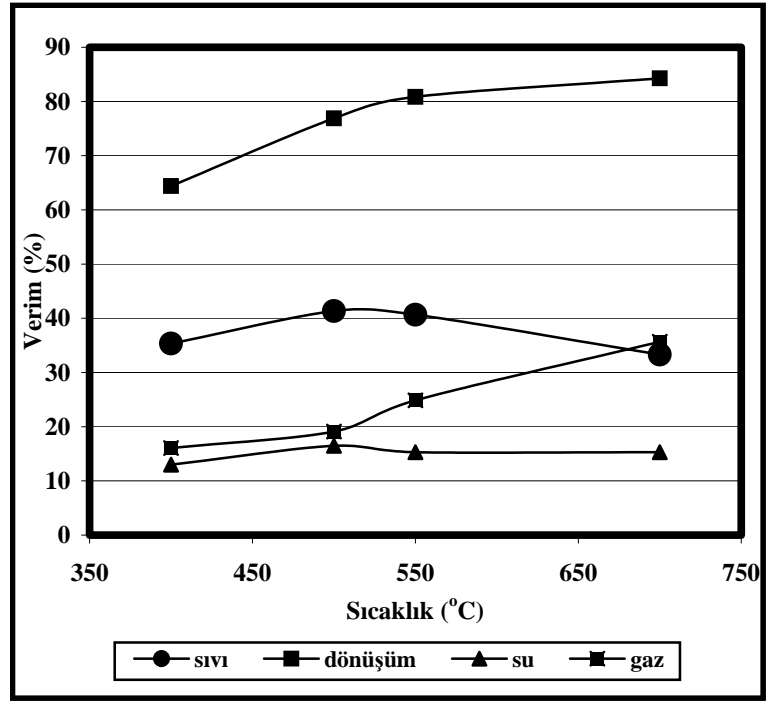
Bu bölümün üçüncü aşamasında, ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Deneyler 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış hızında ve 5, 100, 300, 500, 700, 1000 °C/dak ısıtma hızlarında yapılmış ve deneysel sonuçları Çizelge 8.10'da verilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine % 46,52 ile 500 °C/dak ısıtma hızında ve en yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C/dak ısıtma hızında % 80,39 ile ulaşılmıştır. En yüksek katı ürün verimi ise düşük ısıtma hızında (5 °C/dak) % 25,54 olarak bulunmuştur.

Bu bölümün dördüncü aşamasında, parçacık boyutunun etkisi araştırılmıştır. Deneyler 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 400 cm³/dak azot akış ve 500 °C/dak ısıtma hızlarında dört farklı parçacık boyutunda ($D_p > 1,8$ mm; $1,8 > D_p > 0,85$ mm; $0,85 > D_p > 0,425$ mm; $D_p < 0,425$ mm) yapılmış olup, sonuçlar Çizelge 8.11'de verilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine % 46,72 ile $0,85 > D_p > 0,425$ mm parçacık boyut aralığında ulaşılmıştır. Katı ürün veriminde önemli bir değişiklik gözlenmezken, $0,85 > D_p > 0,425$ mm parçacık boyut aralığında % 78,36 ile en yüksek piroliz dönüşümüne ulaşılmıştır.

Daha sonra deneysel veriler grafiğe geçirilmiş, piroliz sıcaklığının etkisi Şekil 8.5'de, azot akış hızının etkisi Şekil 8.6'da, ısıtma hızının etkisi Şekil 8.7'de ve parçacık boyutunun etkisi ise Şekil 8.8'de verilmiştir.

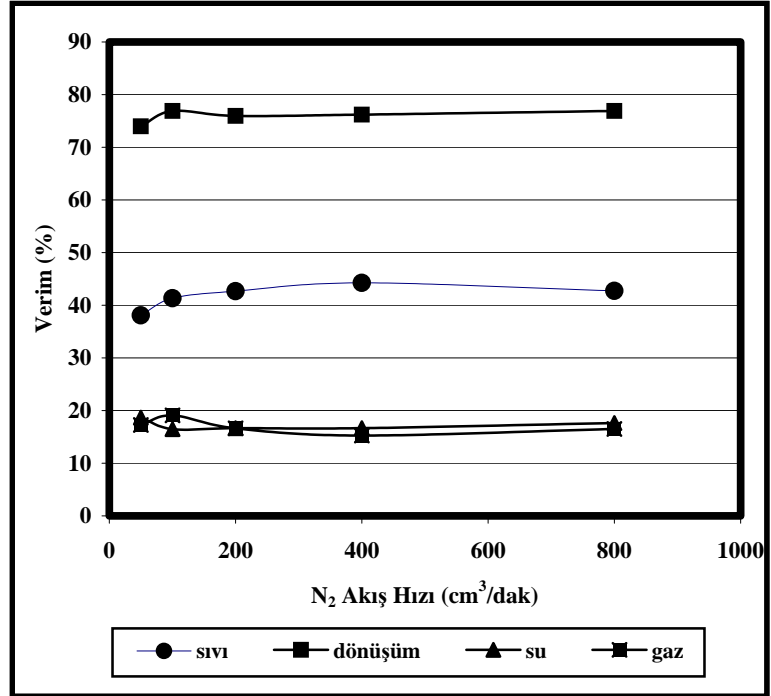
Çizelge 8.11. Sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Reaksiyon Süresi: 5 dak		N ₂ Akış Hızı: 100 cm ³ /dak Isıtma Hızı: 500 °C/dak			
Parçacık Boyutu (mm)	Piroliz Dönüşümü (%)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
D _p > 1,8	77,48	22,52	39,74	12,98	24,76
1,8 > D _p > 0,85	77,71	22,29	46,52	15,31	15,88
0,85 > D _p > 0,425	78,36	21,61	46,72	14,63	17,01
D _p < 0,425	77,22	22,78	44,23	12,98	20,01



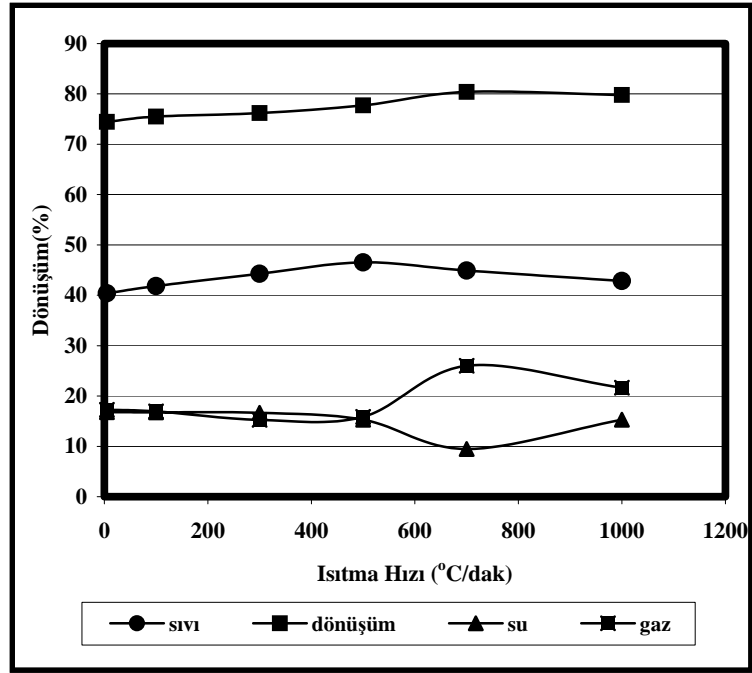
Şekil 8.5. Piroliz verimlerine sıcaklığın etkisi

(Isıtma Hızı: 300 °C/dak; N₂ Akış Hızı: 100 cm³/dak;
Reaksiyon Süresi: 5dak; Parçacık Boyutu: Ortalama)



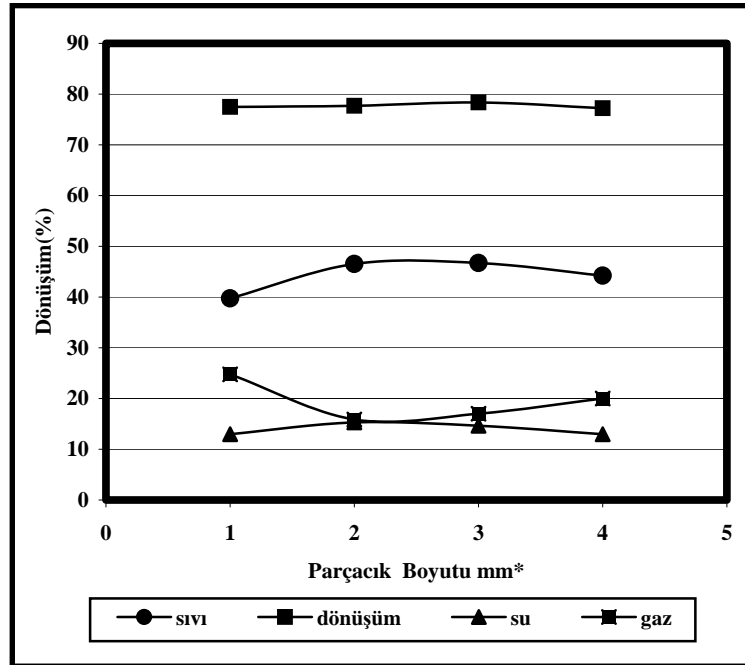
Şekil 8.6. Piroliz verimlerine azot akış hızının etkisi

(Piroliz Sıcaklığı: 500 °C; Isıtma Hızı: 300 °C/dak;
Reaksiyon Süresi: 5dak; Parçacık Boyutu: Ortalama)



Şekil 8.7. Piroliz verimlerine ısıtma hızının etkisi

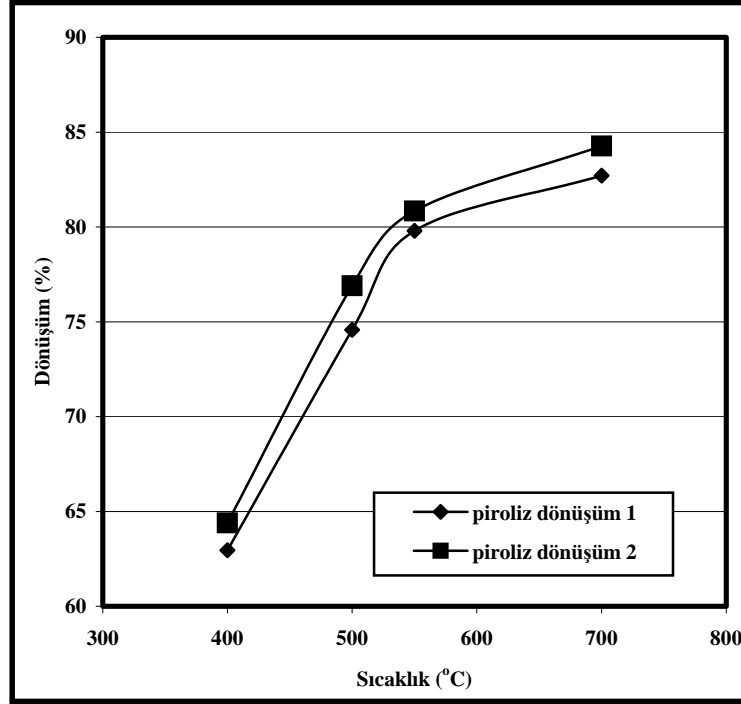
(Piroliz Sıcaklık:500 °C; N₂ Akış Hızı:400 cm³/dak;
Reaksiyon Süresi:5 dak; Parçacık Boyutu: Ortalama)



Şekil 8.8. Piroliz verimlerine parçacık boyutunun etkisi

*1→Dp>1,8mm; 2→1,8>Dp>0,85mm; 3→0,85>Dp>0,425mm; 4→Dp<0,425mm
(Piroliz Sıcaklığı: 500 °C; N₂ Akış Hızı: 400 cm³/dak;
Reaksiyon Süresi:5 dak; Isıtma Hızı:500 °C/dak)

Sepet kullanılarak ve sepet kullanılmadan yapılan deneylerin piroliz dönüşümlerinin karşılaştırılması Şekil 8.9’da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sepet kullanılması piroliz dönüşümlerini arttırmış ve en yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C’de % 84,27 ile ulaşılmıştır. Aynı sıcaklıkta sepet kullanılması piroliz dönüşümünde % 2,5’lik bir artış sağlamıştır.

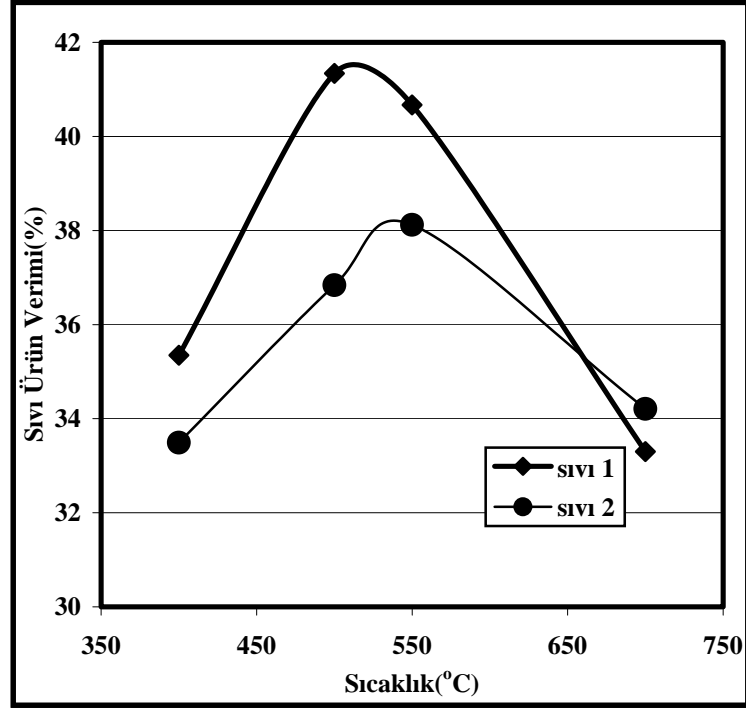


Şekil 8.9. Piroliz dönüşümlerinin karşılaştırılması

Piroliz dönüşüm 1. Sepetsiz, optimum koşullarda (550 °C piroliz sıcaklığı ve 5 dak. reaksiyon süresi) elde edilen biyo-yakıt

Piroliz dönüşüm 2. Sepetli, optimum koşullarda (500 °C piroliz sıcaklığı ve 5 dak. reaksiyon süresi) elde edilen biyo-yakıt

Sepetli ve sepetsiz deneylerden elde edilen sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması Şekil 8.10’da görülmektedir. 500 °C’de sepet kullanılan deneylerde sıvı ürün verimi % 41,34, sepetsiz yapılan deneylerde ise % 36,84 olarak bulunmuştur. Sepet kullanılması kütle ve ısı transferini arttırdığından, sıvı ürün veriminde yaklaşık % 12,21’lik bir artışa neden olmuştur. Ayrıca sepet kullanılması sıvı ürün üretimi için optimum piroliz sıcaklığını 550 °C’den 500 °C’ye düşürmüştür.



Şekil 8.10. Sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması

Sıvı 1: Sepetli, optimum koşullarda elde edilen biyo-yakıt

Sıvı 2: Sepetsiz, optimum koşullarda elde edilen biyo-yakıt

8.4. İki Kademeli Yapılan İyileştirme Deneyleri

8.4.1. Kullanılan katalizörler

Elde edilen piroliz buharlarını iyileştirmek için doğal ve sentetik zeolitler kullanılmıştır. Bu çalışmada doğal zeolit (klinoptilolit), ZSM-5 ve H-Y tipi zeolitler katalizör olarak seçilmiştir. Doğal zeolit Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü'nden, sentetik zeolitler ise PQ Corporation firmasından temin edilmiştir.

Deneylerden önce kullanılan zeolitler (doğal zeolit 3,5 saat 400 °C'de, sentetik zeolitler ise 550 °C'de 1 saat) aktive edilmiştir. Kullanılan zeolitlerin özellikleri Çizelge 8.12'de verilmiştir. Katalizörlerin aktivitesinde asitlikleri, yüzey alanları ve gözenek çaplarının etkili olduğu bilinmektedir [39].

Çizelge 8.12. Zeolitlerin özellikleri

Katalizör Cinsi	Yüzey Alanı (m ² /g)	Fiziksel Formu	Gözenek Büyüklüğü (Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Doğal Zeolit	65,42*	kristal	-----	8,5-10,5*
ZSM-5	425	toz	5,6	80
HY	730	toz	7,8	5,1

*[70]

8.4.2. İyileştirme Deneyleri

Bu çalışmanın daha önceki aşamalarında pirinanın hızlı pirolizi değişik piroliz parametreleri denenerek yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine reaksiyon süresinin 5 dakika, piroliz sıcaklığının 500 °C, sürükleyici gaz (azot) akış hızının 400 cm³/dak, ısıtma hızının 500 °C/dak ve parçacık boyutu aralığı 0,85>Dp>0,425 mm olduğunda ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünü iyileştirebilmek için hızlı piroliz reaktörüne, içerisine katalizör yerleştirilebilen ikinci bir reaktör seri olarak bağlanmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde, birinci reaktör yukarıda verilen optimum koşullarda, ikinci reaktör ise 400 °C’de sabit tutularak deneyler yapılmıştır. İkinci reaktöre hammaddenin ağırlığının % 5, 10, 15, 20, 25’i kadar katalizör yerleştirilmiş, katalizör cinsinin ve miktarının ürün dağılımı ile bileşimine olan etkisi araştırılmıştır. Daha sonra katalizör yatağının sıcaklığı değiştirilerek, katalizör sıcaklığının, ürün verimleri ve bileşimleri üzerine olan etkisi incelenmiştir.

Burada her iki reaktörün iç duvarlarında, katalizör yüzeyinde ve katalizörü destekleyen cam yünü üzerinde yoğuşan piroliz buharları “katran (tar)” olarak, reaktörün çıkışında bulunan tuzaklarda yoğuşan sıvı ürün içerisinden su ve çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen sıvı ürün ise “iyileştirilmiş sıvı ürün” olarak tanımlanmıştır. Kok yüzdesi ise katalizörün rejenerasyonundan önce ve sonra katalizörün ağırlığı arasındaki farktan; reaksiyondan sonra hammaddenin bulunduğu birinci reaktörde bulunan karbon artıkları ise “katı ürün (char)” olarak adlandırılmıştır. İyileştirmeden sonra katalizör, diklorometan çözücüsüyle

yıkanmış, etüvde kurutulduktan sonra bir saat 600 °C’de fırında tutularak rejenere edilmiştir.

Bu bölümde yapılan deneylerin ilk aşamasında iyileştirme katalizörü olarak doğal zeolit (DZ) kullanılmıştır. Deney sonuçları ise Çizelge 8.13’de verilmiştir. Doğal zeolit katalizörüyle yapılan deney sonuçları incelendiğinde, hammaddenin % 5’i kadar katalizör kullanıldığında % 5,59 olan katran verimi, % 25’i oranında % 6,6’ya yükselmiştir. Sıvı ürün verimi ise % 5 oranında katalizör kullanıldığında % 25,64 iken, % 20 oranında ise % 30,11’e yükseldiği, katalizör oranı % 25 olduğunda % 26,13’e düştüğü saptanmıştır. En yüksek iyileştirilmiş sıvı ürün verimine, % 20 oranında doğal zeolit katalizörü kullanıldığında ulaşılmıştır. Koklaşmanın katalizör miktarı arttıkça yükseldiği gözlenmiştir. Katalizör miktarı hammaddenin % 5’i iken % 0,33 olan koklaşma; katalizör oranı % 25 iken % 1,96’ya yükselmiştir. Katı ürün miktarı sadece birinci reaktör sıcaklığına bağlı olduğundan çok fazla değişmemiştir.

Deneylerin ikinci kısmında ise bir sentetik zeolit olan ZSM-5 kullanılmıştır. Deney sonuçları ise Çizelge 8.14’de verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, katalizör miktarı hammaddenin % 5’i kadar kullanıldığında % 6,17 olan katran verimi, katalizör oranı % 15’e çıkartıldığında % 7,06’ya yükselirken, % 25 oranında kullanıldığında % 5,84’e düştüğü gözlenmiştir. Sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise, % 5 oranında katalizör kullanıldığında % 18,41 olan verim, % 10 oranında katalizör kullanıldığında % 20,72’ye yükselmiştir. Katalizör miktarının daha fazla arttırılması sıvı ürün verimini düşürmüştür. Önceki deney setinde olduğu gibi burada da katalizör oranındaki artış kok miktarında yükselmeye neden olmuştur. Katı ürün miktarı birinci reaktörün sıcaklığına bağlı olup çok fazla değişmemiştir.

Deneylerin üçüncü kısmında ise sentetik zeolit olan H-Y tipi zeolit katalizör olarak kullanılmıştır. Deney sonuçları ise Çizelge 8.15’de verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde, katalizör miktarı hammaddenin % 5 ile %25’i arasında değiştiği durumlarda katran miktarı sırasıyla % 11,9; 12,18; 16,59; 21,65 ve 21,68 değerlerine ulaşmıştır. İyileştirilmiş sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise, % 5 oranında katalizör kullanıldığında % 18,19 olan verim, katalizör oranı arttıkça azalmış ve % 25 oranında katalizör kullanıldığında % 4,63’e değerine

kadar düşmüştür. Katalizör miktarının yükseltilmesiyle kok yüzdesinin arttığı görülmüştür. Katalizör % 5 oranında kullanıldığında % 0,77 olan kok yüzdesi, katalizör oranı % 25 iken % 7,93'e kadar yükselmiştir. Oluşan su katalizör oranı arttıkça azalmış, % 5 katalizör kullanıldığında % 18,69; % 25 olduğunda ise % 9,67'ye düşmüştür.

Çizelge 8.13. İki kademeli reaktörde katalizör (DZ) kullanılarak yapılan iyileştirme deney sonuçları

Isıtma Hızı: 500 °C/dak Reaksiyon Süresi:5 dak 2.Reaktörün Sıcaklığı: 400 °C		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425 mm 1. Reaktörün Sıcaklığı:500 °C Katalizör: Doğal zeolit				
Katalizör Ağ./ Hammadde Ağ. (%)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
5	5,59	25,64	0,33	27,21	17,49	23,74
10	6,67	28,29	0,55	25,01	15,28	24,20
15	5,80	28,52	0,77	26,22	13,07	25,62
20	5,95	30,11	1,33	26,10	11,97	24,54
25	6,60	26,13	1,96	29,08	10,69	25,54

Çizelge 8.14. İki kademeli reaktörde katalizör (ZSM-5) kullanılarak yapılan iyileştirme deney sonuçları

Isıtma Hızı: 500 °C/dak Reaksiyon Süresi:5 dak 2.Reaktörün Sıcaklığı: 400 °C		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425 mm Piröliz Sıcaklığı:500 °C Katalizör: ZSM-5				
Katalizör Ağ./ Hammadde Ağ. (%)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
5	6,17	18,41	0,22	26,75	21,89	26,56
10	6,62	20,72	1,80	26,10	19,69	25,07
15	7,06	19,42	1,98	26,77	18,48	26,29
20	6,95	16,76	3,30	26,10	17,69	29,20
25	5,84	14,99	4,74	26,77	15,28	32,42

Çizelge 8.15. İki kademeli reaktörde katalizör (H-Y) kullanılarak yapılan iyileştirme deney sonuçları

Isıtma Hızı: 500 °C/dak Reaksiyon Süresi:5 dak 2.Reaktörün Sıcaklığı: 400 °C		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425 mm Piroliz Sıcaklığı:500 °C Katalizör: HY				
Katalizör Ağ./ Hammadde Ağ. (%)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
5	11,90	18,19	0,77	27,17	18,69	23,28
10	12,18	16,42	2,73	27,76	15,28	25,63
15	16,59	13,45	4,74	25,99	12,87	26,36
20	21,65	7,32	6,25	25,79	11,87	27,12
25	21,68	4,63	7,93	27,93	9,67	28,16

İyileştirme deneylerinde ikinci kademedeki ısı parçalanmayı gözleyebilmek için ikinci reaktöre hammadde ağırlığının % 25'i (2,5 gram) kadar çelik bilye yerleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 8.16'da verilmiştir. Kullanılan çelik bilyeler reaktörün kesit alanından geçen piroliz buharlarının, ısı olarak parçalanmaları için reaktörün yüzey alanını kaplayacak miktarda seçilmiştir. Çelik bilye kullanılarak yapılan deneylerde, katran miktarı % 4,63, iyileştirilmiş sıvı ürün verimi % 25,33, gaz ürün verimi ise % 19,09 olarak bulunmuştur. Bu deney sonuçları doğal zeolit, ZSM-5, H-Y tipi zeolit ile yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmış ve Şekil 8.11, 8.12 ve 8.13'de verilmiştir.

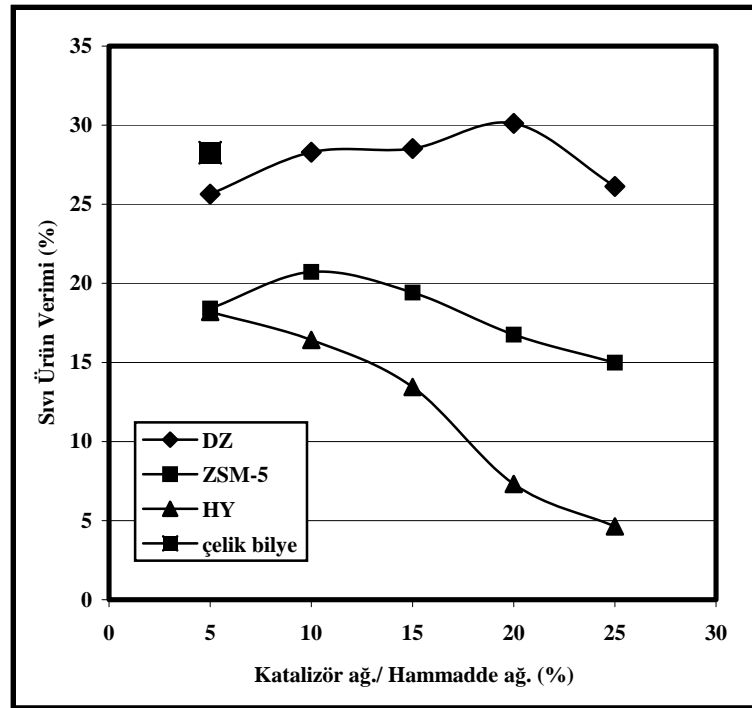
Çizelge 8.16. İki kademeli reaktörde çelik bilye ile ısı parçalanmanın ürün dağılımına olan etkisi

Isıtma Hızı: 500 °C/dak Reaksiyon Süresi:5dak		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425mm Piroliz Sıcaklığı:500 °C				
Çelik Bilye Miktarı (g)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
2,5	4,63	25,33	----	28,42	22,53	19,09

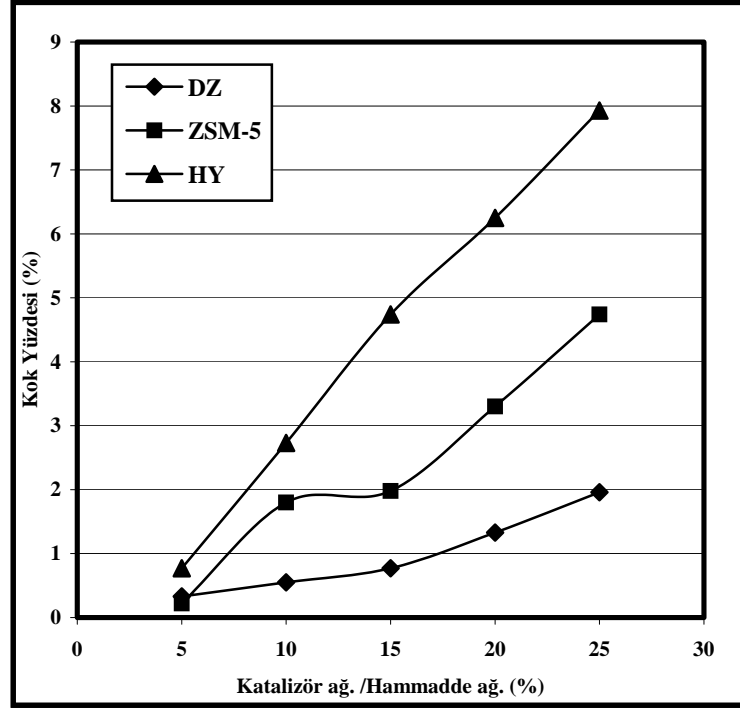
Şekil 8.11 incelendiğinde, katalizörlerin tümü, %5 oranında kullanıldığında elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürün verimlerinin ısıl bozunmayla (çelik bilye) elde edilen sıvı ürün veriminden daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak doğal zeolit katalizör miktarı arttırıldığında (% 20'ye kadar) elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürün verimi yükselmekte, H-Y tipi zeolit miktarı arttırıldıkça, azaldığı gözlenmektedir. Katalizör oranlarının arttırılması sıvı ürün verimlerinin önce yükselmesine, daha sonra düşmesine neden olmuştur.

Şekil 8.12'ye bakıldığında ise, katalizör yüzeyinde biriken kok miktarının doğal zeolitte en düşük, H-Y tipi zeolitte en yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. H-Y tipi zeolit daha fazla koklaşma eğilimi göstermiştir.

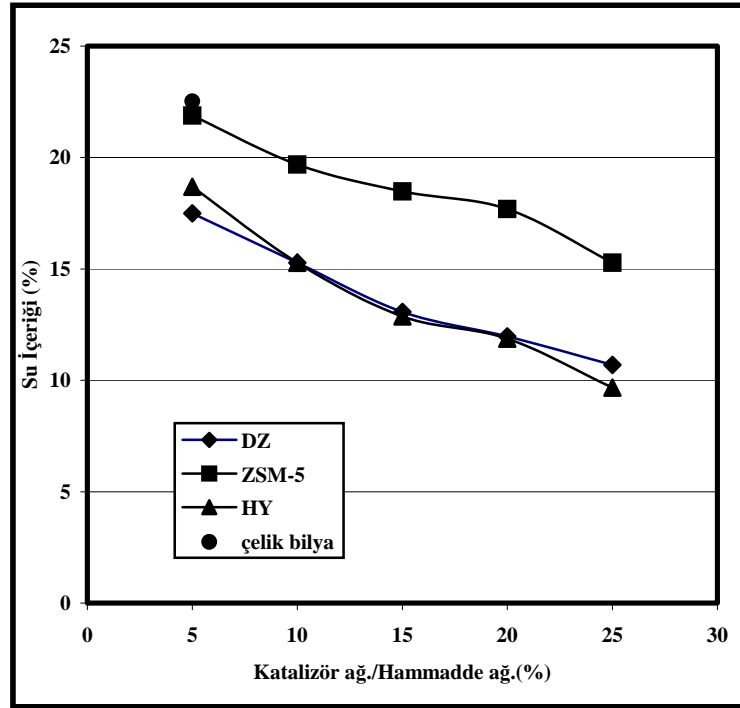
Şekil 8.13'de ise su içerikleri verilmiştir. En yüksek su içeriğine ZSM-5 katalizörüyle, en düşük su içeriğine ise H-Y tipi zeolit kullanıldığında ulaşılmıştır.



Şekil 8.11. Katalizör oranının iyileştirilmiş sıvı ürün verimine etkisi



Şekil 8.12. Katalizör oranının koklaşmaya olan etkisi



Şekil 8.13. Katalizör oranının su içeriğine olan etkisi

8.4.2. Katalizör yatak sıcaklığının etkisi

Yapılan deneylerin son bölümünde ikinci reaktörde sıvı ürün üretimi için optimum katalizör miktarları seçilerek, katalizör sıcaklığının iyileştirilmiş ürünler üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Birinci reaktördeki koşullar (5 dakika reaksiyon süresi, 500 °C piroliz sıcaklığı, 400 cm³/dak sürükleyici gaz (azot) akış hızı, 500 °C/dak ısıtma hızı ve 0,85>Dp>0,425 mm parçacık boyutu aralığı) sabit tutularak, ikinci reaktör 350, 400, 450 ve 500 °C sıcaklıklara çıkarılarak deneyler yapılmıştır.

Bu bölümde önce doğal zeolit ile deneyler yapılmış ve sonuçları Çizelge 8.17'de verilmiştir. Katalizör oranı olarak, sabit sıcaklıkta en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan % 20 seçilmiştir. İkinci reaktörün sıcaklığının 350 °C'den 500 °C'ye yükseltilmesi katran miktarını % 12,02'den % 2,76'ya düşmüş, İyileştirilmiş sıvı ürün verimlerine bakıldığında ise en yüksek verime 400°C'de ulaşıldığı görülmüştür. Sıcaklık artışı koklaşma yüzdesinde azalmaya neden olmuş, ikinci reaktör 350 °C'de iken % 1,87 olan koklaşma yüzdesi, sıcaklık 500 °C'ye yükseltildiğinde % 0,55'e kadar azaldığı saptanmıştır. Gaz ürün verimleri beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça yükselmekte ve 350 °C'de % 23,85 olan gaz ürün verimi, 500 °C'de % 36,80 olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.17. İki kademeli reaktörde katalizör yatak sıcaklığı değiştirilerek yapılan deney sonuçları

Isıtma Hızı: 500°C/dak Reaksiyon Süresi:5dak Katalizör ağı./Hammadde ağı.(%): 20		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425mm 1. Reaktörün Sıcaklığı:500 °C Katalizör Cinsi: Doğal Zeolit				
İkinci Kademe Sıcaklığı (°C)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
350	12,02	22,57	1,87	25,00	14,69	23,85
400	5,95	30,11	1,33	26,10	11,97	24,54
450	5,07	23,93	1,21	25,67	10,47	33,65
500	2,76	23,42	0,55	27,10	9,37	36,80

Daha sonra aynı deneyler ZSM-5 katalizörü kullanılarak tekrarlanmış ve deney sonuçları Çizelge 8.18’de verilmiştir. Katalizör oranı olarak sabit sıcaklıkta en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan % 10 seçilmiştir. İkinci reaktörün sıcaklığı 350 °C’de olduğunda, % 10,36 olan katran veriminin artan sıcaklıkla birlikte azaldığı gözlenmiş ve 500 °C’de % 4,29 olarak belirlenmiştir. İyileştirilmiş sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise, en yüksek verime 400 °C’de % 20,72 ile ulaşılmıştır. Koklaşma yüzdesi daha önceki deney setinde gözlendiği gibi sıcaklığın yükselmesiyle birlikte düşme eğilimi göstermiş ve 350°C’de % 2,35 olan kok yüzdesi sıcaklık 500 °C’ye çıkarıldığında % 1,32 olarak saptanmıştır. Sıvı ürünün su içeriği sıcaklık arttıkça düşme, gaz ürün verimi ise yükselme eğilimi göstermiştir.

Daha sonra aynı deneyler H-Y tipi zeolit kullanılarak tekrarlanmış ve deney sonuçları Çizelge 8.19’da verilmiştir. Katalizör oranı olarak sabit sıcaklıkta en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan %5 seçilmiştir. İkinci reaktörün sıcaklığı 350 °C’de iken % 10,08 olan katran yüzdesi yükselen sıcaklıkla birlikte azalmış ve sıcaklık 500 °C’ye ulaştığında % 5,51 olarak bulunmuştur. İyileştirilmiş sıvı ürün verimleri ise 350 °C’de 15,87 iken, 450 °C’de % 21,39, 500 °C’de ise % 15,88 olarak saptanmıştır. Görüldüğü gibi en yüksek sıvı ürün verimine 450 °C’de ulaşılmıştır. Koklaşma yüzdelere bakıldığında ise daha önceki deney setinde gözlendiği gibi sıcaklığın yükselmesiyle birlikte katalizör yüzeyindeki koklaşma oranında düşme gözlenmiştir. 350 °C’de % 0,88 olan kok yüzdesi sıcaklık 500 °C’ye yükseltildiğinde % 0,44 olarak saptanmıştır. Sıvı ürünün su içeriği ise sıcaklık arttıkça azalmış ve 350°C’de % 19,69 olan oluşan su miktarı sıcaklık 500 °C’ye çıkarıldığında % 15,28 olarak bulunmuştur. Beklenildiği gibi gaz ürün verimi sıcaklık arttıkça, yükselmiştir.

Katalizörlerin yatak sıcaklığının elde edilen ürünlere etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçları karşılaştırmak için Şekil 8.14’de iyileştirilmiş sıvı ürün verimleri, Şekil 8.15’de kok miktarları, Şekil 8.16’da sıvı ürün su içerikleri ve Şekil 8.17’de gaz verimleri verilmiştir. Şekil 8.14 incelendiğinde, doğal zeolitin iyileştirilmiş sıvı ürün verimi açısından ZSM-5 ve H-Y tipi zeolitden daha avantajlı olduğu görülmüştür. Daha düşük sıcaklıkta daha yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır.

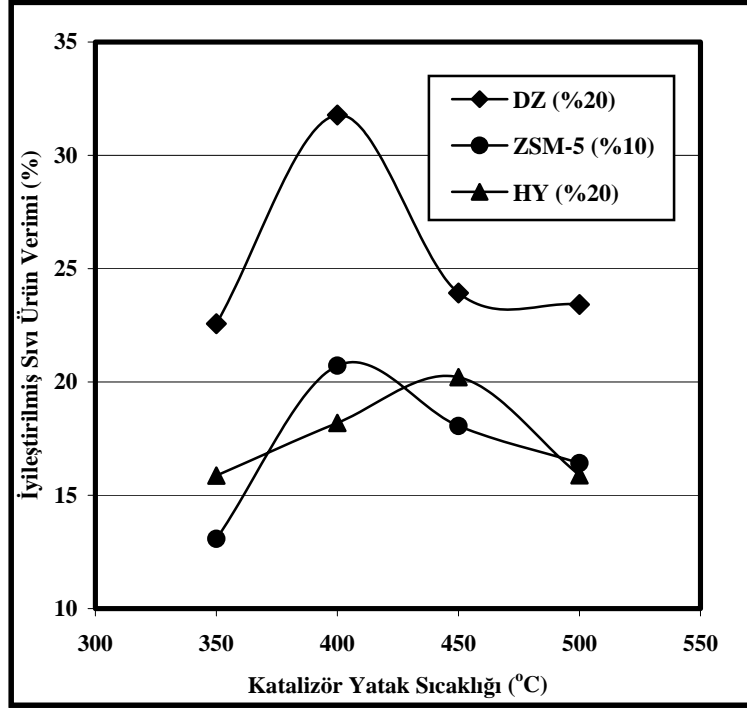
Çizelge 8.18. İki kademeli reaktörde katalizör yatak sıcaklığı değiştirilerek yapılan deney sonuçları

Isıtma Hızı: 500°C/dak Reaksiyon Süresi:5dak Katalizör ağı./Hammadde ağı.(%): 10		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425mm Piriliz Sıcaklığı:500 °C Katalizör Cinsi: ZSM-5				
İkinci Kademe Sıcaklığı (°C)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
350	10,36	13,08	2,35	26,44	21,16	26,61
400	6,62	20,72	1,80	26,10	19,69	25,07
450	4,63	18,06	1,65	26,22	13,08	36,36
500	4,29	16,42	1,32	27,87	10,87	39,23

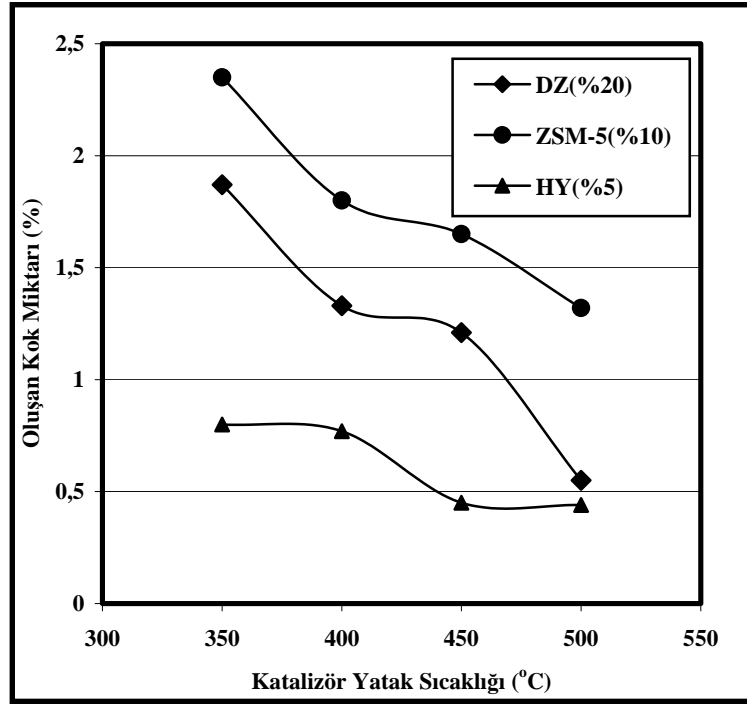
Çizelge 8.19. İki kademeli reaktörde katalizör yatak sıcaklığı değiştirilerek yapılan deney sonuçları

Isıtma Hızı: 500°C/dak Reaksiyon Süresi:5dak Katalizör ağı./Hammadde ağı.(%): 5		Parçacık Boyutu: 0,85>Dp>0,425mm Piriliz Sıcaklığı:500 °C Katalizör Cinsi: H-Y				
İkinci Kademe Sıcaklığı (°C)	Katran (%)	İyileştirilmiş Sıvı Ürün (%)	Kok (%)	Katı Ürün (%)	Su İçeriği (%)	Gaz (%)
350	10,08	15,87	0,88	26,71	19,69	26,77
400	8,82	18,19	0,77	27,17	18,69	26,36
450	6,83	21,39	0,45	25,76	17,49	28,08
500	5,51	15,88	0,44	28,32	15,28	34,57

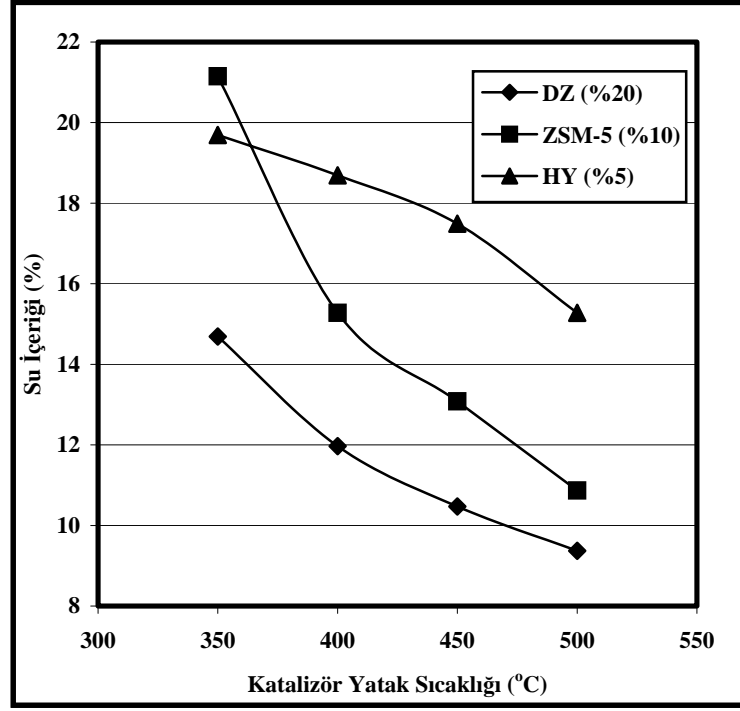
Artan sıcaklıkla tüm katalizörlerde kok ve katran miktarı azalırken gaz ürün verimi yükselmiştir. Doğal zeolit ve ZSM-5 katalizörlerinin kullanılmasıyla, iyileştirilmiş sıvı ürün önce bir miktar artmış, sonra azalmıştır. H-Y tipi zeolitte ise artan sıcaklıkla iyileştirilmiş sıvı üründe azalma gözlenmiştir.



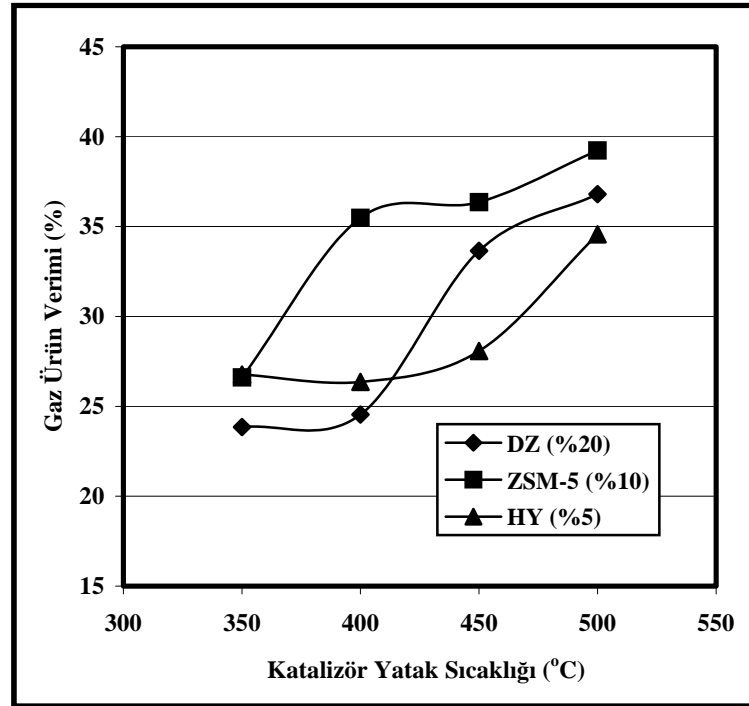
Şekil 8.14. Katalizör yatak sıcaklığının iyileştirilmiş sıvı ürün verimine etkisi



Şekil 8.15. Katalizör yatak sıcaklığının kok miktarına etkisi



Şekil 8.16. Katalizör yatak sıcaklığının sıvı ürün su içeriğine etkisi



Şekil 8.17. Katalizör yatak sıcaklığının gaz verimine etkisi

8.4.3. Katalizör performansı

Katalizör performansı, iyileştirilmiş sıvı ürün ve hidrokarbon oluşumunun (alifatik ve aromatikleri içeren) bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda kok, char ve katran oluşumunun azaltılmasının bir ölçüsü olarak da düşünülmekte ve katalizörlerin asitlik derecesi ve gözenek büyüklükleri, katalizör performansını değiştirmektedir [43].

Katalizörlerin performanslarının belirlenmesi katalizörün ölçülebilir bir kriterdeki etkinliğine bakılarak tespit edilebilir. İstenen ürünlerin üretimi için katalizörlerin seçicilikleri ve verimleri o katalizörün etkinliğinin belirlenmesi için kullanılabilir. Bunun tersi de söylenebilir. Şöyle ki katalizörün etkinliği istenmeyen ürünlerin üretimini azaltmasıdır ve bu seçicilikle verimin çarpımının tersine eşittir. Böylelikle, iyileştirilmiş sıvı ürün için:

$$C_{\text{eff}}=Y_i S_i \quad (8.2)$$

C_{eff} = katalizörün etkinliği

Y_i = istenen ürünün verimi

S_i = istenen ürünün seçiciliği

olarak tanımlanabilir. Ya da bu char, kok ve katran verimleri için:

$$C_{\text{eff}}=1/Y_i S_i \quad (8.3)$$

Verimler, aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$Y_i (\text{ağ. \%}) = \text{Seçilen ürün (g) / Kuru külsüz bazda biyokütle örneği (g)} \quad (8.4)$$

Seçicilik ise aşağıdaki formülle hesaplanabilir:

$$S_i = (\text{istenen ürün (ağ. \%)} / (\text{istenmeyen ürün (ağ. \%)})) \quad (8.5)$$

$$S_i = \text{Ürün (ağ. \%)} / (\text{char (ağ. \%)} + \text{kok (ağ. \%)} + \text{katran (ağ. \%)} + \text{gaz (ağ. \%)})) \quad (8.6)$$

Yapılan hesaplamalar Çizelge 8.20, 8.21 ve 8.22'de verilmiştir.

Çizelge 8.20. Doğal zeolit katalizörünün iyileştirilmiş sıvı ürün üretimi üzerine etkinliği

T(°C)	Y _i (ağ. %)	S _i	C _{eff}
350	22,57	0,36	8,13
400	30,11	0,52	15,65
450	23,93	0,36	8,72
500	23,42	0,35	8,16

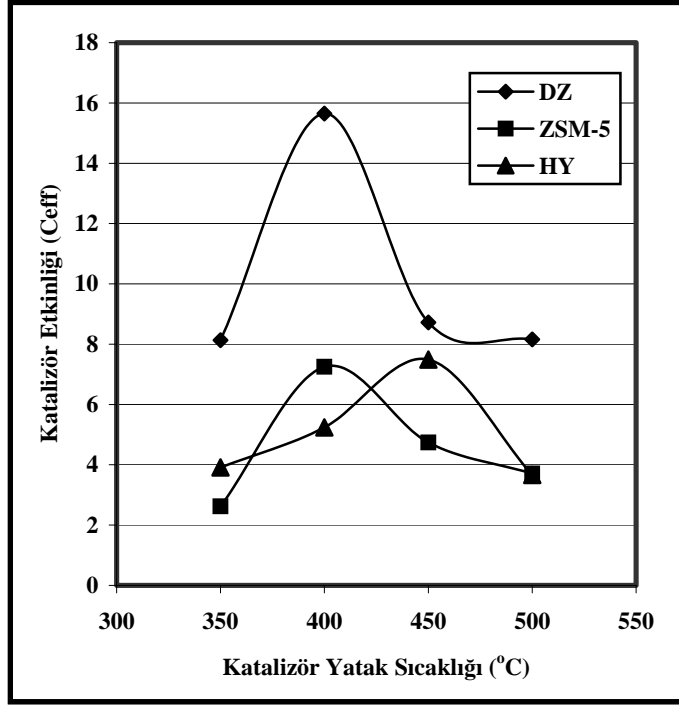
Çizelge 8.21. ZSM-5 katalizörünün iyileştirilmiş sıvı ürün üretimi üzerine etkinliği

T(°C)	Y _i (ağ. %)	S _i	C _{eff}
350	13,08	0,20	2,62
400	20,72	0,35	7,25
450	18,06	0,26	4,74
500	16,42	0,23	3,71

Çizelge 8.22. H-Y tipi katalizörünün iyileştirilmiş sıvı ürün üretimi üzerine etkinliği

T(°C)	Y _i (ağ. %)	S _i	C _{eff}
350	15,87	0,25	3,91
400	18,19	0,29	5,24
450	21,39	0,35	7,49
500	15,88	0,23	3,66

Buradaki amacımız değerli hidrokarbonları içeren iyileştirilmiş sıvı ürün verimini arttırmak için en uygun katalizörü seçebilmektir. Tüm sıcaklıklarda doğal zeolit en yüksek sıvı ürün verimini sağlamıştır. Ardından H-Y ve ZSM-5 katalizörleri gelmektedir. Şekil 8.17'den de görüldüğü gibi katalizörlerin etkinlikleri $DZ > HY = ZSM-5$ şeklinde sıralanmaktadır.



Şekil 8.18. Sıcaklık ile katalizör etkinliğinin değişimi

8.5. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmış ve elde edilen sonuçlar çizelgeler ve şekiller halinde verilmiştir.

8.5.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Çizelge 8.23’de hammaddenin reaktöre doğrudan yerleştirilerek (sepet kullanılmadan) yapılan hızlı pirolizinden (ortalama parçacık boyutunda, 5 dakika reaksiyon süresinde, 500 °C piroliz sıcaklığında, 400 cm³/dak azot akış hızında, 300 °C/dak ısıtma hızında) elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analizleri ve molar gösterimleri verilmiştir. Burada sıvı ürünün karbon içeriği % 64,99; hidrojen içeriği ise % 8,43; n-pentan alt fraksiyonunun ise karbon içeriği % 86,50; hidrojen içeriği ise % 13,50 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan yararlanılarak sıvı ürün için H/C oranı 1,54 n-pentan alt fraksiyonu için 1,86

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri 29,63 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Çizelge 8.23. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
C	64,99	86,50	82,68	74,04
H	8,43	13,50	7,91	10,90
N	1,56	---	---	0,31
O (Farktan)	25,02	---	9,41	14,75
H/C	1,54	1,86	1,14	1,75
O/C	0,29	---	0,09	0,15
Molar Gösterim	$CH_{1,54}N_{0,02}O_{0,29}$	$CH_{1,86}$	$CH_{1,14}O_{0,09}$	$CH_{1,75}N_{0,004}O_{0,15}$

Çizelge 8.24’de hammaddenin Cr-Ni sepet ile reaktör iç cidarları arasına yerleştirerek yapılan hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün ile alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi sıvı ürünün H/C oranı 1,57 iken, n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı 1,91 olarak bulunmuştur. Bu deney setinden elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri ise 29,66 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.24. Pirinanın sepet kullanılarak yapılan hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
C	64,69	86,17	75,19	72,14
H	8,52	13,82	12,66	10,90
N	1,76	---	---	0,58
O (Farktan)	25,03	---	12,15	16,39
H/C	1,57	1,91	2,0	1,80
O/C	0,29	---	0,12	0,17
Molar Gösterim	$CH_{1,57}N_{0,02}O_{0,24}$	$CH_{1,91}$	$CH_{2,0}O_{0,12}$	$CH_{1,8}N_{0,007}O_{0,17}$

Sıcaklığın sıvı ürün ısı değerine etkisinin olup olmadığını gözleyebilmek amacıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz sıvılarına elementel analiz yapılmış, sonuçlar Çizelge 8.25’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi sıcaklığın sıvı ürün ısı değeri üzerine etkisi olmamış, ancak sıcaklığın yükselmesiyle oksijen içeriğinde meydana gelen azalma, sıvı ürünün ısı değerini bir miktar yükseltmiştir.

Çizelge 8.25. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizlerine sıcaklığın etkisi

Bileşen	400°C	500°C	550°C	700°C
C	70,40	64,69	69,52	70,24
H	8,43	8,52	8,62	8,42
N	1,58	1,76	0,62	1,64
O(Farktan)	28,28	25,03	21,24	19,70
H/C	1,42	1,57	1,48	1,43
O/C	0,30	0,29	0,23	0,21
Isıl Değer (Mj/kg)	30,88	29,66	32,13	32,36
Molar Gösterim	CH _{1,42} N _{0,02} O _{0,30}	CH _{1,57} N _{0,02} O _{0,29}	CH _{1,48} N _{0,008} O _{0,23}	CH _{1,43} N _{0,02} O _{0,21}

Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün iyileştirilmesi için iki kademeli reaktörde, birinci reaktör optimum koşullarda (reaksiyon süresi: 5 dakika; piroliz sıcaklığı: 500 °C, ısıtma hızı: 500 °C/dak ve parçacık boyutu: 0,85>Dp>0,425mm) ve ikinci reaktör sıcaklığı 400 °C’de sabit tutulduğunda elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünlerin ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları Çizelge 8.26; 8.27; 8.28 ve 8.29’da verilmiştir.

Çizelge 8.26 incelendiğinde çelik bilye kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen sıvı ürünün H/C oranı 1,63, n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı ise 1,86 olarak bulunmuştur. Bu deney setinden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri ise 31,64 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.26. İki kademeli reaktörde çelik bilye kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
C	66,85	86,48	75,55	59,73
H	9,14	13,52	11,52	8,05
N	0,92	---	---	1,11
O (Farktan)	23,09	---	12,92	31,10
H/C	1,63	1,86	1,81	1,60
O/C	0,26	---	0,13	0,39
Molar Gösterim	$CH_{1,63}N_{0,02}O_{0,26}$	$CH_{1,86}$	$CH_{1,81}O_{0,13}$	$CH_{1,60}N_{0,39}O_{0,39}$

Çizelge 8.27’de doğal zeolit katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünün H/C oranı 1,66, n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı ise 1,96 olarak bulunmuştur. Bu deney setinden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 32,54 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.27. Pirinanın doğal zeolit katalizörü kullanılarak iki kademeli reaktörde iyileştirilmesiyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
C	67,52	85,86	73,31	71,02
H	9,39	14,14	11,91	10,87
N	1,76	---	---	0,77
O (Farktan)	21,33	---	14,78	17,34
H/C	1,66	1,96	1,93	1,82
O/C	0,24	---	0,15	0,18
Molar Gösterim	$CH_{1,66}N_{0,02}O_{0,24}$	$CH_{1,96}$	$CH_{1,93}O_{0,15}$	$CH_{1,82}N_{0,009}O_{0,18}$

Çizelge 8.28’de ZSM-5 katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünün H/C oranı 1,65, n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı ise 1,81 olarak bulunmuştur. Bu deney setinden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 35,39 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.29’da H-Y tipi zeolit katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünün H/C oranı 1,71, n-pentan alt fraksiyonunun H/C oranı 1,94 olarak bulunmuştur. Bu deney setinden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri ise 35,56 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 8.28. Pirinanın ZSM-5 katalizörü kullanılarak iki kademeli reaktörde iyileştirilmesiyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
C	71,51	86,81	72,32	69,61
H	9,83	13,19	10,63	10,14
N	2,12	---	---	0,81
O (Farktan)	16,54	---	---	19,45
H/C	1,65	1,81	1,75	1,73
O/C	0,17	---	---	0,21
Molar Gösterim	$CH_{1,65}N_{0,17}O_{0,025}$	$CH_{1,81}$	$CH_{1,75}$	$CH_{1,73}N_{0,01}O_{0,21}$

Çizelge 8.29. Pirinanın H-Y tipi zeolit katalizörü kullanılarak iki kademeli reaktörde iyileştirilmesiyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
C	70,94	86,00	75,14	66,51
H	10,18	14,00	12,48	8,71
N	1,59	---	---	1,79
O (Farktan)	17,30	---	12,39	22,99
H/C	1,71	1,94	1,98	1,81
O/C	0,18	---	0,12	0,30
Molar Gösterim	$CH_{1,71}N_{0,02}O_{0,18}$	$CH_{1,94}$	$CH_{1,98}O_{0,12}$	$CH_{1,81}N_{0,03}O_{0,3}$

Çelik bilye kullanıldığında elde edilen sıvı ürünün hidrojen içeriği katalizör kullanıldığında (DZ, ZSM-5, H-Y) yükselmiş, oksijen içeriği ise düşmüştür. H/C oranları ise, doğal zeolit ile iyileştirilmiş sıvı üründe 1,66 iken, H-Y tipi zeolit kullanıldığında 1,71 olarak bulunmuştur.

8.5.2. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi sonuçları

Pirinanın hızlı piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.30'da verilmiştir. Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, sepet kullanılmadan yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün % 56'sının pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, n-pentanda çözünenlerin % 36'sının alifatik, % 28'inin aromatik ve % 36'sının polar bileşiklerden oluştuğu sonucuna ulaşılmıştır. Sepet kullanılarak elde edilen sıvı ürünün % 55'inin n-pentanda çözündüğü, geri kalanının asfalten olduğu, n-pentanda çözünenlerin % 38'inin alifatik, % 26'sının aromatik ve % 36'sının polar bileşiklerden oluştuğu gözlenmiştir.

Çizelge 8.30. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere uygulanan sütun kromatografisi sonuçları (a) sepetsiz, (b) sepetli

Sıvı ürün	n-Pentanda Çözünmeyenler (Asfaltenler) (%)	n-Pentanda Çözünenler (Maltenler) (%)		
Sepetsiz*	44	56		
		n-Pentan Alt Fraksiyonu (%)	Toluen Alt Fraksiyonu (%)	Metanol Alt Fraksiyonu (%)
		36	28	36
Sepetli*	45	55		
		n-Pentan Alt Fraksiyonu (%)	Toluen Alt Fraksiyonu (%)	Metanol Alt Fraksiyonu (%)
		38	26	36

Sepetsiz* : 550 °C, 100 cm³/dak azot akış hızı, 300°C/dak, 5dak reaksiyon süresinde elde edilen sıvı ürün)
Sepetli* : 500 °C, 100 cm³/dak azot akış hızı, 300°C/dak, 5dak reaksiyon süresinde elde edilen sıvı ürün)

8.5.3. Piroliz sıvı ürün içeriğinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi

Çalışmanın bu bölümünde, piroliz sıcaklığının piroliz sıvı ürün içeriğine olan etkisi incelenmiştir. Her sıcaklıkta elde edilen sıvı ürüne sütun kromatografisi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 8.31’de verilmiştir.

Çizelgeden de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe aromatik bileşikler artmış, polar bileşikler ise azalmıştır. Alifatik bileşikler ise, 500-550 °C’de en yüksek değerine (%37-38) ulaşmıştır. Bu durum literatürle uygunluk sağlamıştır [71].

Çizelge 8.31. Piroliz sıvı ürünün içeriğine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık (°C)	n-Pentanda Çözünmeyenler (%)	n-Pentanda Çözünenler (Maltenler) (%)		
		n-Pentan Alt Fraksiyonu (%)	Toluen Alt Fraksiyonu (%)	Metanol Alt Fraksiyonu (%)
400	44	56		
		34	22	44
500	45	55		
		38	29	33
550	35	65		
		37	31	32
700	45	55		
		33	35	32

8.5.4. İyileştirme sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları

İki kademeli reaktörde elde edilen sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 8.32’de verilmiştir. Isıl parçalanma (çelik bilye) ile elde edilen sıvı ürünün n-pentanda çözünen kısmı % 55; doğal zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentanda çözünen kısmı % 59, ZSM-5 zeolit katalizörüyle % 65 ve H-Y tipi zeolit ile yapılan deneylerde ise % 61 olarak bulunmuştur. Ayrıca iki kademeli reaktörde elde edilen katrana sütun kromatografisi uygulanmış, n-pentanda çözünen kısmı %56, asfalten içeriğinin ise % 44 olduğu ZSM-5 katalizörüyle elde edilen sıvı ürünün ise en yüksek malten (n-pentanda çözünenler) içeriğine sahip olduğu saptanmıştır.

Alifatik içeriğin ısı parçalanmayla % 20, doğal zeolit ile % 30, ZSM-5 katalizörüyle % 18 iken H-Y tipi zeolit kullanıldığında % 32’lere kadar çıktığı gözlenmiştir. H-Y ve DZ katalizörlerinin kullanılması en yüksek alifatik içeriğe sahip sıvı ürünlerin elde edilmesini sağlamıştır.

En yüksek aromatik içeriğe sahip sıvı ürün ise ZSM-5 katalizörü kullanıldığında (% 40) elde edilmiştir.

Sıvı ürünlerin metanol alt fraksiyonları incelendiğinde; polar bileşiklerin ısı parçalanmayla % 55, doğal zeolit ile % 45, ZSM-5 katalizörüyle % 42 ve H-Y tipi zeolit kullanımıyla da % 36’lara kadar indiği saptanmıştır. Katalizör kullanımının polar içeriği azalttığı, aromatik ve alifatik içeriği arttırdığı görülmüştür. İki kademeli reaktörden elde edilen katranın en yüksek polar içeriğe sahip olduğu belirlenmiştir.

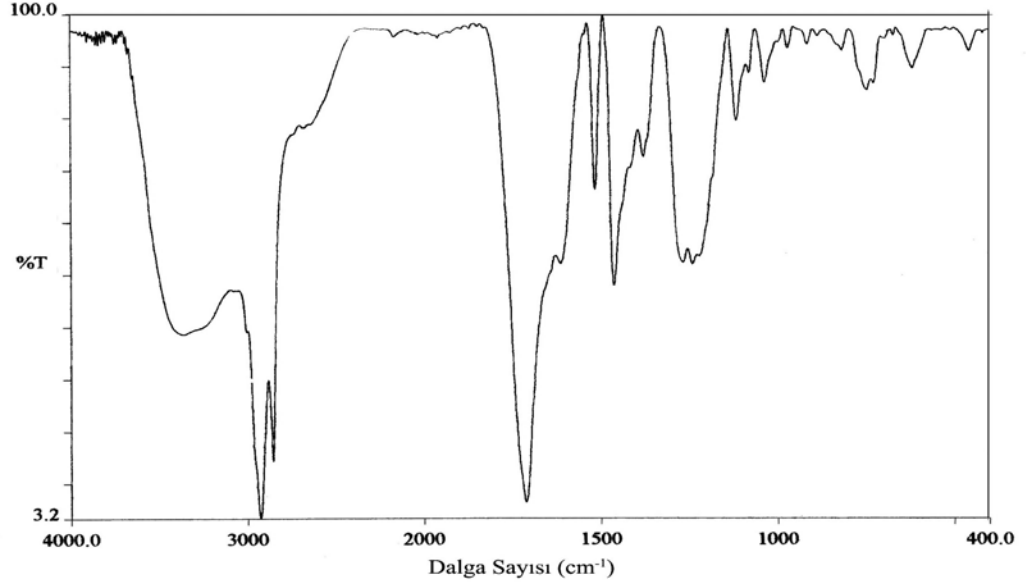
Çizelge 8.32. İki kademeli reaktörde yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı Ürün	n-Pentanda Çözünmeyenler (%)	n-Pentanda Çözünenler (Maltenler) (%)		
		n-Pentan Alt Fraksiyonu (%)	Toluen Alt Fraksiyonu (%)	Metanol Alt Fraksiyonu (%)
Çelik Bilye*	45	55		
		20	26	55
Doğal Zeolit*	41	59		
		30	25	45
ZSM-5*	35	65		
		18	40	42
H-Y*	39	61		
		32	32	36
Katran*	44	56		
		16	15	69

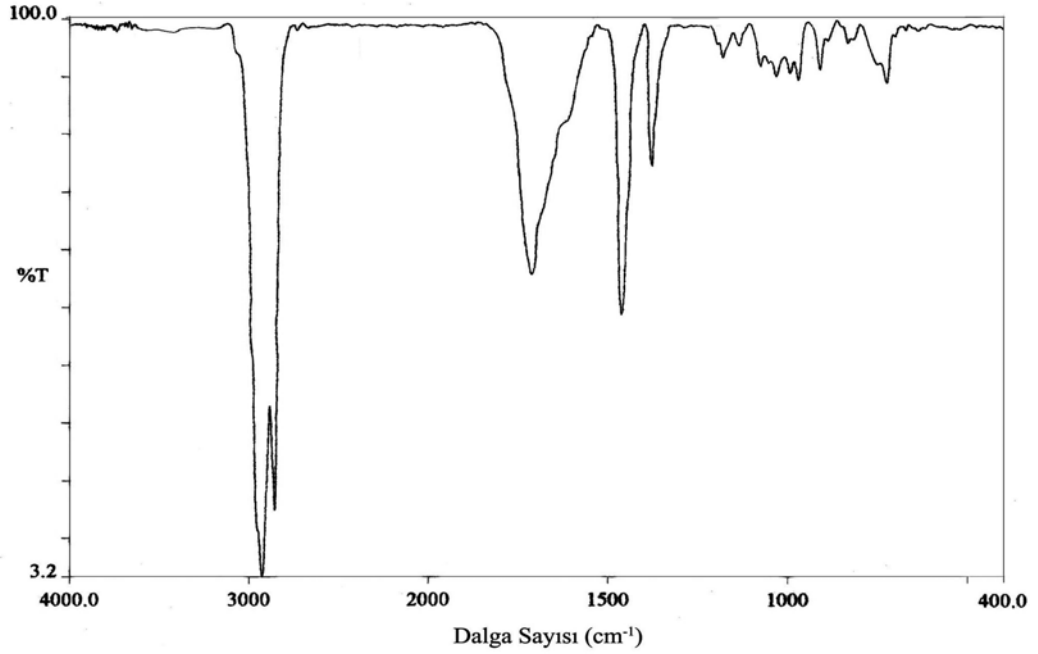
* Tüm sıvı örnekler ikinci kademe sıcaklığı 400 °C ve optimum katalizör oranlarının (DZ % 20; ZSM-% 10; H-Y % 5) kullanıldığı deneylerden seçilmiştir.

8.5.5. Piroliz sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

Şekil 8.19 ve 8.20’de sepet kullanılmadan yapılan pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları, Çizelge 8.33’de ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

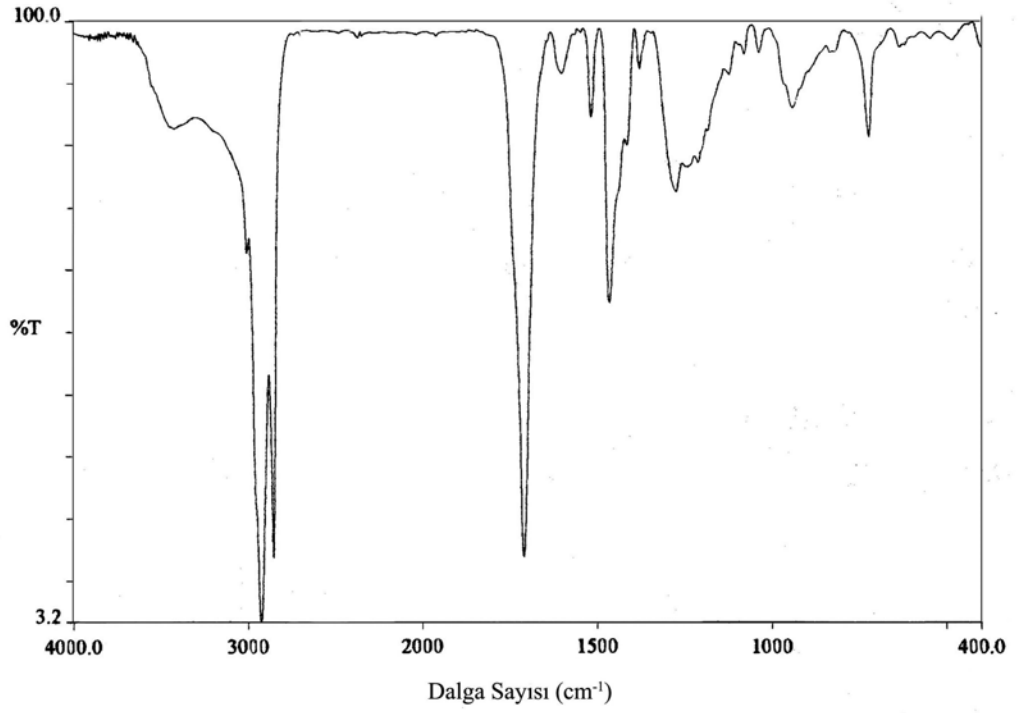


(a)

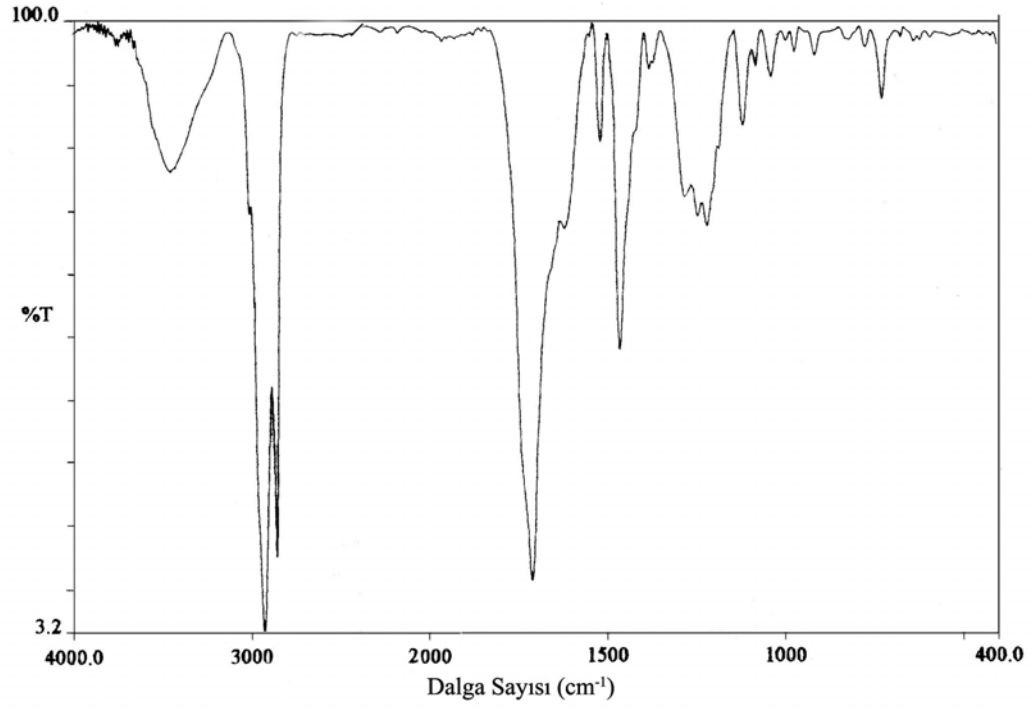


(b)

Şekil 8.19. Sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

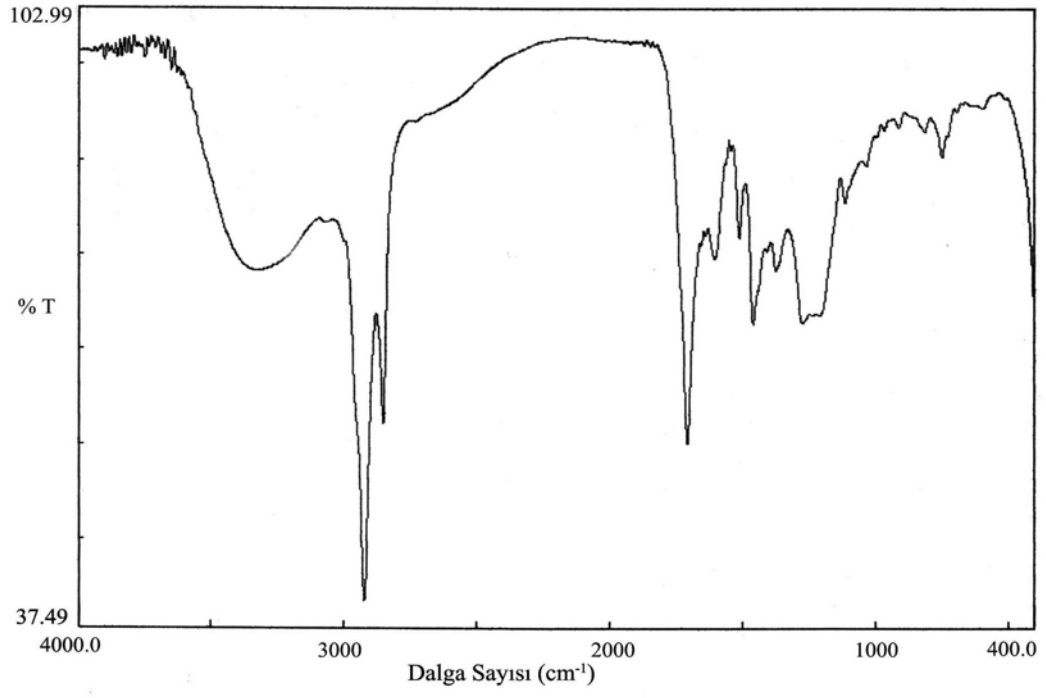
Şekil 8.20. Sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonunun (b) FT-IR spektrumları

Çizelge 8.33. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

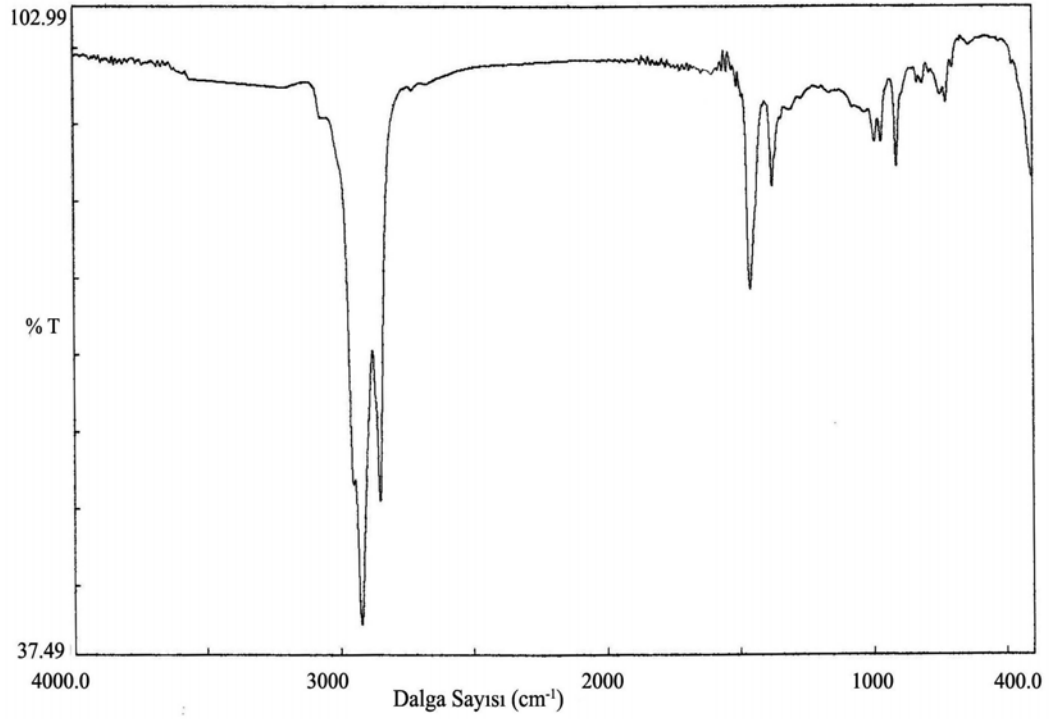
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	+	+
3040-3000	+	-	+	+
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	+	+	+
1625-1590	+	-	-	+
1600,1580, 1500,1450	+	-	+	+
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	+	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	-	+

Şekil 8.19 ve 8.20’de verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.33’den de görüldüğü gibi, 3600-3400 cm^{-1} deki merkezlenen geniş band O-H gerilme, 1350-1260 cm^{-1} ’deki band O-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 3040- 3000 cm^{-1} gözlenen C-H gerilme titreşim bandı, aromatik halkaya bağlı olup, 1600,1580, 1500 ve 1450 cm^{-1} ’de bulunan C=C gerilme bandları ve 1275-1200 cm^{-1} ’de ki asimetric eter gerilme bandı n-pentan haricindeki tüm alt fraksiyonlarda ve sıvı üründe görülmektedir. 2980-2850 cm^{-1} ’de alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilme, 1465, 1450 ve 1380 cm^{-1} ’de görülen alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H düzlem içi eğilme ve 1770-1700 cm^{-1} arasında aldehit ve ketonlara ait karbonil gerilmesi hem sıvı üründe hem de tüm alt fraksiyonlarında bulunmaktadır.

Şekil 8.21 ve 8.22’de sepet kullanılarak yapılan pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları, Çizelge 8.34’de ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

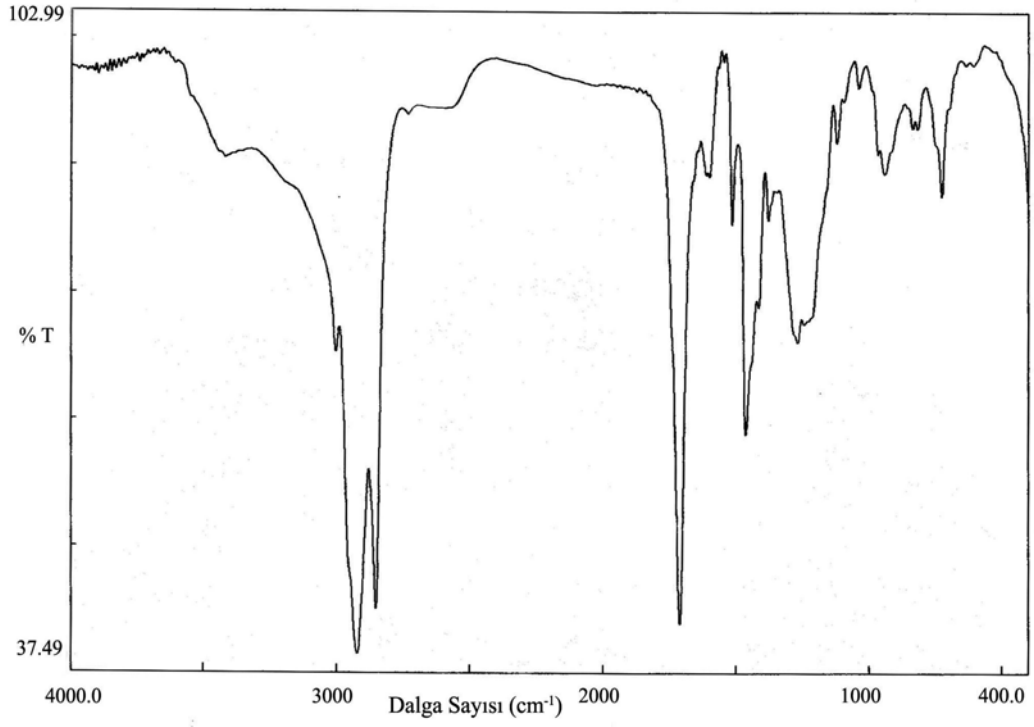


(a)

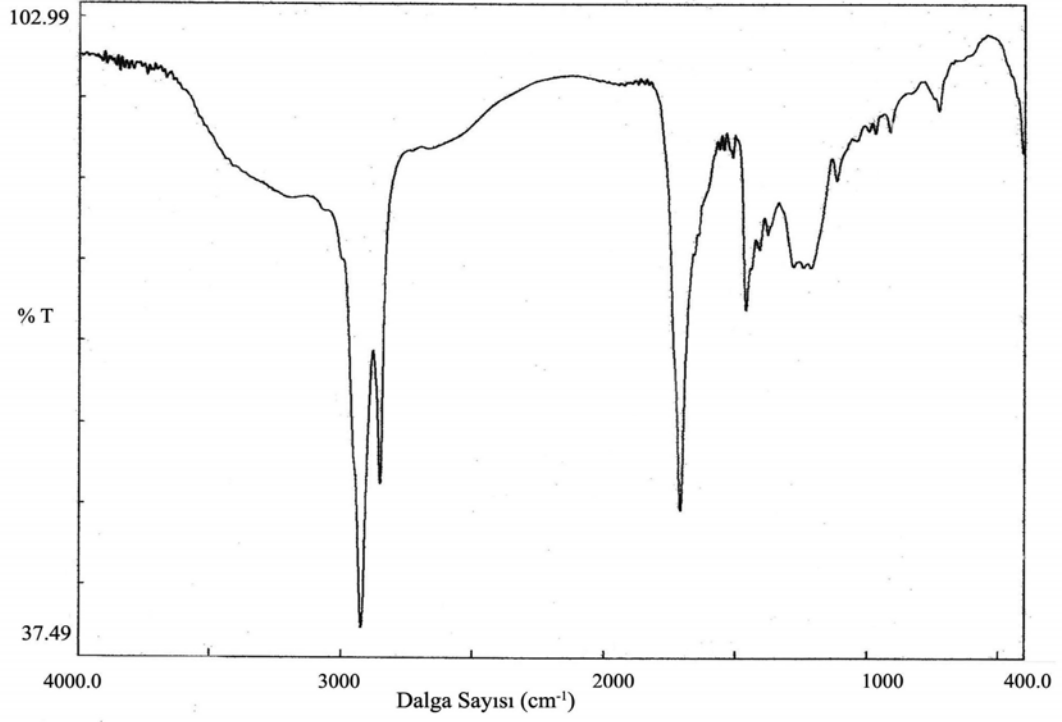


(b)

Şekil 8.21. Sepetli yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

Şekil 8.22. Sepetli yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları

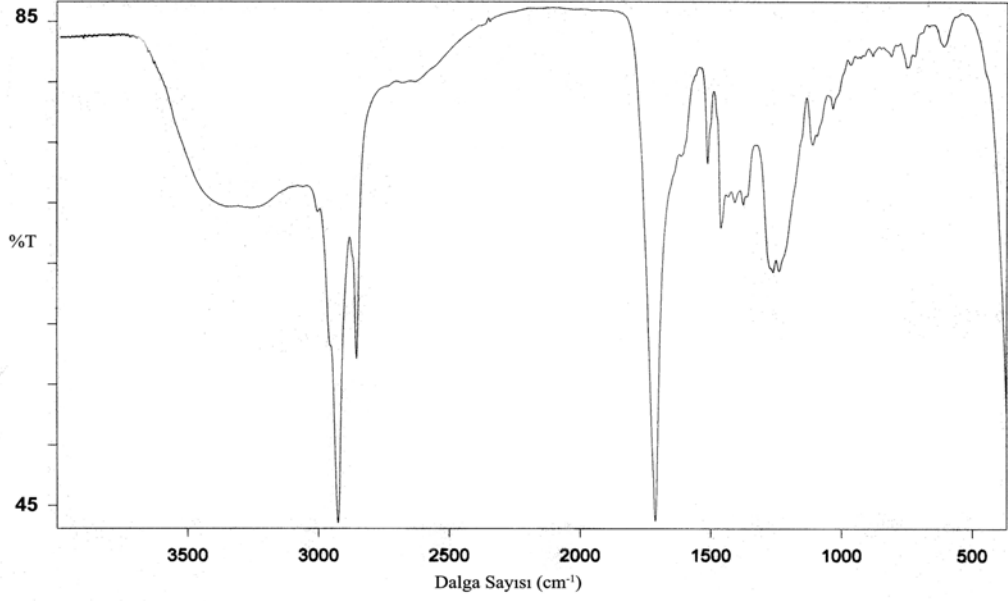
Çizelge 8.34. Sepet kullanılarak yapılan pirinanın hızlı piroliziyle elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	-	+
3040-3000	+	-	+	-
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	-	+	+
1625-1590	+	+	+	-
1600,1580, 1500,1450	+	-	+	-
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	+	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	+	+

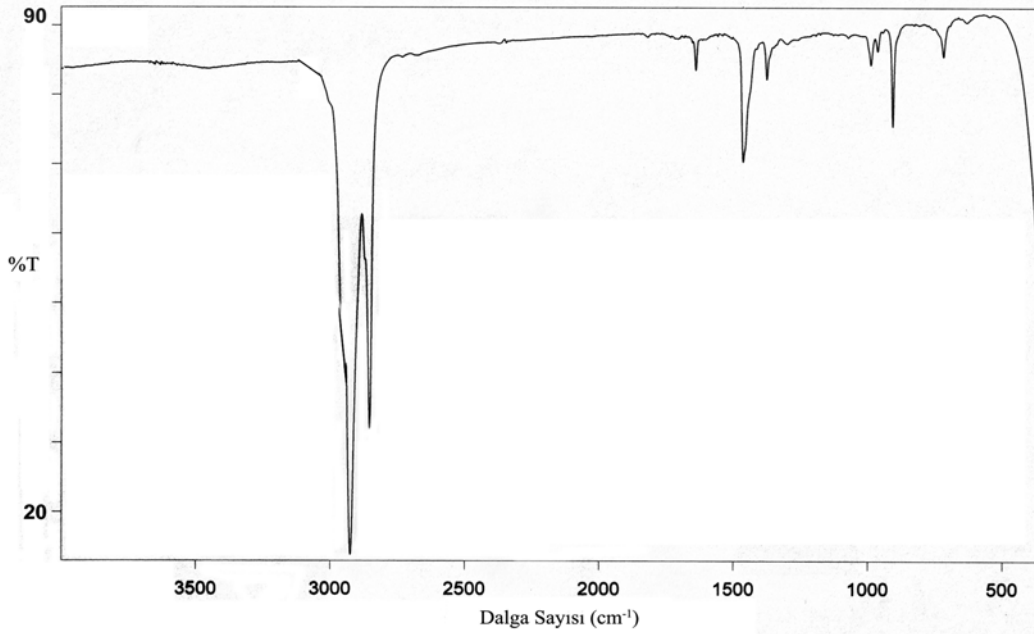
Şekil 8.21 ve 8.22’de verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.34’den de görüldüğü gibi, sıvı ürün ve metanol alt fraksiyonunda $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ de görülen yayvan pik OH gerilme ve $1350-1260 \text{ cm}^{-1}$ ’deki ise O-H eğilme titreşim bandlarıdır. $3040-3000 \text{ cm}^{-1}$ dolaylarındaki aromatik C-H gerilme ve $1600, 1500, 1580$ ve 1450 cm^{-1} ’de görülen aromatik C=C gerilme titreşim bandı yalnızca sıvı ürün ve toluen alt fraksiyonunda görülmektedir. $2980-2850 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarına ait asimetric ve simetric C-H gerilme, $1465, 1450$ ve 1380 cm^{-1} ’de ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H eğilme titreşim bandları sıvı ürün ve tüm alt fraksiyonlarda bulunmaktadır. $1770-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasında aldehit ve ketonlara ait karbonil gerilme ve $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$ ’de asimetric eter gerilme titreşim bandlarına n-pentan alt fraksiyonunda; $1625-1590 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki olefinik C=C gerilme bandına yalnız metanol alt fraksiyonunda rastlanmıştır.

8.5.6. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

İki kademeli reaktörde çelik bilye ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.23 ve 8.24'de, Çizelge 8.35'de ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

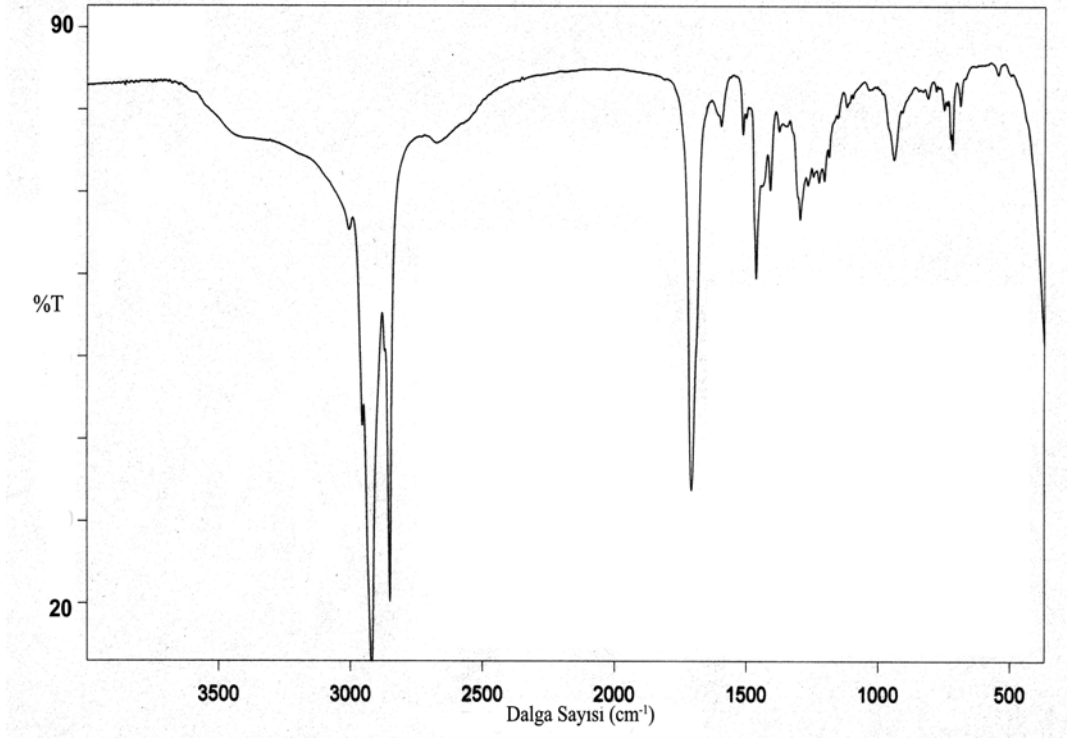


(a)

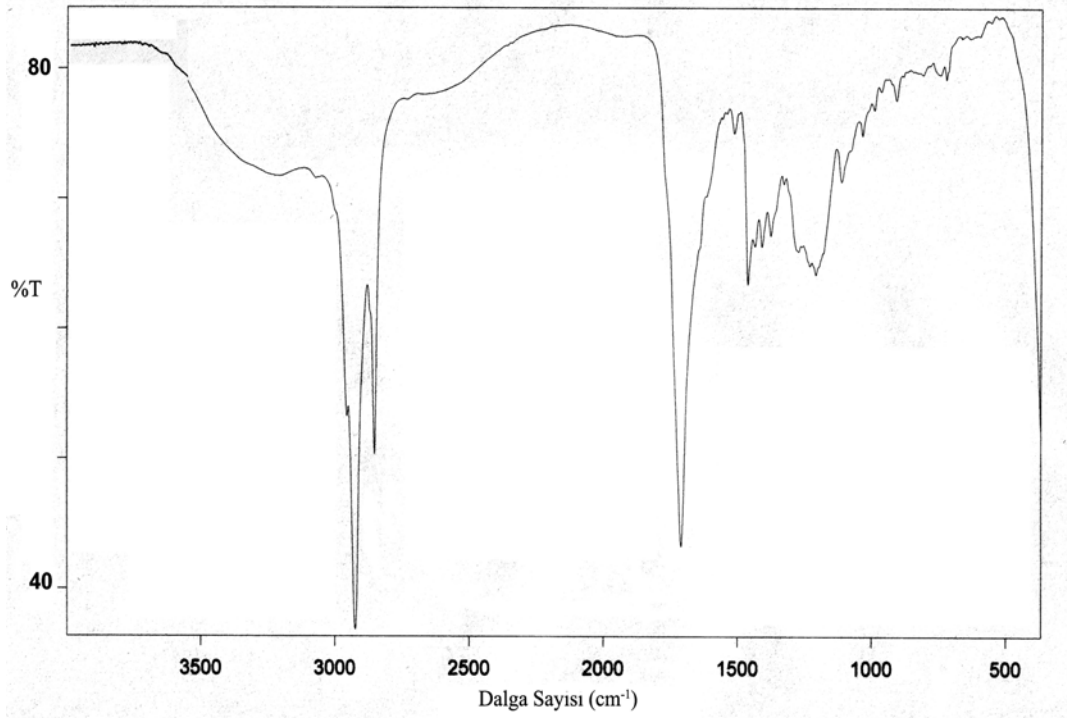


(b)

Şekil 8.23. İki kademeli reaktörde çelik bilye ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

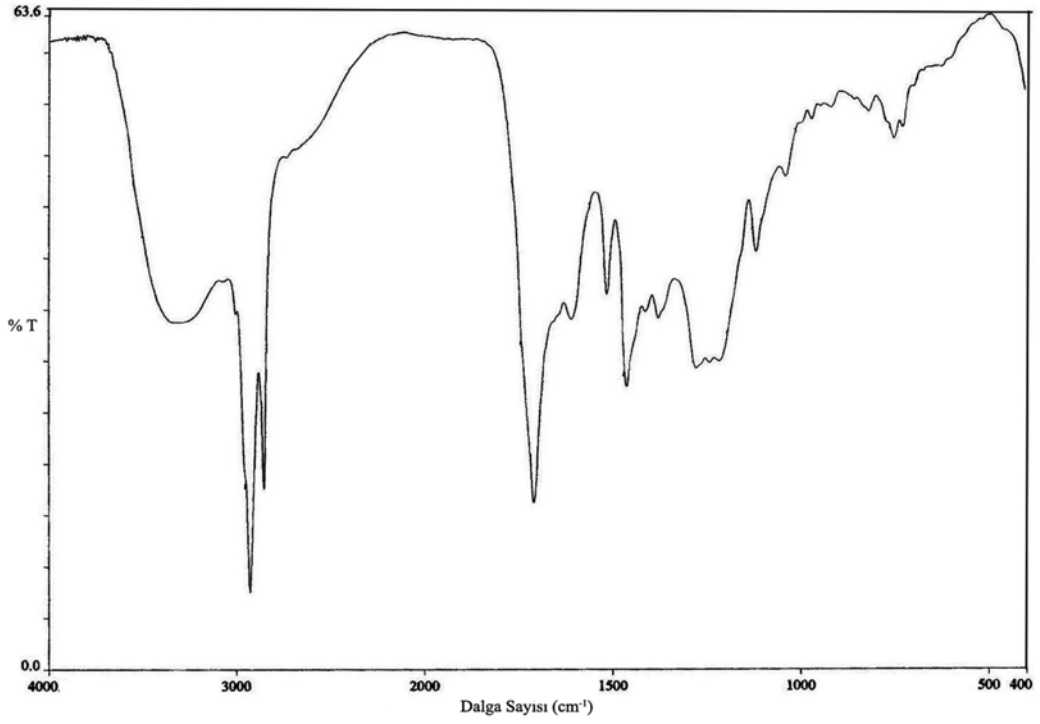
Şekil 8.24. İki kademeli reaktörde çelik bilye ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları

Çizelge 8.35. İki kademeli reaktörde çelik bilye kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

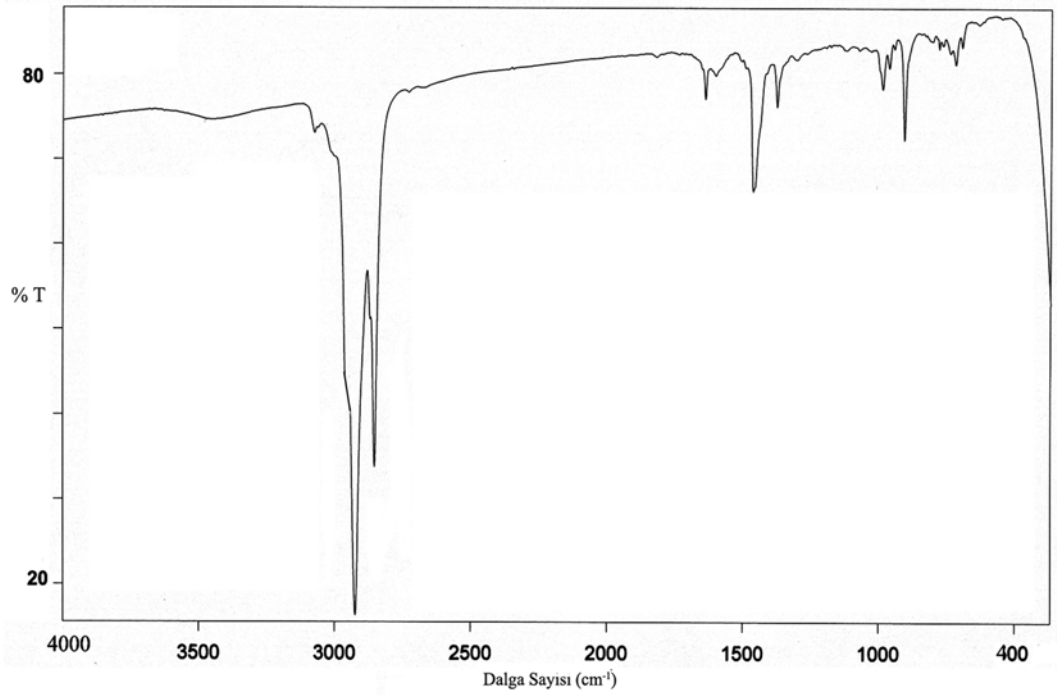
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	-	+
3040-3000	+	-	+	-
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	-	+	+
1625-1590	+	+	+	-
1600,1580, 1500,1450	+	-	+	+
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	-	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	+	+

Şekil 8.23 ve 8.24’de verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.35’den de görüldüğü gibi, $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ de merkezlenen yayvan pik, O-H gerilme titreşimi ve $1350-1260 \text{ cm}^{-1}$ OH eğilme bandları, n-pentan ve toluen alt fraksiyonlarında bulunmamaktadır. $3040-3000 \text{ cm}^{-1}$ dolaylarında aromatik halkanın C-H gerilme ve $1600,1580, 1500$ ve 1450 cm^{-1} ’de görülen aromatik C=C gerilme titreşim bandları yalnızca sıvı ürün, toluen ve metanol alt fraksiyonlarında görülmektedir. $2980-2930 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının asimetrik C-H gerilme, $2870-2850 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik C-H gerilme titreşim bandı gözlenmektedir. $1465, 1450$ ve 1380 cm^{-1} ’de görülen alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H eğilme bandları hem sıvı üründe hem de tüm alt fraksiyonlarında bulunmaktadır. $1770-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen karbonil gerilme bandı ve $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$ ’de asimetrik eter gerilme titreşim bandı n-pentan alt fraksiyonunun da, $1625-1590 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki olefinik C=C gerilme bandına ise metanol alt fraksiyonunda rastlanmamaktadır.

Doğal zeolit ile iyileştirilmiş sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.25 ve 8.26’da, Çizelge 8.36’da ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

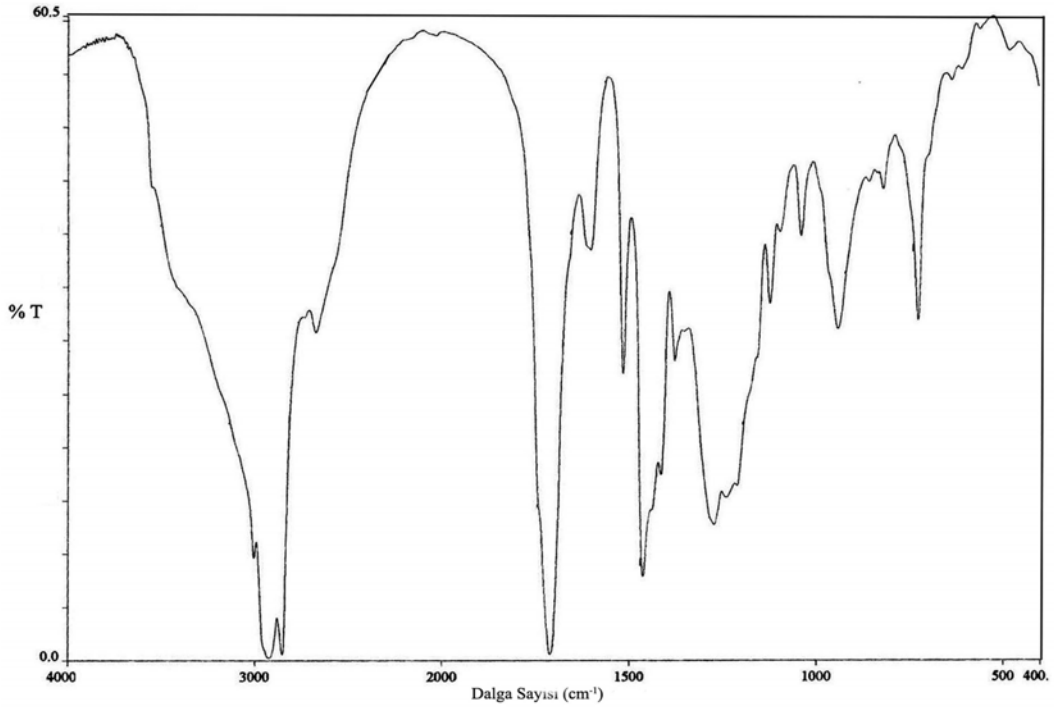


(a)

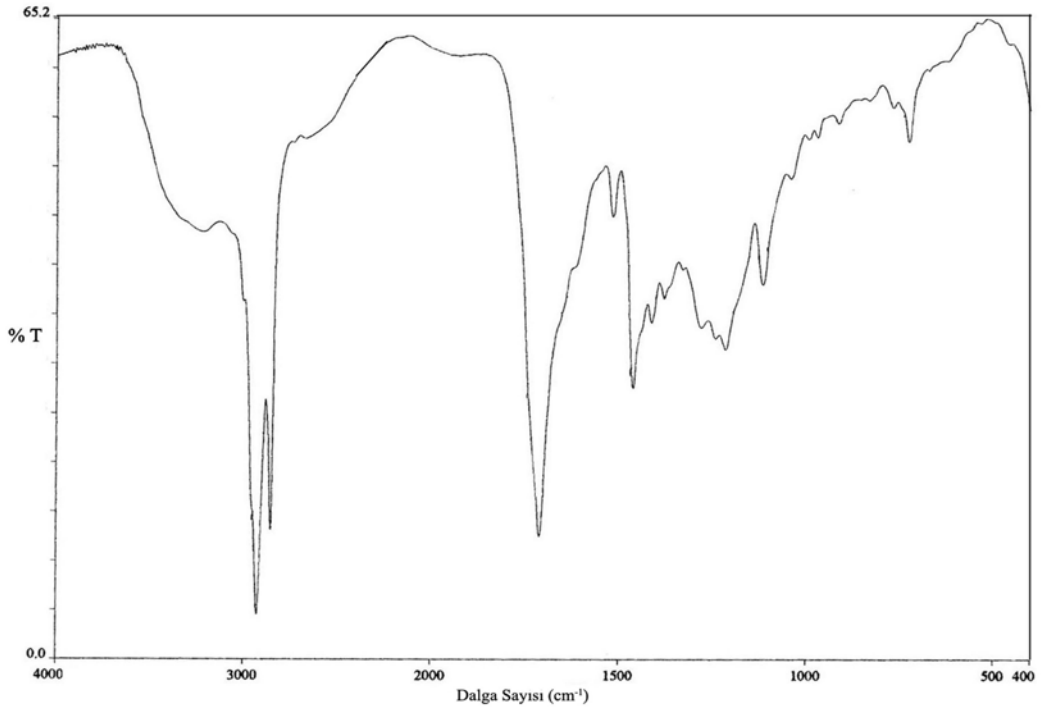


(b)

Şekil 8.25. İki kademeli reaktörde doğal zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

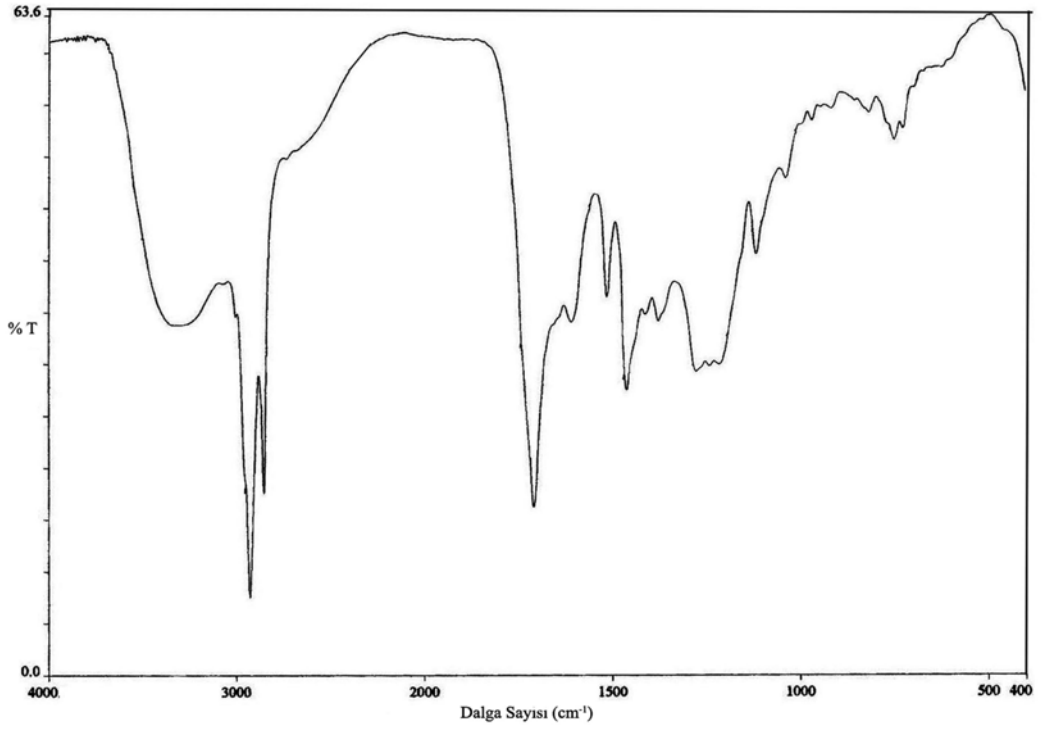
Şekil 8.26. İki kademeli reaktörde doğal zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları

Çizelge 8.36. İki kademeli reaktörde doğal zeolit kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

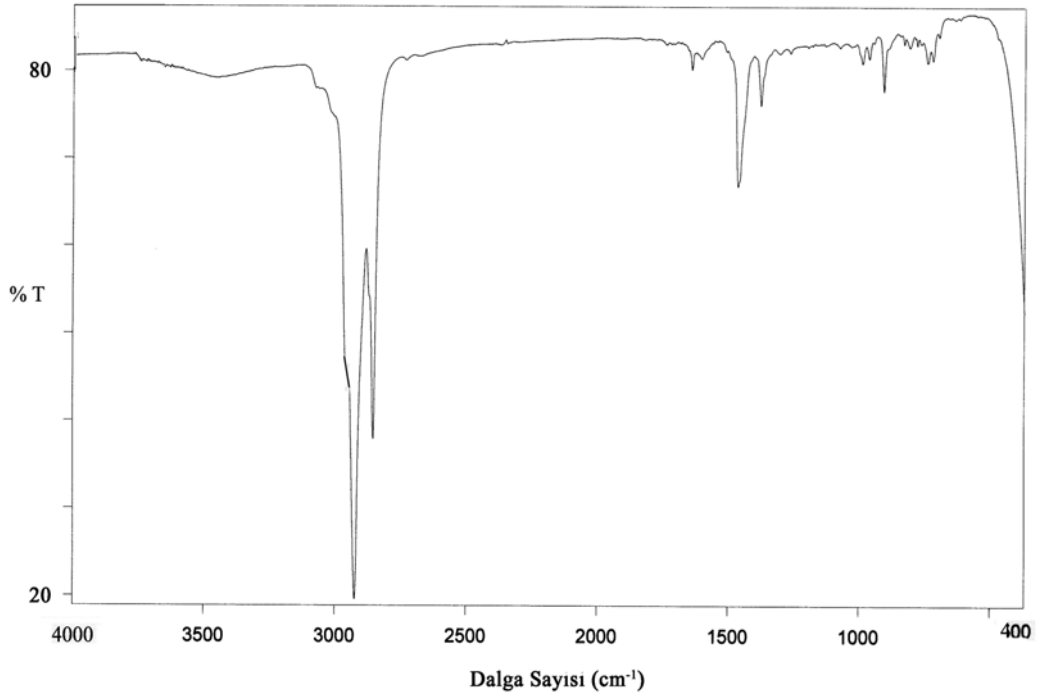
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	-	+
3040-3000	+	-	+	+
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	-	+	+
1625-1590	+	+	+	+
1600,1580, 1500,1450	+	-	+	+
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	-	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	+	+

Şekil 8.25 ve 8.26’da verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.36’dan da görüldüğü gibi, sıvı ürün ve metanol alt fraksiyonunda $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ de merkezlenen yayvan pik, O-H gerilme ve $1350-1260 \text{ cm}^{-1}$ ’deki O-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. Aromatik halkaya ait $3040-3000 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen C-H gerilme ve $1600,1580,1500$ ve 1450 cm^{-1} ’deki C=C gerilme titreşim bandları beklenildiği gibi n-pentan alt fraksiyonunda bulunmamaktadır. $2980-2850 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilme titreşim bandları, $1465, 1450$ ve 1380 cm^{-1} ’de görülen alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H eğilme bandları hem sıvı üründe hem de tüm alt fraksiyonlarında bulunmaktadır. $1770-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen karbonil gerilme bandı ve $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$ ’de asimetric eter gerilme titreşim bandı yalnızca n-pentan alt fraksiyonun da gözlenmemektedir.

ZSM-5 ile iyileştirilmiş sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.27 ve 8.28’de, Çizelge 8.37’de ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

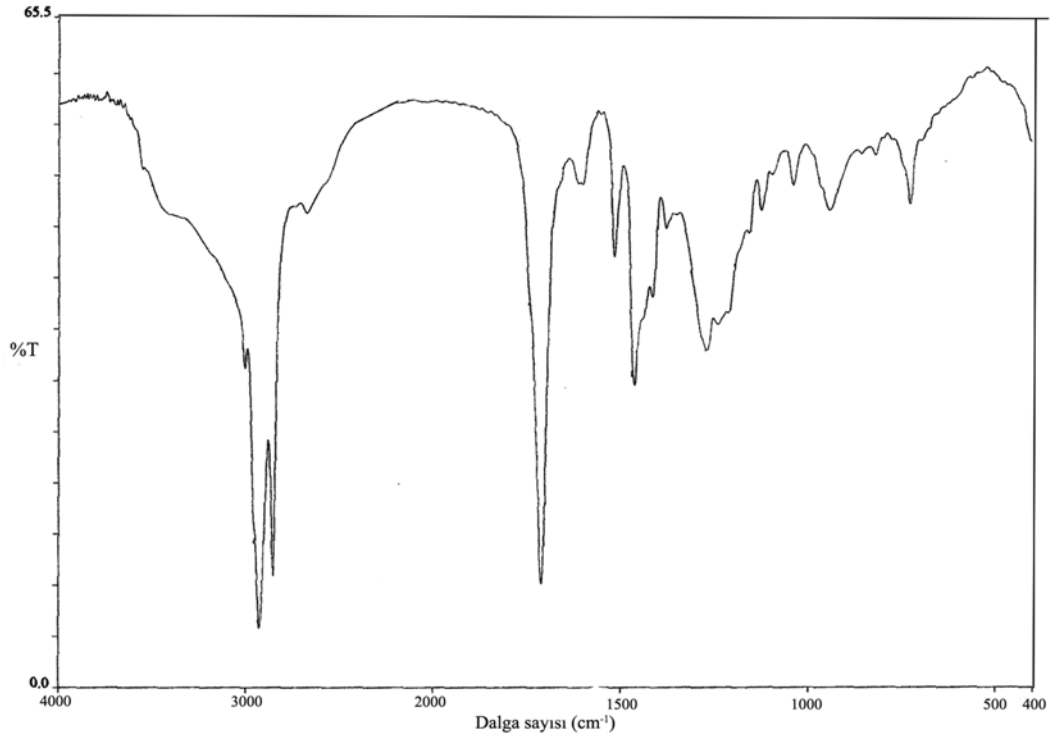


(a)

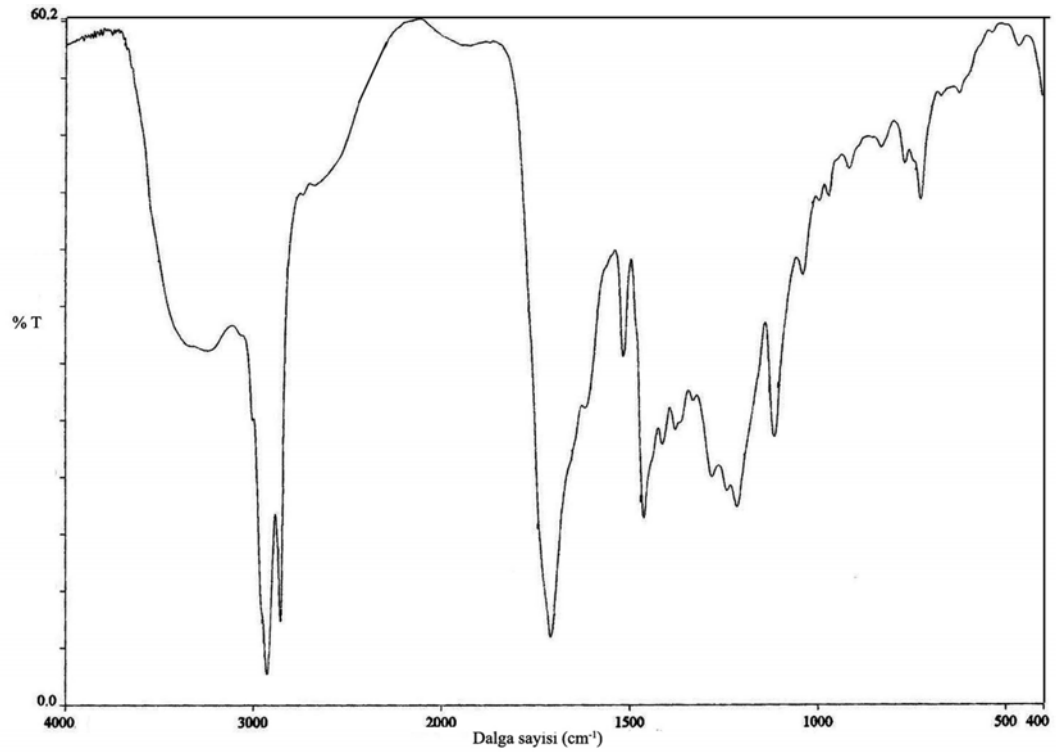


(b)

Şekil 8.27. İki kademeli reaktörde ZSM-5 ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

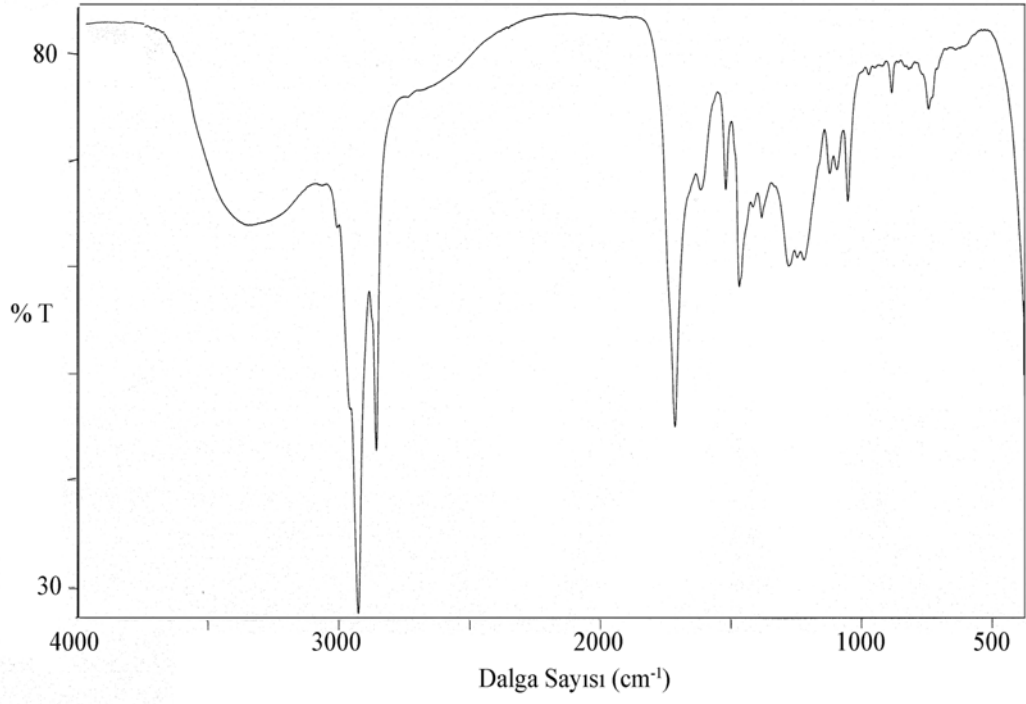
Şekil 8.28. İki kademeli reaktörde ZSM-5 ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları

Çizelge 8.37. İki kademeli reaktörde ZSM-5 kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

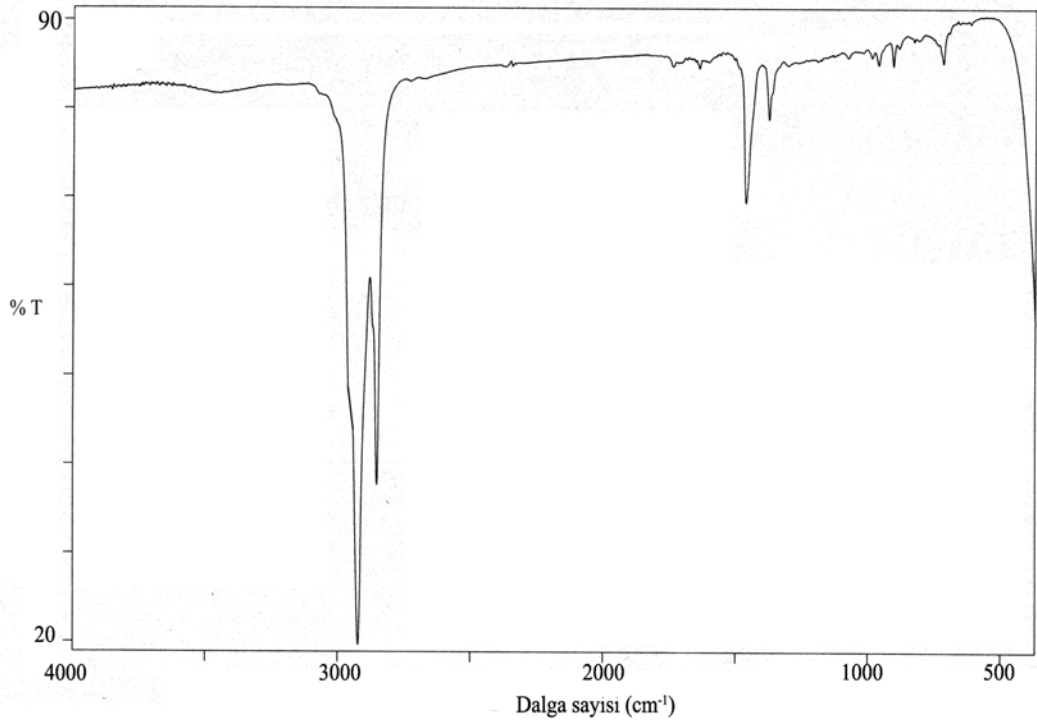
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	-	+
3040-3000	+	-	+	+
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	-	+	+
1625-1590	+	+	+	+
1600,1580, 1500,1450	+	-	+	+
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	-	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	+	+

Şekil 8.27 ve 8.28'de verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.37'den de görüldüğü gibi, 3600-3400 cm^{-1} 'de merkezlenen yayvan, O-H gerilme ve 1350-1260 cm^{-1} 'de O-H eğilme bandları sadece sıvı ürün ve metanol alt fraksiyonunda gözlenmektedir. 3040-3000 cm^{-1} 'de aromatik halkanın C-H gerilme ve 1600,1580 1500 ve 1450 cm^{-1} 'de ise aromatik halka C=C gerilme titreşim bandlarına yalnızca n-pentan alt fraksiyonunda rastlanmamaktadır. 2980-2850 cm^{-1} arasında ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilmesi, 1465, 1450 ve 1375 cm^{-1} 'de görülen alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H eğilme bandları sıvı üründe ve tüm alt fraksiyonlarında bulunmaktadır. 1770-1700 cm^{-1} arasındaki gerilme bandı keton, aldehit karbonil gruplarına ve 1275-1200 cm^{-1} 'deki asimetric eter gerilme titreşim bandı yalnızca n-pentan alt fraksiyonunda bulunmamaktadır.

HY zeoliti ile iyileştirilmiş sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.29 ve 8.30'da, Çizelge 8.38'de ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

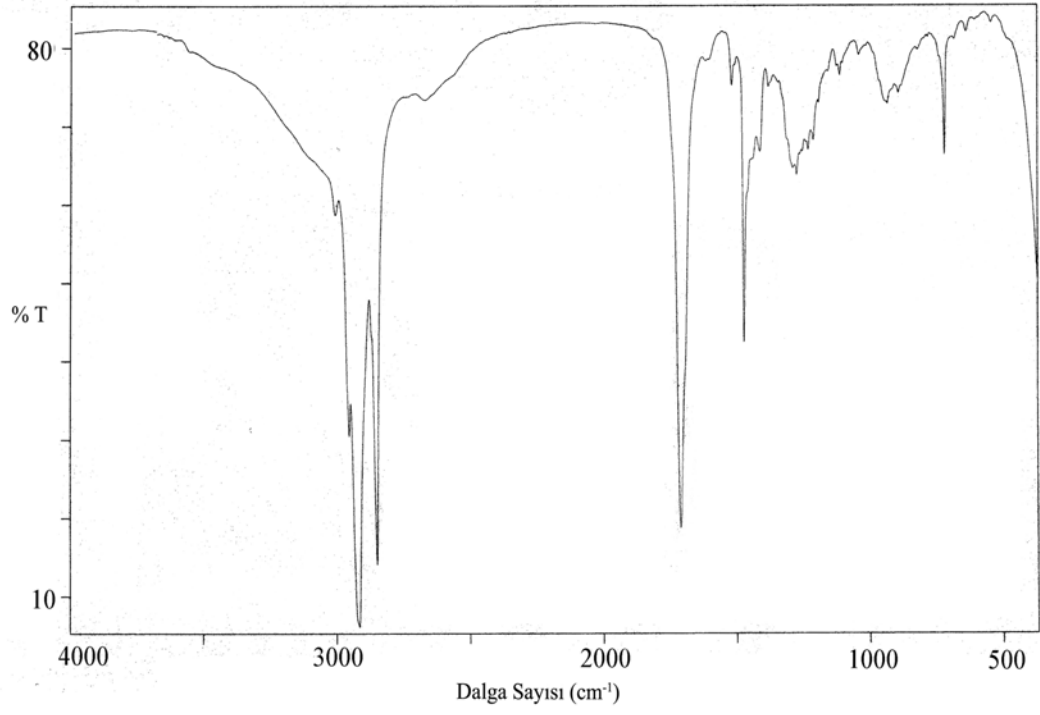


(a)

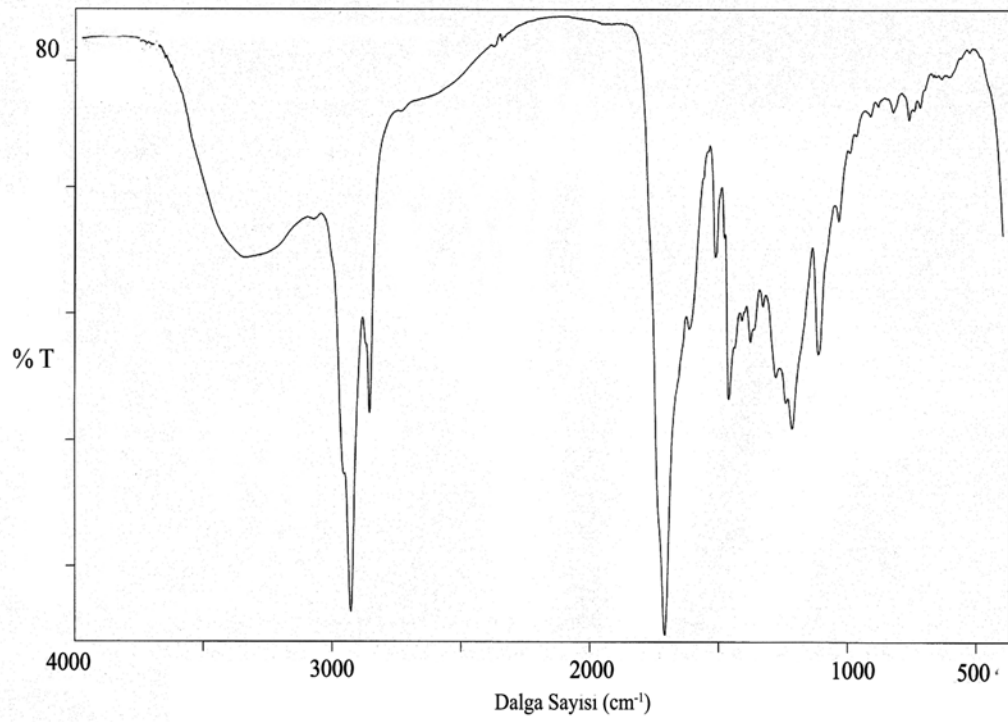


(b)

Şekil 8.29. İki kademeli reaktörde H-Y tipi zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürün (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

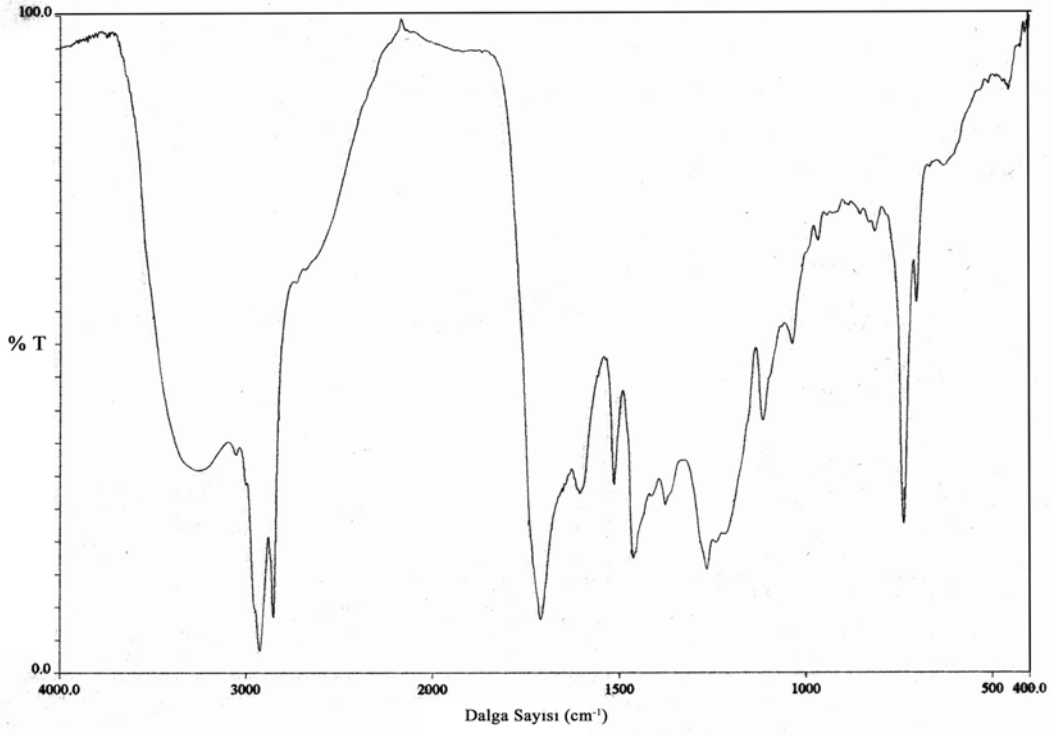
Şekil 8.30. İki kademeli reaktörde H-Y tipi zeolit ile yapılan deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları

Çizelge 8.38. İki kademeli reaktörde H-Y tipi zeolit kullanılarak elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

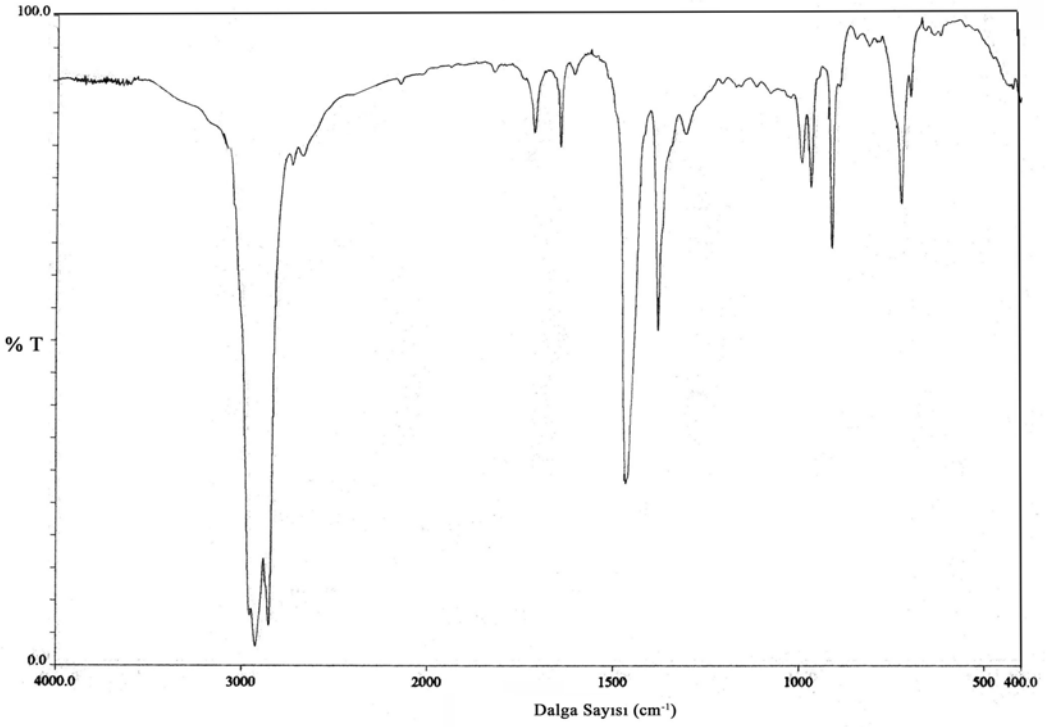
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	-	+
3040-3000	+	-	+	+
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	-	+	+
1625-1590	+	-	-	+
1600, 1580, 1500,1450	+	-	+	+
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	-	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	+	+

Şekil 8.29 ve 8.30’da verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.38’den de görüldüğü gibi, sıvı ürün ve metanol alt fraksiyonunda $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ ’de merkezlenen yayvan O-H gerilme ve $1350-1260 \text{ cm}^{-1}$ ’de ise O-H eğilme titreşim bandları bulunmaktadır. $3040-3000 \text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik halkanın C-H gerilme ve $1600,1580, 1500, 1450 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülen aromatik halkanın C=C gerilme bandlarına yalnızca n-pentan alt fraksiyonunda rastlanmamaktadır. $2980-2850 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilmesi $1465, 1450$ ve 1375 cm^{-1} ’de ise alifatik C-H eğilme bandları hem sıvı üründe hem de tüm alt fraksiyonlarında gözlenmektedir. $1770-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki karbonil ve $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$ ’deki asimetric eter gerilme titreşim bandları yalnızca n-pentan alt fraksiyonun da bulunmamaktadır.

İki kademeli reaktörden elde edilen katran ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.31 ve 8.32’de, Çizelge 8.39’da ise elde edilen spektrumların değerlendirilmesi verilmiştir.

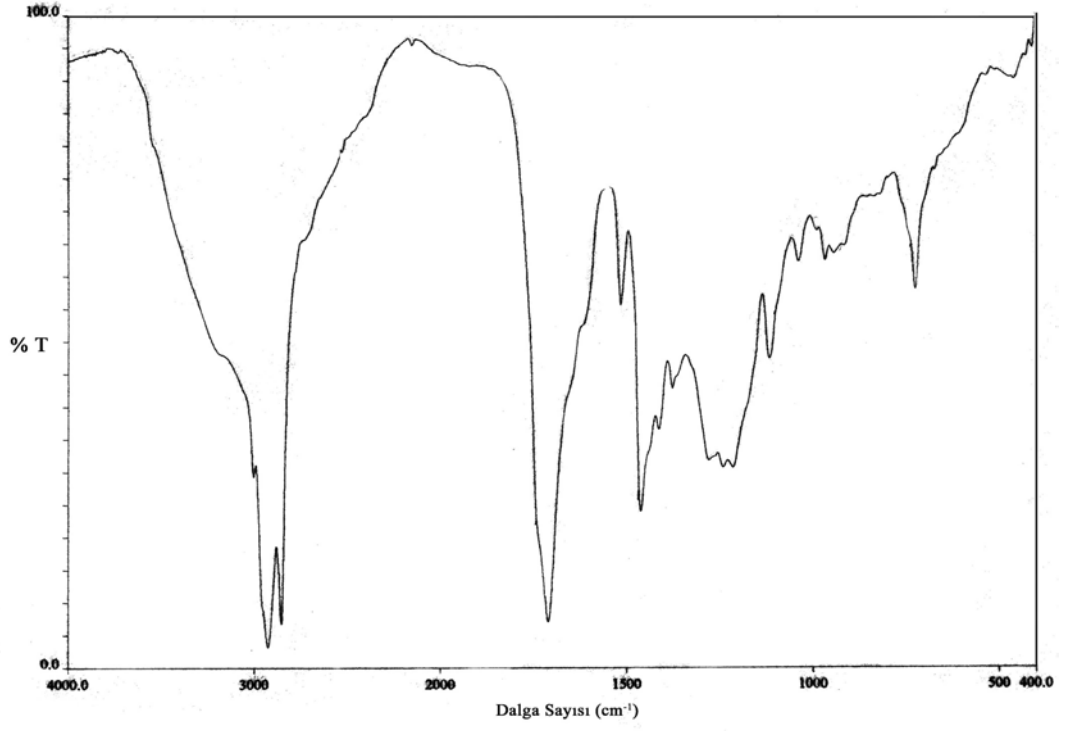


(a)

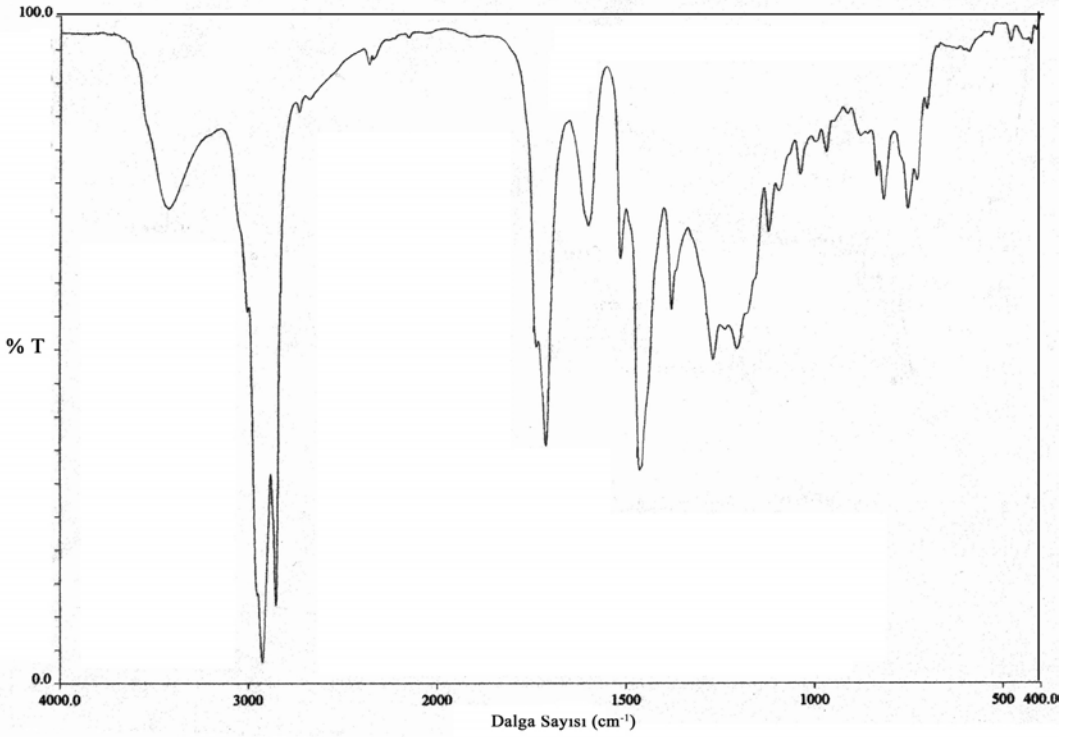


(b)

Şekil 8.31. İki kademeli reaktörde yapılan deneylerden elde edilen katran (a), n-pentan alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları



(a)



(b)

Şekil 8.32. İki kademeli reaktörde yapılan deneylerden elde edilen katramın toluen alt fraksiyonu (a), metanol alt fraksiyonu (b) FT-IR spektrumları

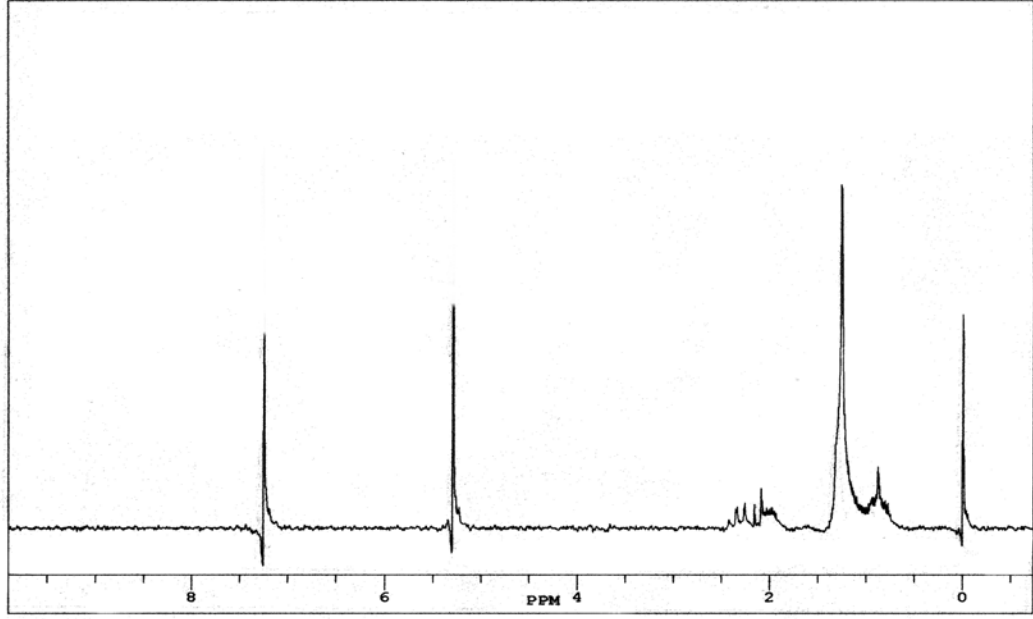
Çizelge 8.39. İki kademeli reaktörden elde edilen katran ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Sıvı Ürün	n-Pentan Alt Fraksiyonu	Toluen Alt Fraksiyonu	Metanol Alt Fraksiyonu
3600-3400	+	-	-	+
3040-3000	+	-	+	+
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1770-1700	+	+	+	+
1625-1590	+	+	-	-
1600,1580, 1500,1450	+	-	+	+
1465, 1450, 1380	+	+	+	+
1350-1260	+	-	-	+
1275-1200	+	-	+	+
1150-1070	+	-	+	-

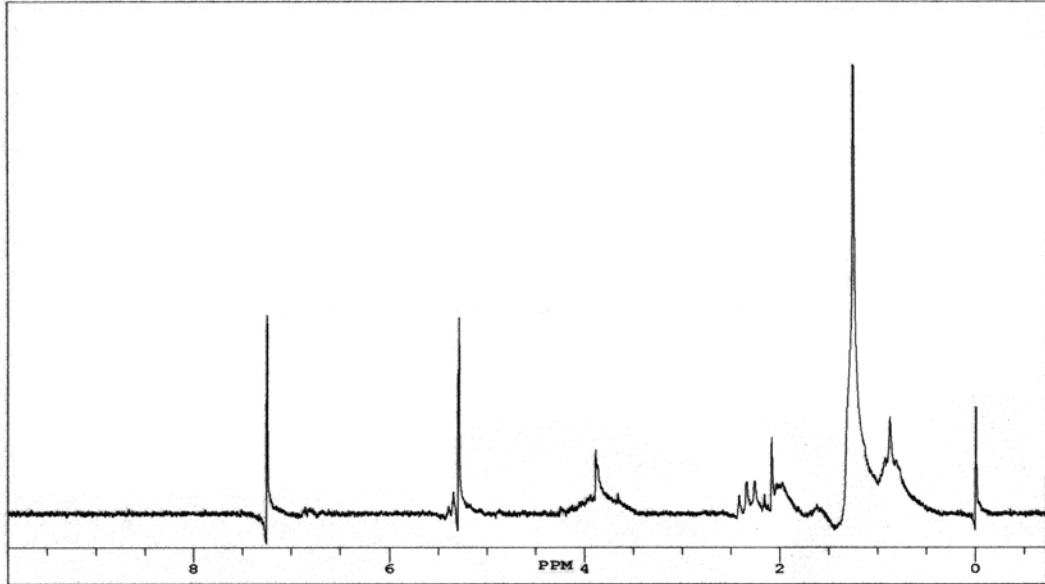
Şekil 8.31 ve 8.32’de verilen spektrumlardan ve Çizelge 8.39’dan da görüldüğü gibi, sıvı ürün ve metanol alt fraksiyonunda $3600-3400 \text{ cm}^{-1}$ ’de yayvan O-H gerilme ve $1350-1260 \text{ cm}^{-1}$ ’de O-H eğilme titreşim bandları gözlenmektedir. $3040-3000 \text{ cm}^{-1}$ ’de aromatik halkanın C-H gerilme ve $1600,1580,1500$ ve 1450 cm^{-1} ’de aromatik C=C gerilme titreşim bandları yalnızca n-pentan alt fraksiyonunda rastlanmamaktadır. $2980-2850 \text{ cm}^{-1}$ arasında ise alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetric ve simetric C-H gerilmeleri bulunmaktadır. $1465, 1450$ ve 1380 cm^{-1} ’de görülen alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H eğilme bandları hem sıvı üründe hem de tüm alt fraksiyonlarında bulunmaktadır. $1770-1700 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki aldehit ve ketonlara ait karbonil gerilme band hem sıvı ürün hem de tüm alt fraksiyonlarında gözlenirken, $1275-1200 \text{ cm}^{-1}$ ’de asimetric eter gerilme titreşim bandı n-pentan alt fraksiyonunda rastlanmamaktadır.

8.5.7. Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumları

Sepetli ve sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünlerinin ^1H -NMR spektrumları Şekil 8.33'de ve hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Çizelge 8.40'da verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8.33. Sepetsiz (a) ve sepetsiz (b) yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumları

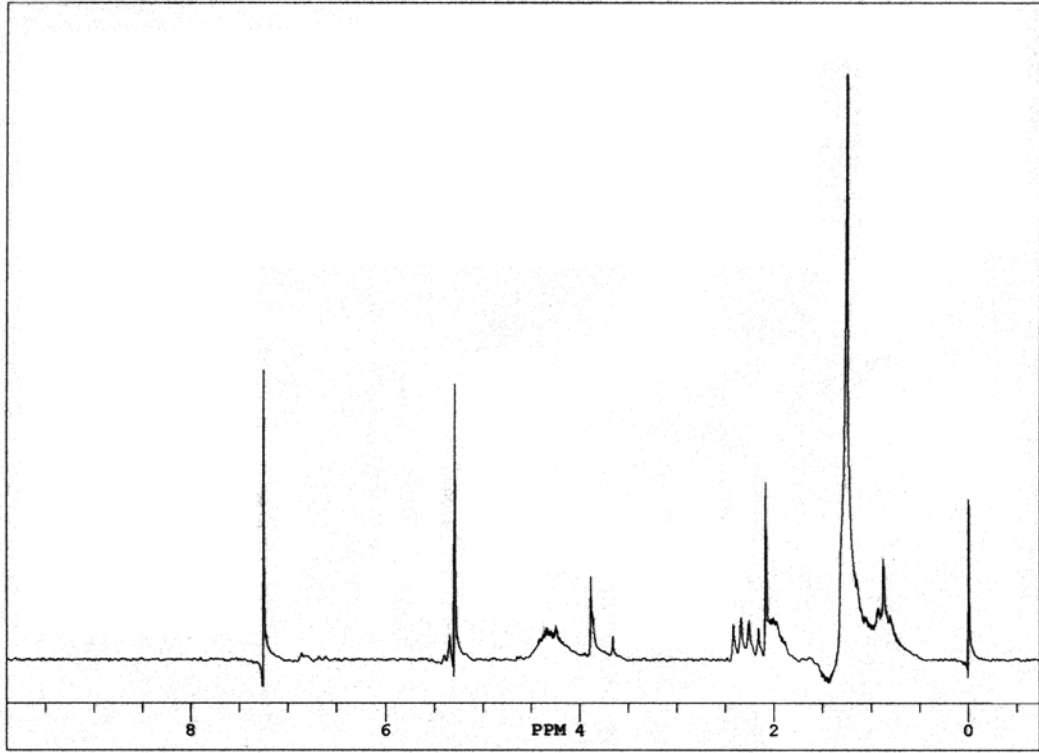
Çizelge 8.40. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sepetsiz	Sepetli
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	1,0-0,5	10,27	11,56
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	1,5-1,0	29,77	33,82
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	2,0-1,5	1,37	2,41
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	3,0-2,0	18,74	12,11
TOPLAM ALİFATİKLER	3,0-0,5	60,15	59,90
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	---	6,41
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	24,68	16,46
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	15,18	17,23

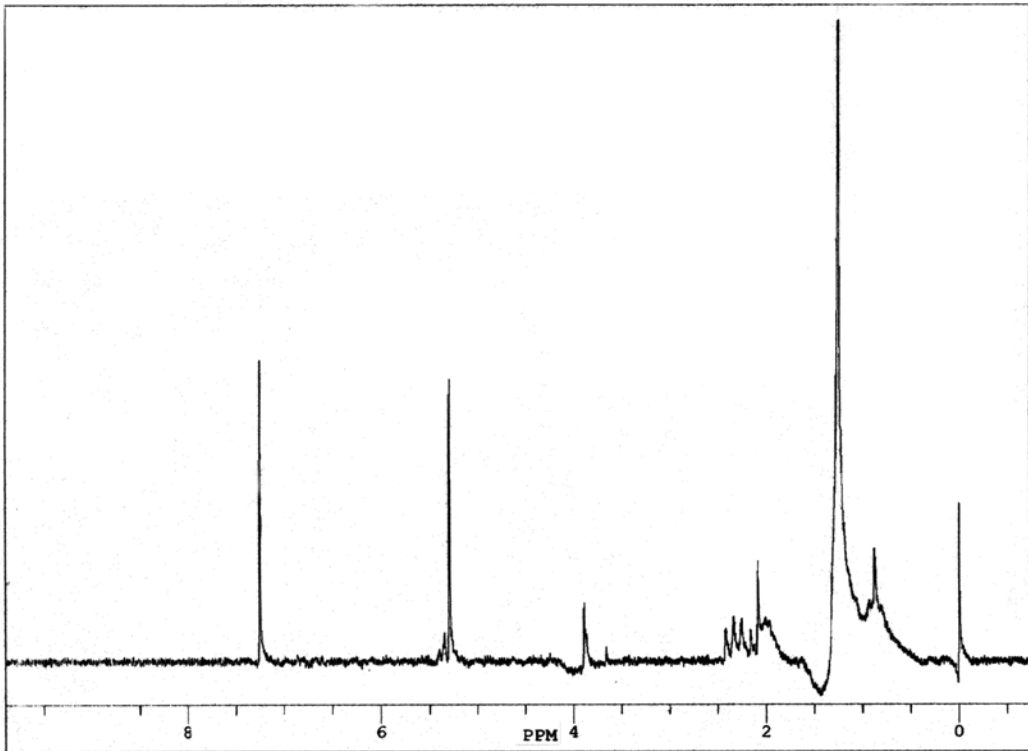
Sepetli ve sepetsiz yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünler yaklaşık % 60 oranında alifatik gruplar içermektedir. Sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen sıvı üründe hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi grupları bulunmamakta, buna karşın sepet kullanılan deneylerden elde edilen sıvı ürün % 6,41 oranında bu grupları içermektedir.

8.5.8. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları

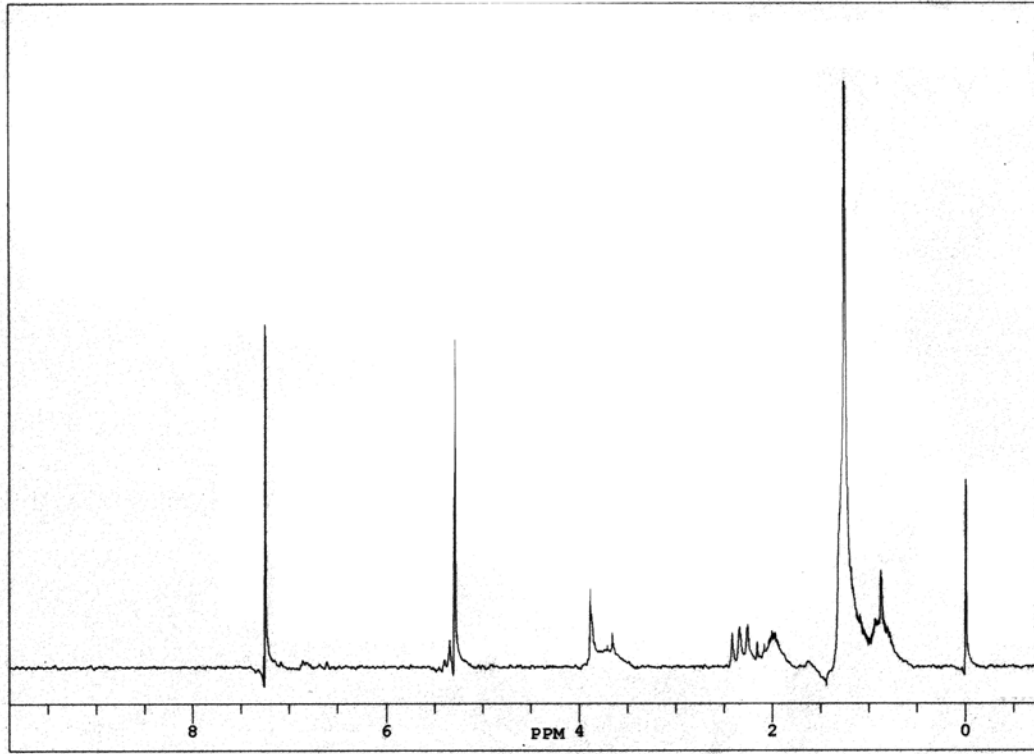
İki kademeli reaktörde yapılan deneylerden elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 8.34, 8.35, 8.36, 8.37’de ve değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 8.41’de verilmiştir.



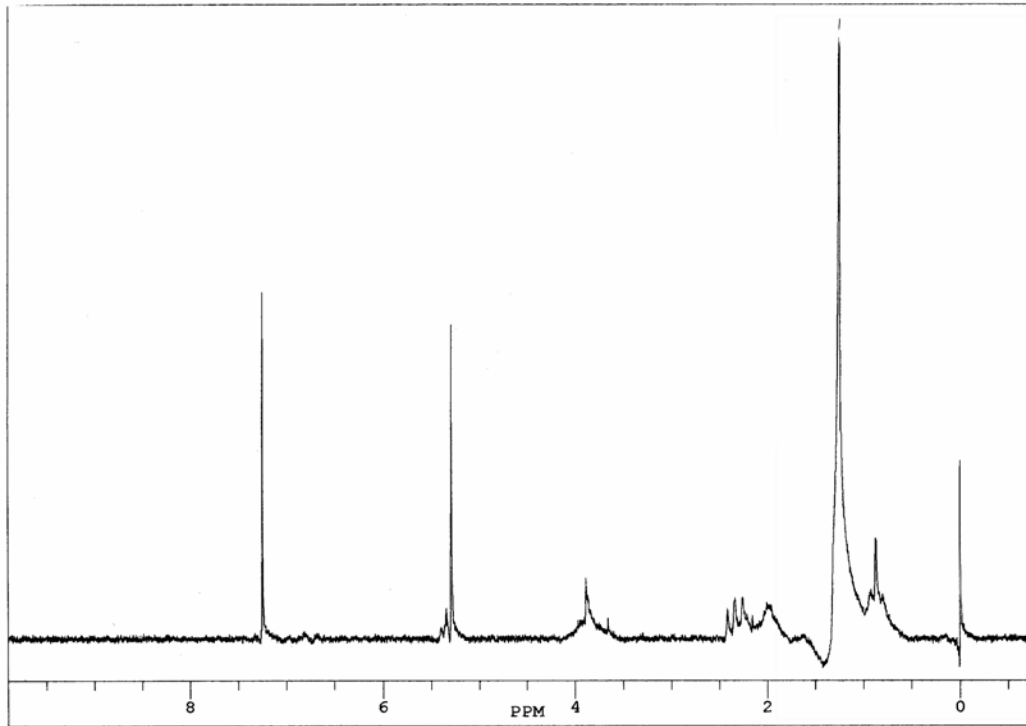
Şekil 8.34. Çelik bilye kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 8.35. Doğal zeolit kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün ¹H-NMR spektrumu



Şekil 8.36. ZSM-5 kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

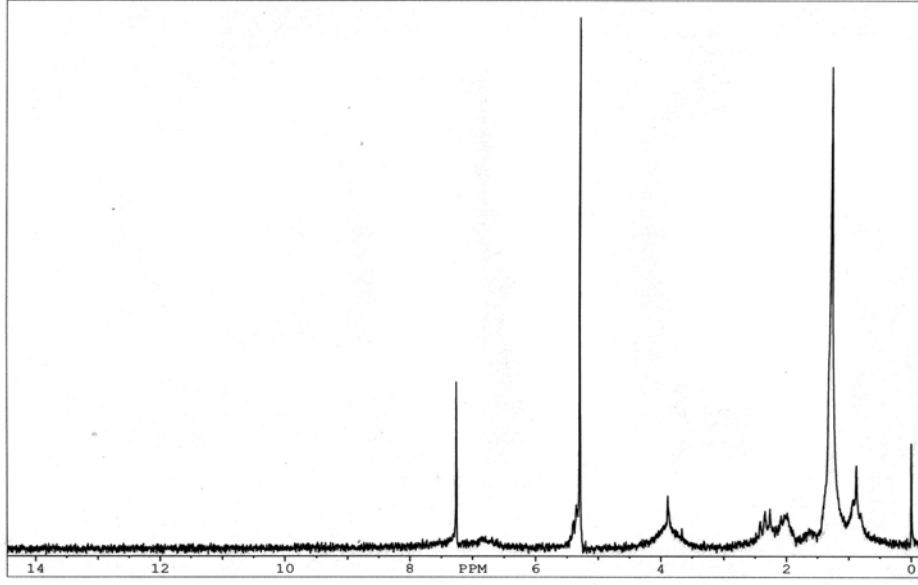


Şekil 8.37. H-Y tipi zeolit kullanılarak yapılan deneyden elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında; toplam alifatikler çelik bilye ile %55,01, doğal zeolitle % 61,80, ZSM-5 ile 44,89 ve H-Y tipi zeolitle %56,83 olarak saptanmıştır. Aromatikler, fenoller, konjuge olan ve olmayan olefinler ZSM-5 katalizörü ile % 23,34 ile en yüksek değerine ulaşmıştır.

Çizelge 8.41. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin ¹H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Çelik Bilye	Doğal Zeolit	ZSM-5	H-Y Tipi Zeolit
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH ₃ ve parafinik CH ₃	1,0-0,5	10,17	6,44	5,20	10,84
Aromatik halkaya β konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	1,5-1,0	30,16	38,42	31,46	36,36
Naftenlere bağlı CH ₂ ve CH	2,0-1,5	----	----	----	-----
Aromatik halkaya α konumundaki CH ₃ ,CH ₂ ve CH	3,0-2,0	14,68	16,94	8,23	9,63
TOPLAM ALİFATİKLER	3,0-0,5	55,01	61,80	44,89	56,83
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	4,28	3,34	7,88	4,50
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	21,93	17,71	23,89	19,27
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	18,77	17,14	23,34	19,40



Şekil 8.38. İki kademeli reaktörde elde edilen katranın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

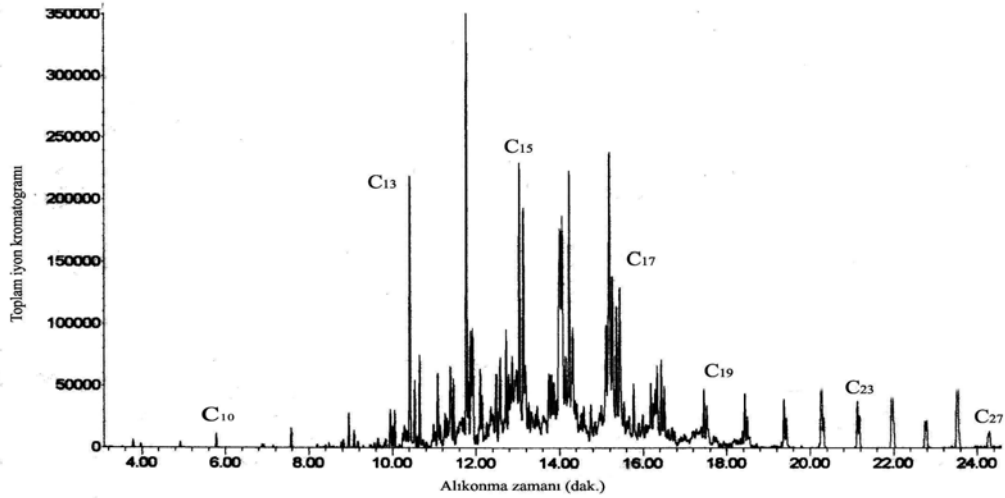
İki kademeli reaktörde elde edilen katranın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 8.38'de ve değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ise Çizelge 8.42'de verilmiştir.

Çizelge 8.42. İki kademeli reaktörde elde edilen katranın $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

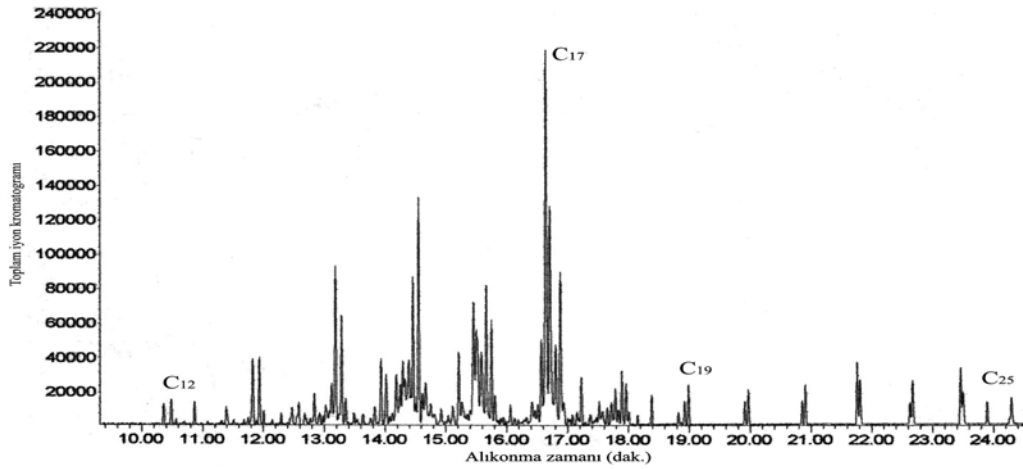
Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Katran
Aromatik halkaya γ veya daha uzak konumdaki CH_3 ve parafinik CH_3	1,0-0,5	6,60
Aromatik halkaya β konumundaki CH_3, CH_2 ve CH	1,5-1,0	36,71
Naftenlere bağlı CH_2 ve CH	2,0-1,5	2,87
Aromatik halkaya α konumundaki CH_3, CH_2 ve CH	3,0-2,0	8,34
TOPLAM ALİFATİKLER	3,0-0,5	54,52
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	6,86
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	30,37
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	7,94

8.5.9. Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının GC kromatogramları

Sıvı ürünün (sepet kullanılmadan) sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 8.39a'da verilmiştir. Hidrokarbon dağılımı C_{10} - C_{27} arasında olup, C_{13} - C_{17} arasında alifatik bileşikler daha yoğun olarak gözlenmiştir. Sepet kullanılarak yapılan deneylerin sıvı ürününün sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 8.39b'de verilmiştir. Karbon dağılımının C_{12} - C_{25} arasında olduğu ancak C_{14} - C_{17} arasında alifatik bileşiklerin daha yoğun olduğu gözlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8.39. Pirinanın hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonunun GC kromatogramları sepetsiz (a), sepetli (b)

8.5.10. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları

İki kademeli pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları Şekil 8.40; 8.41, 8.42 ve 8.43'de verilmiştir. Çelik bilye ile ısıl bozunan iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C_9-C_{24} arasında, doğal zeolitle iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C_8-C_{25} , ZSM-5 ile C_7-C_{24} , H-Y tipi zeolit ile $C_{10}-C_{23}$ aralığında bulunmuştur.

Çelik bilye kullanılarak elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonundaki alifatik bileşikler $C_{11}-C_{17}$ arasında yoğunlaşmış, C_{12} 'ye kadar alken ve siklo alkenler, $C_{13}-C_{18}$ arasında ise düz zincirli alkan ve alkenleri içerdiği saptanmıştır.

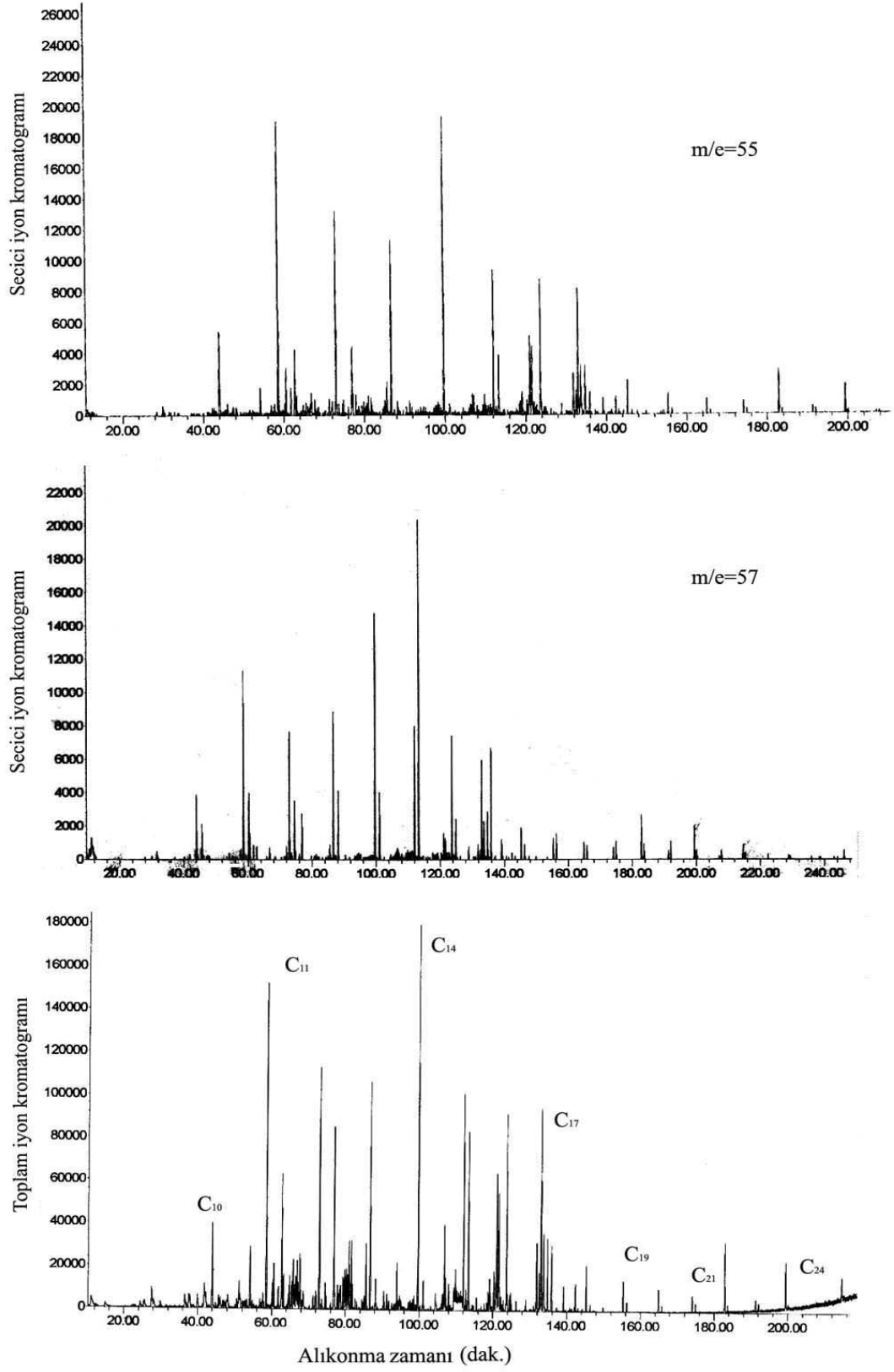
Doğal zeolitle iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunda ise hidrokarbon dağılımı $C_{14}-C_{18}$ arasında yoğunlaşmış olup, $C_{10}-C_{12}$ arasında alkenler, $C_{13}-C_{18}$ arasında düz zincirli alkan ve alkenler, C_{18} 'den sonra ise sadece alkenleri içerdiği görülmüştür.

ZSM-5 ile iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonundaki hidrokarbon dağılımının $C_{11}-C_{18}$ arasında yoğunlaştığı, özellikle C_{14} 'e kadar olefinler, $C_{15}-C_{18}$ arasında ise alkan ve alkenlerden oluştuğu belirlenmiştir.

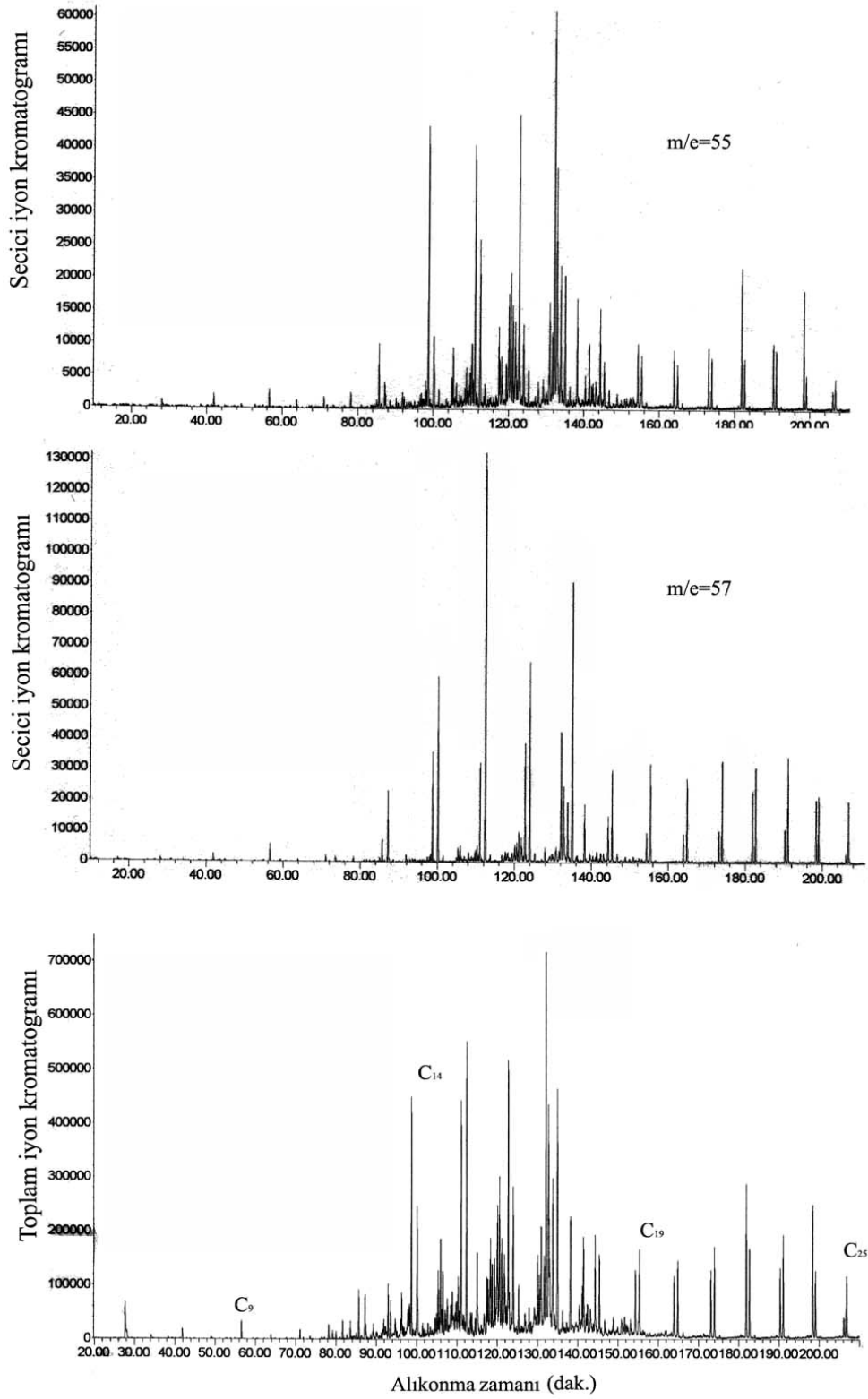
H-Y tipi zeolit ile iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı $C_{12}-C_{18}$ aralığında yoğunlaşmış olup, alkan ve alkenlerden oluştuğu saptanmıştır. C_7-C_{11} arasında ise benzen türevleri görülmüştür.

İki kademeli reaktörde elde edilen katranın GC-MS spektrumları Şekil 8.44'de verilmiştir. karbon dağılımı $C_{11}-C_{24}$ aralığında görülmekle birlikte, $C_{11}-C_{18}$ arasında yoğun bir dağılım vardır.

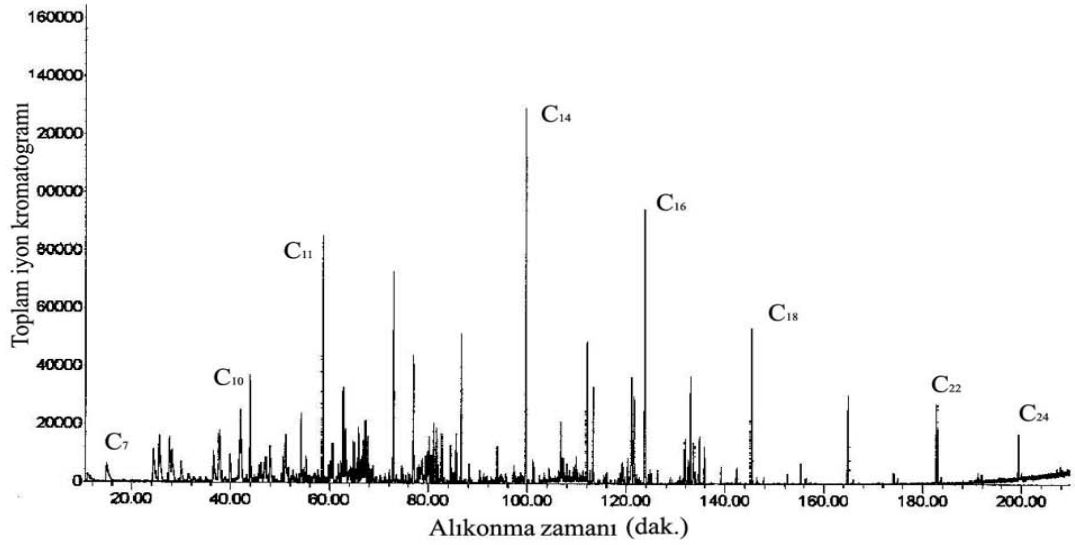
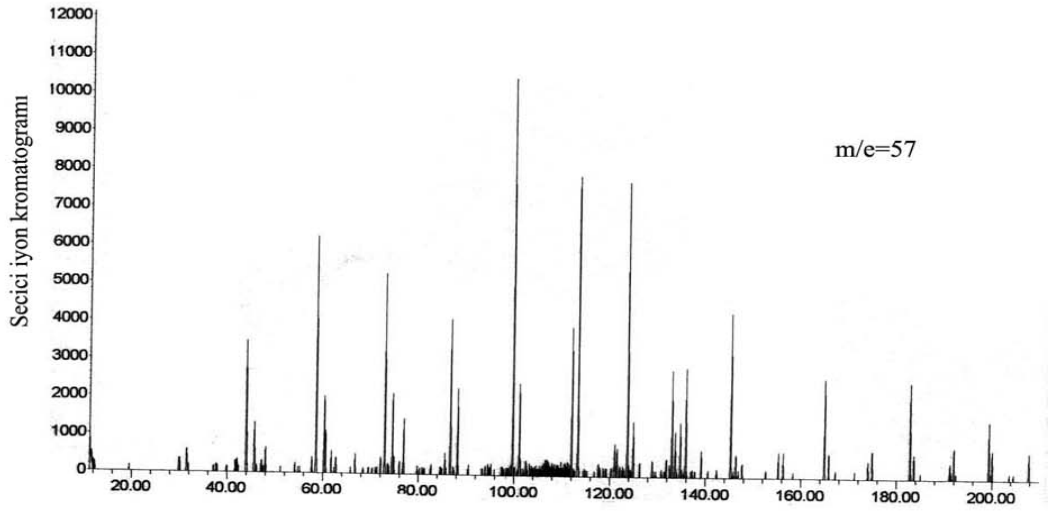
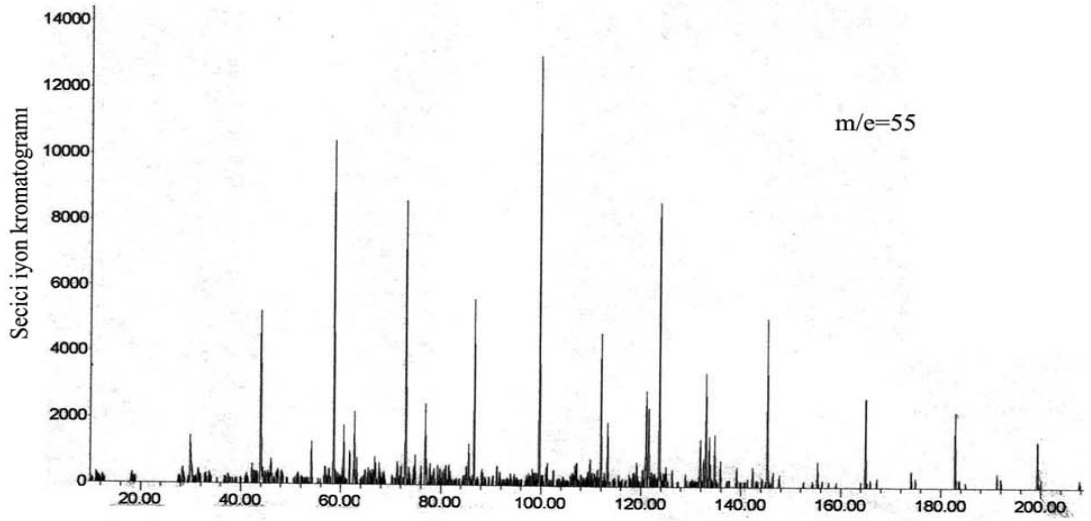
İki kademeli yapılan deneylerde alken/alkan oranları incelenmiş, meydana gelen hidrojen transferi hakkında fikir sahibi olunmuştur. Bu oran ısıl bozunmayla elde edilen sıvı üründe 0,21; DZ kullanıldığında 0,48, ZSM-5 ve H-Y tipi zeolit kullanıldığında ise sırasıyla 0,21 ve 0,27 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı üründe parafinler en fazla ısıl bozunmayla, en az doğal zeolit ile iyileştirme de bulunmuştur.



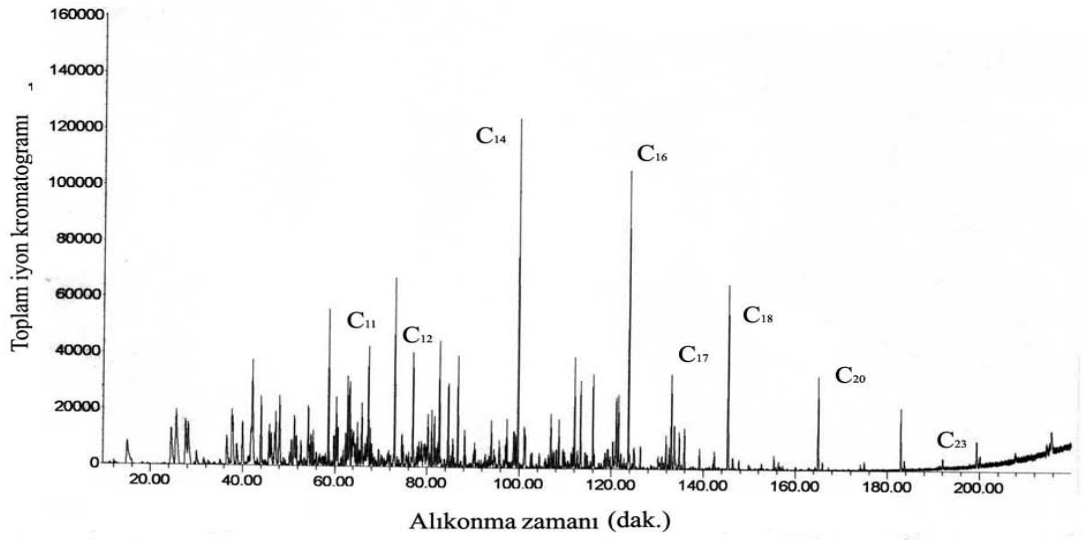
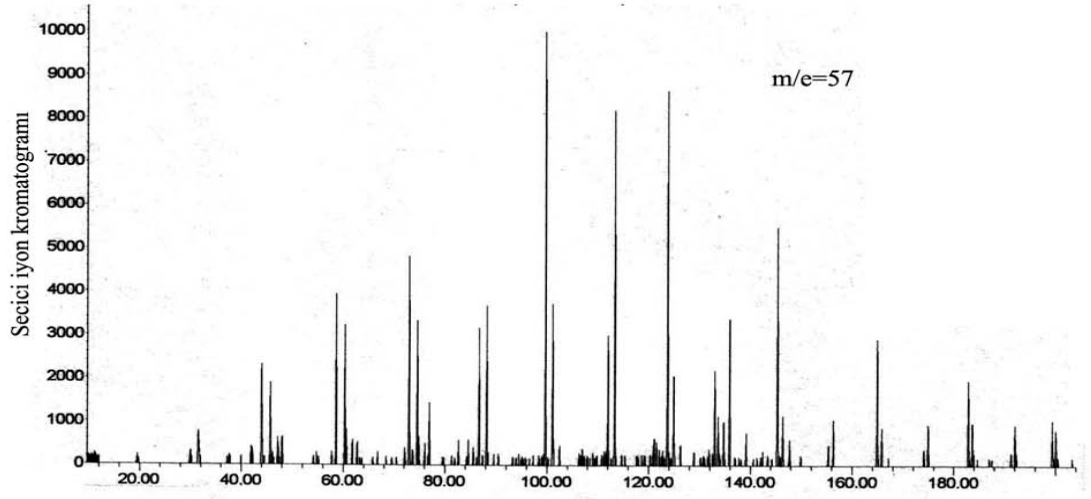
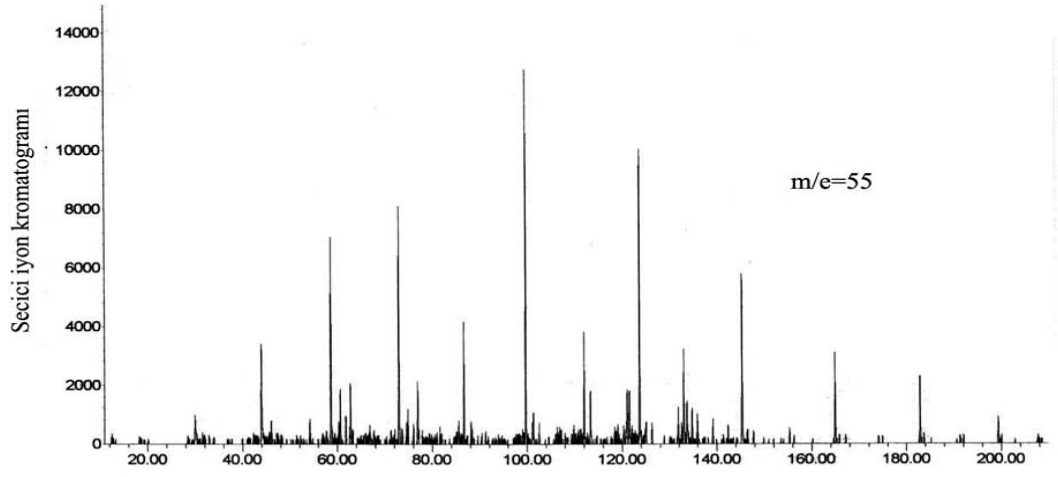
Şekil 8.40. Çelik bilye ile iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramları



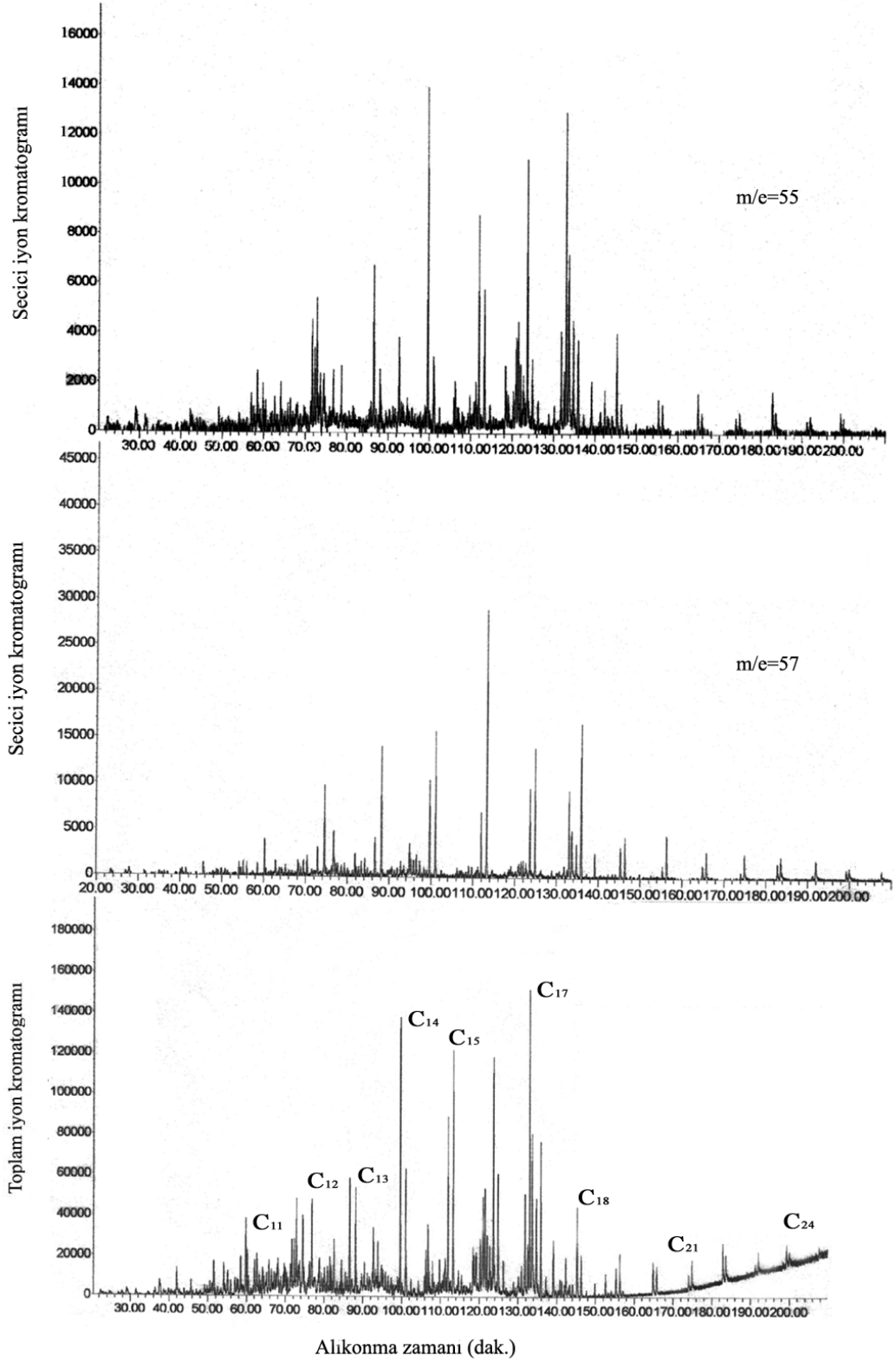
Şekil 8.41. Doğal zeolitle iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları



Şekil 8.42. ZSM-5 katalizörüyle iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları



Şekil 8.43. H-Y tipi katalizörüyle iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları



Şekil 8.44. İki kademeli reaktörde elde edilen katranın n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları

8.5.11. Sıvı ürünlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesi

Elde edilen sıvı ürünün fiziksel özellikleri diğer biyo-yakıtlar ile karşılaştırıldığında, benzer sonuçlara ulaşılmıştır (Çizelge 8.43). Biyo-yakıt özelliklerinin belirlenmesi kullanımı esnasında önem taşımaktadır. Elde edilen biyo-yakıtın özellikleri hammadde ve uygulanan süreçlerle yakından ilgilidir.

İ

Çizelge 8.43. Biyo-yakıtın fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellik	Tipik Değer [36]	Deneysel Sonuç*	
	Su içeriği	% 10-31	% 19
Spesifik gravite (25°C)	1,20	1,11	
Vizkozite (25°C)	50-1000 cSt	-----	
pH	2,50	3,48	
ÜİD (MJ/kg)	15-18	29,66	

* Pirinanın hızlı piroliziyle elde edilen sıvı yakıt

Pirinanın iki kademeli piroliziyle elde edilmiş biyo-yakıtların fiziksel özellikleri Çizelge 8.44’de verilmiştir. İyileştirmenin biyo-yakıtın özellikle pH değerinin yükseltmesi, yoğunluğunu ve viskozitesini düşürmesi beklenmektedir [10]. Çizelgeden de görüldüğü gibi iyileştirilmiş sıvı ürünlerin yoğunlukları, azalırken, pH ve ısı değerleri yükselmiştir.

Çizelge 8.44. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin fiziksel özellikleri

Fiziksel özellik	Sıvı Ürün ¹	Sıvı Ürün ²	Sıvı Ürün ³
Spesifik gravite (25°C)	0,98	0,92	0,91
pH	3,83	3,91	3,79
ÜİD (MJ/kg)	32,54	35,39	35,56

Sıvı Ürün¹: Doğal zeolit ile iyileştirilmiş sıvı ürün

Sıvı Ürün²: ZSM-5 ile iyileştirilmiş sıvı ürün

Sıvı Ürün³: H-Y tipi zeolit ile iyileştirilmiş sıvı ürün

8.5.12. Gaz ürün bileşiminin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi

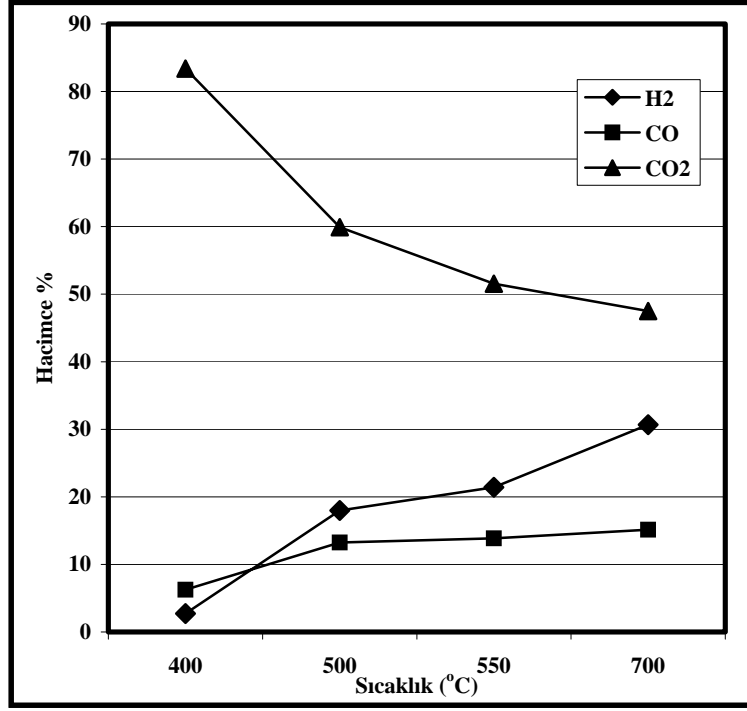
Sıcaklığın gaz ürün bileşimine etkisini gözleyebilmek amacıyla, her sıcaklıkta elde edilen gaz ürün GC'ye enjekte edilmiş ve elde edilen deney sonuçları Çizelge 8.45'de verilmiştir.

Hemiselülozun düşük sıcaklıklarda (300 °C'ye kadar) bozunmasıyla açığa çıkan CO₂ oranı yaklaşık 370 °C'de en yüksek değerine (% 83,38) ulaşmıştır. Selüloz bozunması ise 220 °C'de başlamış ve 240-470 °C arasında yüksek miktarda katran, su, CO ve CO₂ meydana getirmiştir. Metan ve diğer hafif hidrokarbonlar ise daha yüksek sıcaklıklardaki lignin bozunmasıyla oluşmuştur. C₂H₄ ve C₂H₆ oranları 600 °C'den sonra ortamdaki hidrojenin H₂(g) olarak açığa çıkmasından dolayı azalmıştır [72].

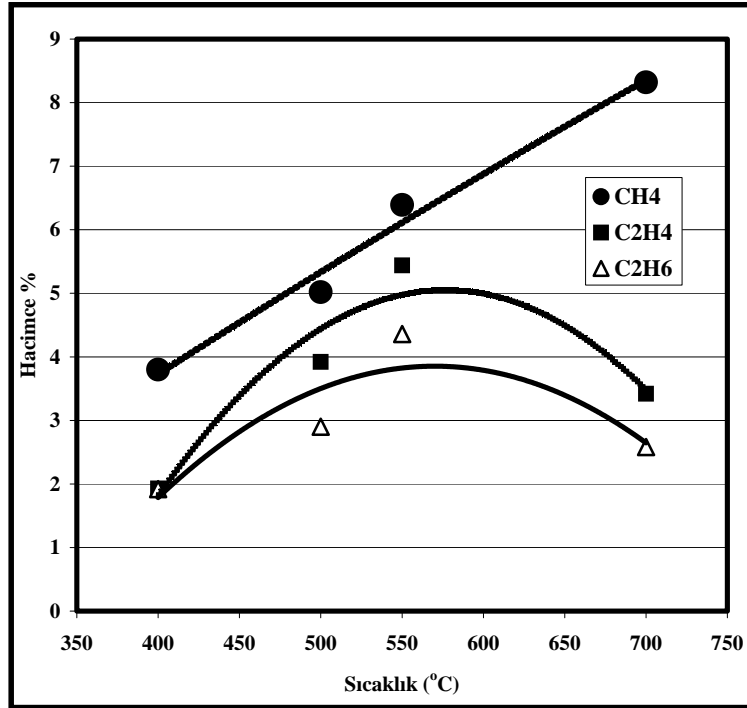
Çizelge 8.45. Pirinanın hızlı pirolizinden açığa çıkan gaz ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	H ₂ v/v (%)	CO v/v (%)	CH ₄ v/v (%)	CO ₂ v/v (%)	C ₂ H ₄ v/v (%)	C ₂ H ₆ v/v (%)
400	2,72	6,25	3,80	83,38	1,93	1,92
500	17,99	13,24	5,02	59,92	0,92	2,90
550	21,41	13,86	3,39	51,54	5,44	4,36
700	30,68	15,14	2,32	47,49	2,79	1,58

Şekil 8.45 ve 8.46'dan da görüldüğü gibi hidrokarbonlar yüksek sıcaklıkta parçalanmakta, bu nedenle de açığa çıkan hidrojen miktarı artmaktadır. CO₂ miktarı artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır.



Şekil 8.45. Gaz ürün bileşimleri



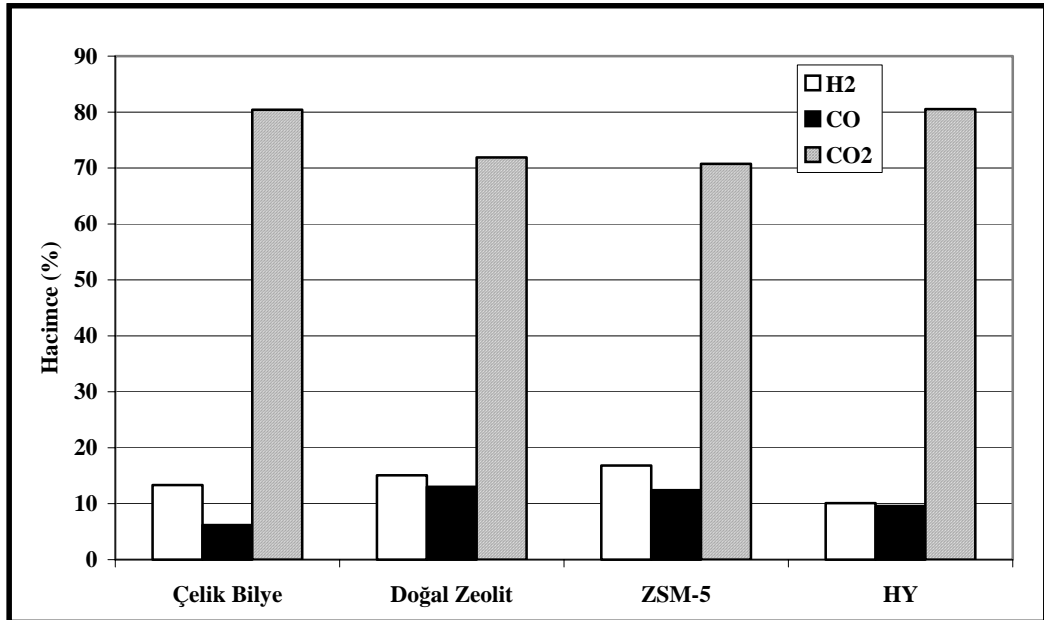
Şekil 8.46. Gaz ürün bileşimleri

8.5.13. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gaz ürün bileşimlerinin incelenmesi

İki kademeli reaktörde Carbosphere kolon kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen gaz ürün bileşimleri Çizelge 8.46'da verilmiştir. Sabit koşullarda (birinci kademe sıcaklığı 500 °C, ikinci kademe sıcaklığı 400 °C) ZSM-5 katalizörü kullanıldığında hidrojen en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu analiz sonuçları grafiğe geçirilerek ve Şekil 8.47'de verilmiştir. Gerek ısıl gerekse katalitik bozunma sonucunda elde edilen gaz üründe CO₂ yüksek miktarda bulunmuştur.

Çizelge 8.46. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi (Kolon: Carboshere)

Bileşen	Çelik Bilye v/v (%)	Doğal Zeolit v/v (%)	ZSM-5 v/v (%)	HY v/v (%)
H ₂	13,34	15,08	16,83	10,09
CO	6,19	13,02	12,43	9,59
CO ₂	80,43	71,89	70,74	80,52



Şekil 8.47. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gazların relatif bileşimleri

İki kademeli reaktörde Sebaconitril kolon kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen gaz ürün bileşimleri Çizelge 8.47’de verilmiştir. Sabit koşullarda (birinci kademe sıcaklığı 500 °C, ikinci kademe sıcaklığı 400 °C) C₁-C₆ gazlarının bileşimleri incelendiğinde; CH₄, C₂H₆, i-C₃H₈ gazlarının H-Y tipi zeolit kullanıldığında, C₂H₄ ve C₄H₁₀ gazları ZSM-5 katalizörü kullanıldığında en yüksek değerine ulaşmıştır.

Çizelge 8.47. İki kademeli reaktörde açığa çıkan gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi (Kolon: Sebaconitril)

Bileşen	Çelik Bilye v/v (%)	Doğal Zeolit v/v (%)	ZSM-5 v/v (%)	H-Y v/v (%)
CH ₄	23,86	21,54	27,67	30,57
C ₂ H ₆	23,10	21,64	20,88	30,17
C ₂ H ₄	1,41	3,08	4,16	0,86
C ₃ H ₈	3,83	3,82	6,50	4,15
i-C ₃ H ₈	12,71	11,98	12,28	14,35
C ₄ H ₁₀	1,22	1,42	2,46	1,22
i-C ₄ H ₁₀	7,27	8,75	8,84	7,38
C ₅ H ₁₀	1,15	1,52	1,40	0,96
i-C ₅ H ₁₀	25,43	25,88	15,14	9,23
C ₆ H ₁₂	----	0,36	0,67	1,09

8.5.14. Katı ürün özelliklerinin incelenmesi

Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürüne (char) kısa analiz uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 8.48’de verilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe charın uçucu madde miktarı azalmış, sabit karbon ve kül miktarında ise yükselme gözlenmiştir. Benzer sonuçlara Çizelge 8.49, Şekil 8.48 ve 8.49’dan da görüldüğü gibi termogravimetrik analizle de ulaşılmıştır.

Çizelge 8.48. Sıcaklığa bağlı charın kısa analizi (ASTM'ye göre)

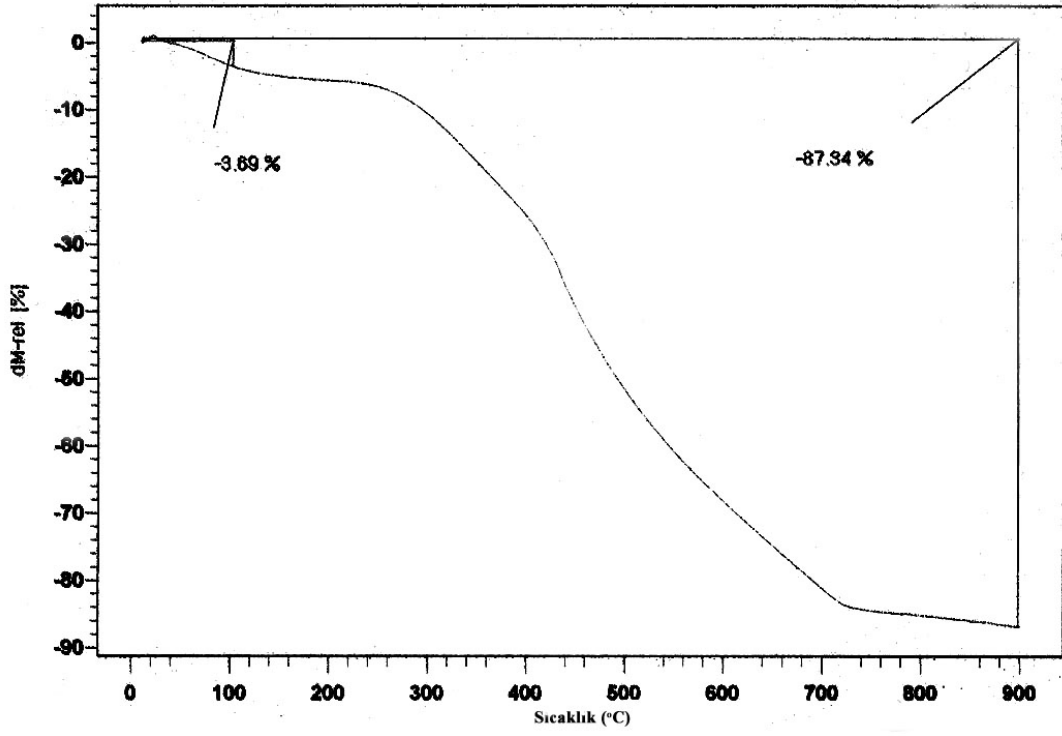
Sıcaklık (°C)				
%	400	500	550	700
Uçucu				
Madde (U.M.)	28,77	15,4	13,5	10,23
Kül	13,81	16,77	20,17	21,60
Sabit				
Karbon ^a (S.C)	57,42	67,83	66,33	68,17
U.M+S.C.	86,19	83,23	79,83	78,4

a: kuru bazda

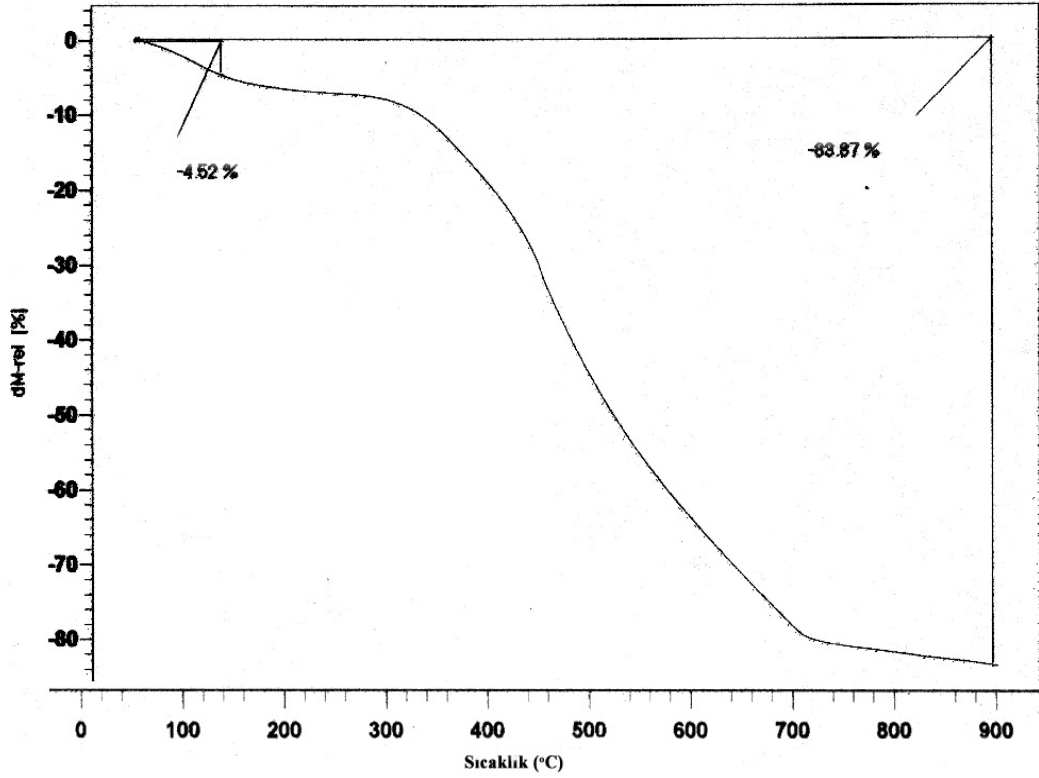
Çizelge 8.49. Sıcaklığa bağlı charın kısa analizi (TGA analizine göre)

Sıcaklık (°C)				
%	400	500	550	700
Kül	12,66	16,13	21,41	21,19
U.M+S.C.	87,34	83,87	78,59	78,81

Encinar ve arkadaşları sıcaklığın charın sabit karbon ve kül miktarını arttığını, uçucu madde miktarını ise azalttığını bulmuşlardır [73]. Çizelge 8.48 ve 8.49'dan da görüldüğü gibi elde ettiğimiz sonuçlar literatürle uygunluk sağlamıştır [73,74].

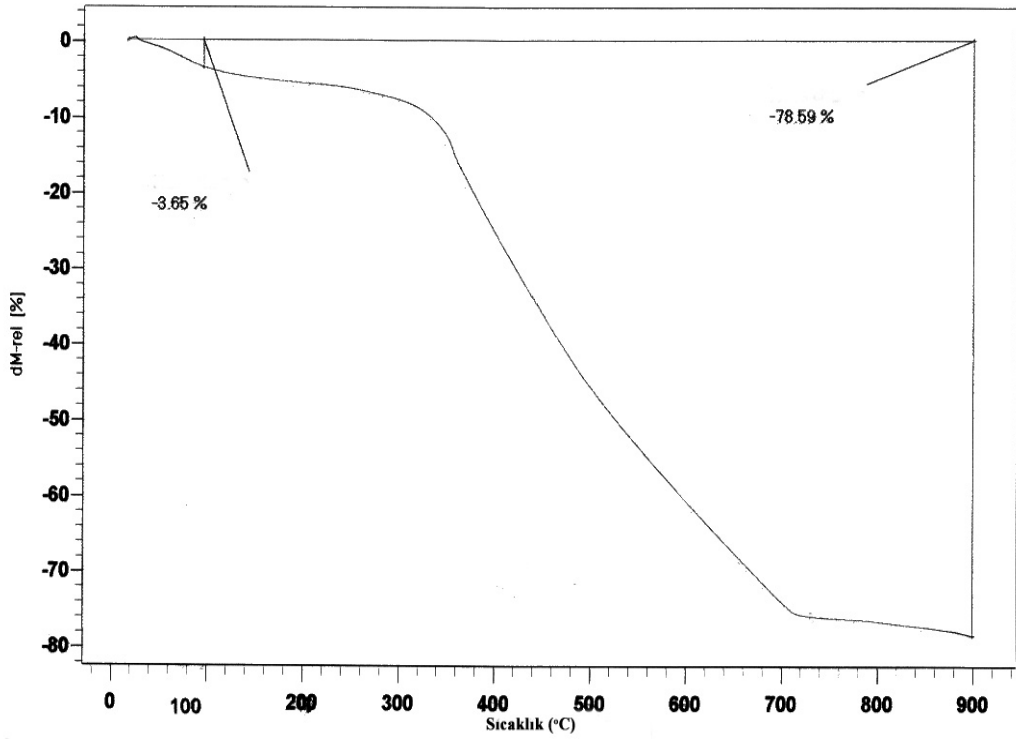


(a)

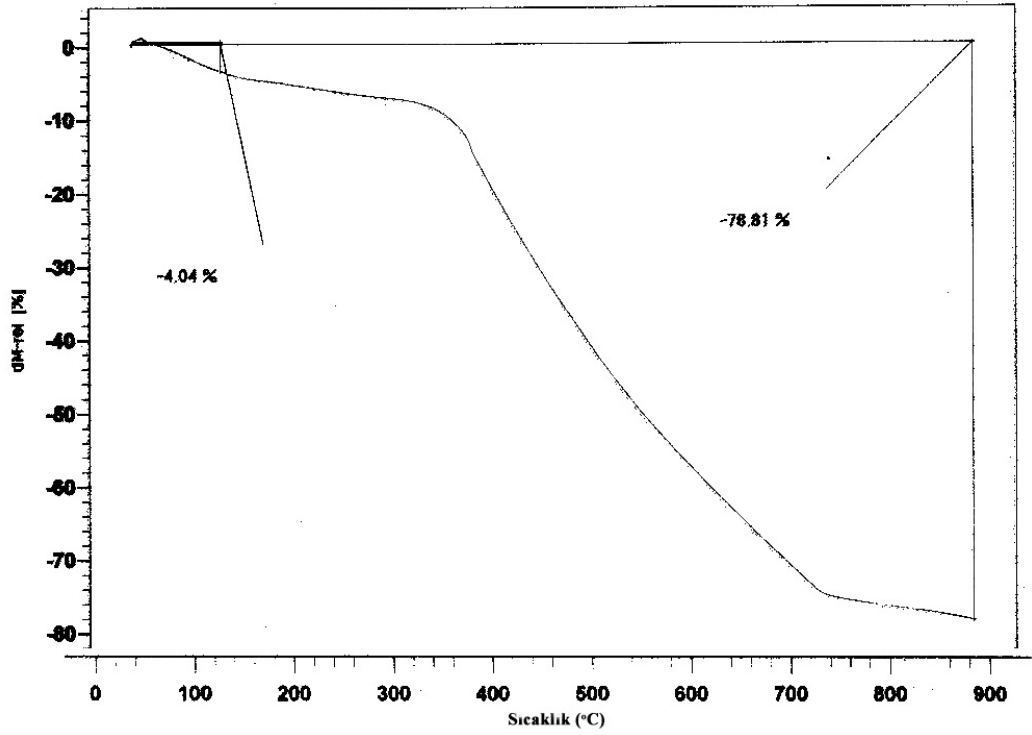


(b)

Şekil 8.48. Değişik sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün termogramları 400 °C (a), 500 °C (b) (hava ortamında)



(a)



(b)

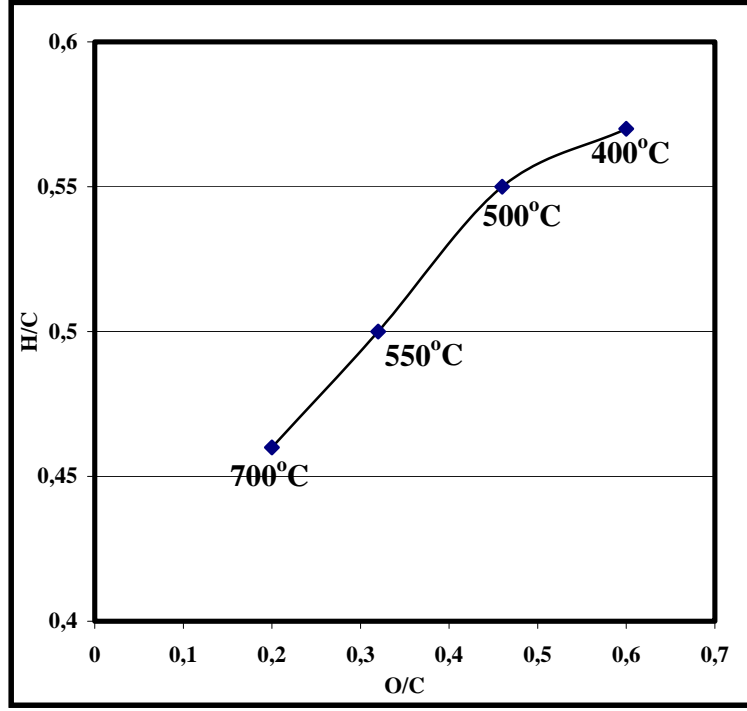
Şekil 8.49. Değişik sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün termogramları 550 °C (a), 700 °C (b) (hava ortamında)

Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünün elementel analiz sonuçları Çizelge 8.50’de bu analiz sonuçlarından hesaplanan O/C ve H/C oranlarının gösterildiği Van Krevelen diyagramı ise Şekil 7.49’da verilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe katı ürünün H/C ve O/C oranlarının düştüğü, karbon içeriğinin ise yükseldiği saptanmıştır. Sharma ve arkadaşları H/C ve O/C arasında sıcaklıkla doğrusal bir ilişki olduğunu dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir. Yüksek sıcaklıklardaki dehidrojenasyon reaksiyonları charın hidrojen içeriğini düşürdüğü ve charın yapısını aromatikleştirdiğini bulmuşlardır [75].

Çizelge 8.50. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Bileşen	400°C	500°C	550°C	700°C
C	54,98	56,21	59,01	61,16
H	2,76	2,16	1,61	1,03
N	0,53	0,32	----	----
O (Farktan)	41,73	41,31	39,38	37,81
H/C	0,60	0,46	0,32	0,20
O/C	0,57	0,55	0,50	0,46
Isıl Değer (Mj/kg)	15,06	14,27	15,18	15,36
Molar Gösterim	CH _{0,6} N _{0,008} O _{0,57}	CH _{0,46} N _{0,005} O _{0,55}	CH _{0,32} O _{0,50}	CH _{0,20} O _{0,46}

Çizelge 8.50’den görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla katı ürünün karbon içeriği yükselmiş, hidrojen ve oksijen içeriği düşmüştür. Bu sonuçlar literatürle uygunluk sağlamıştır.



Şekil 8.50. .Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürün için Van Krevelen diyagramı

9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

1. Pirinanın nem, kül, uçucu madde gibi kısa analizleri yapılmış; % 8,83 nem, % 5,12 kül, % 68,75 uçucu madde içerdiği saptanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, termogramlarla karşılaştırıldığında birbirine yakın sonuçlar bulunmuştur. Özellikle miligram mertebesindeki örneklerin kısa analizleri için termogravimetrik analizin avantajlı olabileceği kanısına varılmıştır.
2. Pirinaya elementel analiz uygulanmış ve H/C oranı 1,36, ısıl değeri ise 16,40 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu ısıl değer yaklaşık linyitin üst ısıl değerine (16 MJ/kg) eşittir [25]. Yüksek ısıl değerinden dolayı pirinanın iyi bir biyoenerji kaynağı olabileceği düşünülmüştür.
3. Pirinanın pirolizinde önce sabit yatak borusal reaktörde sepetsiz çalışılmış ve optimum piroliz sıcaklığı 550 °C, optimum reaksiyon süresi ise 5 dak olarak saptanmıştır. Sabit sıcaklıkta ve yüksek ısıtma hızında reaksiyon süresinin artırılması, dönüşümü ve gaz ürün verimini azaltmış, oluşan su miktarında ise kayda değer bir değişiklik sağlamamıştır. Reaksiyon süresinin artırılması sıvı ürün veriminde ise bir miktar düşmeye neden olduğu bulunmuştur.
4. Biyokütlenin ısıl iletkenliğinin düşük, reaktör çapının geniş olması parçacıklar arası ısı ve kütle transferini yavaşlatmış ve bu nedenle de hammadde silindirik bir Cr-Ni sepetin dış yüzeyi ile reaktör duvarı arasına yerleştirilmesinin piroliz dönüşümünü arttırdığı bulunmuştur.
5. Sepet kullanılarak yapılan deneylerde, piroliz sıcaklığının artmasıyla dönüşümde artış gözlenmiş ve sabit ısıtma hızında (300 °C/dak), sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye yükseltilmesiyle dönüşüm % 30,85 oranında yükselmiştir. Sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artışın kendisini gaz ürün olarak gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye yükseltilmesinin gaz ürün veriminde % 122'lik bir yükselmeye neden olduğu saptanmıştır. Sıvı ürün verimi ise, piroliz sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye yükselmesiyle % 16,94 oranında artmış; piroliz sıcaklığının 700 °C'ye yükseltilmesinin ise sıvı ürün verimlerinde azalmaya neden olduğu görülmüştür.

6. Sepetsiz yapılan deneylerde en yüksek sıvı ürün verimi % 38,12 iken sepetli yapılan deneylerde % 41,43 olarak belirlenmiş ve % 8,7'lik bir artış saptanmıştır.
7. Pirolizde sürükleyici (inert) gaz kullanılmasının, piroliz ortamında oluşan buharları hızla sıcak ortamdan uzaklaştırdığı, kütle aktarım sınırlamalarını kaldırdığı ve ikincil reaksiyonların oluşmasını engellediği bilinmektedir. Bu nedenle 50, 100, 200, 400, 800 cm³/dak olmak üzere beş farklı azot akış hızında piroliz işlemi uygulanmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine % 44,27 ile 400 cm³/dak azot akış hızında ulaşılmıştır. Aynı deneysel koşullarda, azot gazı akış hızının 100 cm³/dak'dan 400 cm³/dak'ya çıkartılması sıvı ürün verimini % 6,85 oranında yükselttiği saptanmıştır.
8. Elde edilen optimum koşullarda (ortalama parçacık boyutunda, 400 cm³/dak azot akış hızında, 500 °C piroliz sıcaklığında, 5 dakika reaksiyon süresinde) ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisini inceleyebilmek amacıyla yapılan deneylerde örneğe 5, 100, 300, 500, 700, 1000 °C/dak ısıtma hızları uygulanmış ve en yüksek sıvı ürün verimine % 46,52 ile 500 °C/dak ısıtma hızında ulaşılmıştır. Aynı deneysel koşullarda, ısıtma hızının 300 °C/dak'dan 500 °C/dak'ya yükseltilmesinin % 5,1'lik bir artışa neden olduğu saptanmıştır.
9. Hızlı piroliz koşullarında parçacık boyutunun etkisini araştırmak amacıyla optimum koşullarda (500°C piroliz sıcaklığında, 400 cm³/dak azot akış hızında, 5 dakika reaksiyon süresinde, 500 °C/dak ısıtma hızında) dört farklı parçacık boyutunda (Dp>1,8 mm; 1,8>Dp>0,85 mm; 0,85>Dp>0,425 mm; Dp<0,425 mm) yapılan deneylerde, parçacık boyutunun Dp>1,8mm'den 0,85>Dp>0,425 mm aralığına düşürülmesinin % 17,56'lık bir yükselmeye neden olduğu saptanmıştır.
10. Birinci kademe optimum koşullarda (reaksiyon süresi: 5 dakika, piroliz sıcaklığı: 500°C, sürükleyici (azot) gaz akış hızı: 400 cm³/dak, ısıtma hızı: 500 °C/dak ve parçacık boyutu aralığı: 0,85>Dp>0,425 mm), ikinci reaktör ise 400°C'de sabit tutulmuştur. İkinci reaktöre hammaddenin % 5,10,15,20 ve 25'i kadar katalizör yerleştirilmiş, katalizör miktarının ürün dağılımına olan etkisi araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine % 20 oranında

doğal zeolit kullanıldığında % 30,11 ile, % 10 ZSM-5 ile % 20,72 ile, % 5 oranında H-Y tipi zeolit kullanıldığında ise %18,19 ile ulaşılmıştır. Yapılan deneysel koşullarda en yüksek iyileştirilmiş sıvı ürün verimlerine DZ kullanılarak ulaşılabileceği saptanmıştır.

11. İki kademeli deneylerde; katalizör miktarının artırılması, önce iyileştirilmiş sıvı ürün verimini yükseltmiş, daha sonra bir miktar düşürmüştür. Katalizör oranının yükseltilmesi aynı zamanda, gaz ürün verimi ve koklaşma oluşumunu arttırmış, oluşan su miktarını ise azaltmıştır.
12. İki kademeli reaktörde yapılan deneylerde elde edilen katı ürün (char) birinci reaktörden elde edilmiş ve reaktör sıcaklığının sabit tutulmasından dolayı katı ürün miktarında hemen hemen hiç bir değişme gözlenmemiştir.
13. İkinci reaktör sıcaklığının meydana getirdiği ısıl bozunmanın etkisini gözleyebilmek için reaktöre çelik bilye konulmuş ve elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürün verimi optimum orandaki H-Y (%5), ZSM-5 (%10) ve DZ (%20) katalizörleri kullanılarak elde edilen ürünlerle karşılaştırılmıştır. Isıl bozunma ile elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürün veriminin H-Y ve ZSM-5'e göre daha yüksek, DZ'e göre daha düşük olduğu saptanmıştır. Elde edilen sıvı ürünün su içeriği katalizörlü deneylerle karşılaştırıldığında oldukça yüksek, oluşan gaz ürün miktarının ise düşük olduğu bulunmuştur.
14. Katalizör yatak sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi araştırılmıştır. En yüksek iyileştirilmiş sıvı ürün verimlerine 400 °C'de DZ (% 20) katalizörü kullanıldığında % 30,11; ZSM-5 (% 10) ile % 20,72 ve 450 °C'de H-Y tipi zeolit kullanıldığında %21,39 ile ulaşılabileceği bulunmuştur.
15. İkinci kademe sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisini gözleyebilmek için yapılan tüm deneylerde, sıcaklık yükseldikçe, oluşan su, kok ve katran miktarlarında azalma, gaz miktarında ise yükselme saptanmıştır. İyileştirilmiş sıvı ürün veriminin ise artan sıcaklık ile önce yükseldiği daha sonra düştüğü gözlenmiştir.

16. İyileştirilmiş sıvı ürün üretimi açısından katalizörlerin performansları karşılaştırıldığında; doğal zeolitin diğer katalizörlere göre daha üstün olduğu kanısına varılmıştır.
17. Birinci kademedeki yapılan piroliz deneylerinden optimum koşullarda elde edilen piroliz sıvılarına sütun kromatografisi uygulanmıştır. Sepetsiz yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün % 56 malten içerdiği ve bunun % 36 alifatik, % 28 aromatik ve % 36 polar bileşiklerden oluştuğu, sepet kullanılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün ise % 55 malten içerdiği ve bunun % 38'i alifatik, % 26'sı aromatik ve % 36'sının polar bileşiklerden oluştuğu saptanmıştır. Bu durumda sepet kullanılmamasının sıvı ürün sütun kromatografisi sonuçlarında kayda değer bir değişime neden olmadığı saptanmıştır.
18. Sıcaklığın piroliz sıvı ürün bileşimine olan etkisi incelendiğinde, alifatik bileşiklerin sıcaklıkla önce arttığı, 500-550°C civarında en yüksek değerine ulaştığı ve daha sonra sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür. Aromatik bileşiklerin sıcaklıkla arttığı, polar bileşiklerin ise bir miktar azaldığı gözlenmiştir.
19. Katalizör kullanımının n-pentanda çözünenleri arttırdığı gözlenmiş ve en yüksek malten içeriğine (% 65) ZSM-5 katalizörü kullanıldığında ulaşılmıştır. Isıl bozunma ile alifatik içerik % 20 iken, DZ kullanımı ile %30'lara, H-Y tipi zeolit kullanıldığında ise % 32'lere ulaşmıştır. En yüksek aromatik içerik ZSM-5 katalizörü (% 40) kullanıldığında elde edilmiştir. Aynı şekilde ısıl bozunmayla (çelik bilye) elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünün de yüksek polar içeriğe sahip olduğu bulunmuş, katalizörün ortamdaki polar bileşikleri parafinik ve aromatik yapılara dönüştürebileceği sonucuna ulaşılmıştır.
20. İyileştirme esnasında yoğunlaşan sıvı ürünün (katran) yapısı incelenmiş ve polar bileşikler içerdiği (% 69) saptanmıştır.
21. Yapılan çalışmada elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği fonksiyonel grupları belirleyebilmek amacıyla FT-IR spektroskopisi uygulanmıştır. 3400-3200 cm^{-1} de merkezlenen yaygın O-H gerilim titreşimi gözlenmiş, bu band fenolik O-H'dan dolayı genişlemiştir. 3000 cm^{-1} de aromatik halkanın C-H

- gerilme titreşimi bandı gözlenmiştir. 2980-2850 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme, 1770-1700 cm^{-1} arasında aldehit ve ketonlara ait karbonil gerilme, 1600,1580,1500 ve 1450 cm^{-1} 'de ise C=C gerilim titreşim bandları tüm sıvı ürünlerde görülmüştür.
22. Tüm n-pentan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarında; 2980-2850 cm^{-1} arasında alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilmeleri, 1625-1590 cm^{-1} arasında alken çift bağ gerilme, 1465, 1450 ve 1380 cm^{-1} 'de ise alifatik C-H bükülme titreşimleri görülmüştür. n-Pentan alt fraksiyonu düz zincir alifatikleri içermekte ve bunu gaz kromatografisi ve GC-MS desteklemektedir.
23. Toluen alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarında; 3600-3400 cm^{-1} 'de O-H titreşim bandı sepetli, çelik bilye, doğal zeolit, ZSM-5 ve H-Y tipi zeolit kullanıldığında görülmemiştir. 3040-3000 cm^{-1} arasında aromatik halka C-H gerilme, 1600,1580,1500 ve 1450 cm^{-1} arasında aromatik halka (C=C) gerilme titreşimi bandları tüm toluen alt fraksiyonlarında saptanmıştır. 1770- 1700 cm^{-1} 'de aldehit ve keton gruplarına ait karbonil gerilmesi gözlenmiştir.
24. Metanol alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde; tüm fraksiyonlarda 3400-3200 cm^{-1} arasında O-H gerilme ve 3040-3000 cm^{-1} arasında aromatik halka C-H gerilmesi çelik bilye ve sepetli deneylerden elde edilen alt fraksiyonda görülmemiştir. Tüm alt fraksiyonlarda 2925-2855 cm^{-1} arasında CH_3 ve CH_2 gruplarına ait asimetrik ve simetrik gerilme ve bunlarla ilgili eğilme titreşimleri ise 1380 cm^{-1} 'de görülmüştür.
25. Sepetsiz deneyden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun GC kromatogramında, karbon dağılımının C_{10} - C_{27} arasında olduğu ancak C_{13} - C_{17} arasında alifatik bileşiklerin daha yoğun bulunduğu, sepet kullanılarak yapılan deneylerde ise karbon dağılımının C_{12} - C_{25} arasında ve alifatik bileşiklerin C_{14} - C_{17} arasında yoğunlaştığı gözlenmiştir.
26. Çelik bilye ile ısı bozundurulmuş sıvı ürünün iyileştirilmiş sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun karbon dağılımının C_9 - C_{24} arasında olduğu görülmüştür. Doğal zeolit, ZSM-5, H-Y tipi zeolit kullanılarak elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünlerin n-pentan alt fraksiyonlarının karbon dağılımları

ise sırasıyla C₈-C₂₅; C₇-C₂₄; C₁₀-C₂₃ olarak bulunmuştur. Katalizör kullanımı daha düşük molekül ağırlıklı sıvı ürünlerin oluşmasını sağlamıştır.

27. Elde edilen tüm GC kromatogramları, dizel kromatogramı ile karşılaştırıldığında aralarında benzerlik olduğu görülmüştür.
28. İki kademeli yapılan deneylerde alken/alkan oranları incelenmiş, meydana gelen hidrojen transferi hakkında fikir sahibi olunmuştur. Bu oran ısıl bozunmayla elde edilen sıvı üründe 0,21; DZ kullanıldığında 0,48, ZSM-5 ve H-Y tipi zeolit kullanıldığında ise sırasıyla 0,21 ve 0,27 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı üründe parafinler en fazla ısıl bozunmayla, en az doğal zeolit ile iyileştirme de bulunmuştur. En yüksek alken içeriği ise doğal zeolit katalizörü ile iyileştirilmiş sıvı üründe olup, bunu H-Y tipi zeolitten elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürün takip etmiştir.
29. Elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürün piroliz sıvı ürünü ile karşılaştırıldığında, yoğunluğun iyileştirilmiş sıvı üründe azaldığı, pH ve ısıl değer ise yükseldiği gözlenmiştir. Bu sonuçların literatür ile uygunluk sağladığı saptanmıştır.
30. Sıcaklık ile gaz ürün bileşimleri GC kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen gaz karışımının büyük miktarda CO₂ içerdiği belirlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda açığa çıkan karboksil grupları CO₂, sıcaklık yükselmesiyle meydana gelen ikincil reaksiyonlar ise CO ve CH₄ gazı çıkışını arttırmıştır. Dolayısıyla CO₂ sıcaklığın yükselmesiyle azalırken, CO ve CH₄ çıkışı artmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda parçalanan hidrokarbonlar H₂ gazı çıkışını arttırmıştır. Bu nedenle sıcaklık yükseldikçe H₂ miktarının arttığı saptanmıştır.
31. Sepetsiz ve sepetli yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin H/C oranları sırasıyla 1,54 ve 1,57 olarak, O/C oranları ise 0,29 ve 0,29 olarak saptanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri arasında kayda değer bir fark görülmezken bu değerlerin hammaddenin ısıl değerinin yaklaşık iki katı olduğu saptanmıştır.
32. Elde edilen iyileştirilmiş sıvı ürünlerin H/C oranları (1,65-1,71) arasında bulunmuş olup, yakıt olarak kullanılabilmesi saptanmıştır.

33. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürün (char) örneklerine kısa analiz uygulanmış ve sıcaklık arttıkça uçucu maddenin azaldığı, kül ve sabit karbon içeriğinin arttığı saptanmıştır. Termogravimetrik analizle bulunan kül miktarının ASTM sonuçları ile karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu görülmüştür.
34. Sıcaklık yükseldikçe katı ürünün H/C ve O/C oranlarının düştüğü, ısıl değerinin yükseldiği ve en yüksek ısıl değere 700 °C'de 15,36 MJ/kg ile ulaşıldığı saptanmıştır.

Sonuç olarak yapılan çalışmada, pirinanın pirolizinde sıvı ürün veriminin artırılması için etkili parametreler laboratuvar ölçeğinde incelenmiş ve en uygun koşullar saptanmıştır.

Daha sonra iki kademeli reaktörde çeşitli katalizörler kullanılarak iyileştirme deneyleri yapılmış, katalizör oranının ve yatak sıcaklığının ürün dağılımına olan etkisi saptanmıştır.

Bu çalışmanın ileride yapılacak olanlara katkı yapacağı düşünülmektedir.

Ayrıca bu çalışmanın ışığında farklı biyokütle örnekleriyle farklı reaktör geometrilerinde laboratuvar veya pilot ölçekte değişik zeolitler kullanılarak iki kademeli piroliz ve iyileştirme araştırmalarına devam edilmesi düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] DEMİRBAŞ, A., *Energy balance, energy sources, energy policy, future developments and energy investments in Turkey*, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1239-1258 (2001).
- [2] EVRENDİLEK, F. ve ERTEKİN, C., *Assesing the potential of renewable energy sources in Turkey*, *Renewable Energy*, **28**, 2303-2315 (2003).
- [3] ATILGAN, İ., *Türkiye'nin enerji potansiyeline bakış*, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, **15**, 31-47 (2000).
- [4] <http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/turkey.html>
- [5] KAYGUSUZ, K., *The role of renewables in future energy directions of Turkey*, *Energy Sources*, **26**, 1131-1140 (2004).
- [6] HEPBAŞLI, A., ÖZDAMAR, A. ve ÖZALP, N., *Present status and future directions of renewable energy sources in Turkey*, *Energy Sources*, **23**, 631-648 (2001).
- [7] KAYGUSUZ, K. ve TÜRKER, M.F., *Biomass energy potential in Turkey*, *Renewable Energy*, **26**, 661-678 (2002).
- [8] ACAROĞLU, M., AKSOY, A.S. ve ÖĞÜT, H., *The potential of biomass and animal waste of turkey the possibilities of these as fuel in thermal generating stations*, *Energy Sources*, **21**, 339-345 (1999).
- [9] BRIDGWATER, A.V., *Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*, *Catalysis Today*, **29**, 285-295 (1996).
- [10] VITOLO, S., SEGGIANNI, M., FREDIANI, P., AMBROSINI, G. ve POLITI, L. , *Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites*, *Fuel*, **78**, 1147-1159 (1999).
- [11] TOPAL, H., ATIMTAY, A.T. ve DURMAZ, A., *Olive cake combustion in circulating fluidized bed*, *Fuel*, **78**, 1149-1156 (2003).
- [12] KAYGUSUZ, K., *Energy and water potential of Southeastern Anatolia project (GAP)*, *Energy Sources*, **21**, 913-922 (1999).
- [13] TUNCEL, G. ve ESKİBALCI, M.F., *Türkiye'nin enerji hammaddeleri potansiyelinin değerlendirilebilirliği*, İstanbul Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Yerbilimleri Dergisi, **16**, 81-92 (2003).

- [14] KÜÇÜK, M.M. ve DEMİRBAŞ, A., *Biomass conversion processes, energy conversion management*, **38**, 151-165 (1997).
- [15] Energy in Focus, *BP Statistical reviews of world energy*, 37-40 (2004).
- [16] <http://www.meteor.gov.tr/2003/arge/yenienerji/yenilenebilir.pdf>
- [17] <http://www.eia.doe.gov>
- [18] <http://www.tusiad.org/turkish/rapor/enerji/html/sec10.html>
- [19] <http://www.tubitak.gov.tr>
- [20] <http://www.die.gov.tr>
- [21] *1994 Enerji raporu*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, Ankara, 18-19 (1995).
- [22] DURAK, M., *Yenilenebilir enerji kaynaklarına verilen teşvikler ve hedefler*, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, 29-36 (2002).
- [23] <http://www.meteor.gov.tr/2003/arge/iklimdegis/iklimdegis3.htm>
- [24] <http://www.cmo.org.tr/yayin/basina/iklimdegis.php?altm=ikl>
- [25] PROBSTEIN, R.F. ve HICKS, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, 96-100, 381-400 (1983).
- [26] MCKENDRY, P., *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*, Bioresource Tech., **83**, 37-46 (2002).
- [27] <http://www.kimyamuhendisi.com.tr>
- [28] KIRK, O., *Encyclopedia of Chemical Tech.*, 3rd Eds., John Wiley and Sons Inc., New York, Vol.11, 336 (1980).
- [29] CARLO, N.H., GEERTJEVAN, H. ve PCFAAIJ, A., *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term*, *Biomass and Bioenergy*, baskıda, (2005).
- [30] MCKENDRY, P., *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*, Bioresource Tech., **83**, 47-54 (2002).
- [31] BRIDGWATER, A.V. ve BRIDGE, S. A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92 (1991).

- [32] CHORNET, E. ve OVEREND, R.P., *Liquid fuels from lignocellulosics, Biomass-renewable energy*, R.P. Overend (Eds), John Wiley & Sons, Inc., London, 257-263 (1987).
- [33] MEIER, D. ve RUPP, M., *Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and reviews, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London , 11-92 (1991).
- [34] KARAOSMANOĞLU, F. ve TETİK, E., *Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk*, Energy Sources, **21**, 503-510 (1999).
- [35] WILLIAMS P.T. ve CHISHTI, H.M., *Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **55**, 217-234 (2000).
- [36] BRIDGWATER, A. V., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*, Chemical Engineering Journal, **87**-102 (2003).
- [37] RAHMAN A. N. E., AKMAL, M. A. ve PRASAD, K. B. S., *Pyrolysis of solid wastes*, Journal of Scientific & Industrial Research, **60**, 52-59 (2001).
- [38] EKİNCİ, E. ve OKUTAN, H. “*Piroliz*”- *Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür*, KURAL, O.(Editör) , İstanbul, 638-642 (1991).
- [39] WILLIAMS P.T. ve BRINDLE, A.J., *Aromatic chemicals from catalytic pyrolysis of scrap tyres*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **67**,143-164 (2003).
- [40] BRIDGWATER, A. V. ve PEACOCKE, G. V. C., *Fast pyrolysis processes for biomass*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73 (2000).
- [41] BRIDGWATER, A. V. , MEIER, D. ve RADLEIN, D., *An overview of fast pyrolysis of biomass*, *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493 (1999).
- [42] ELLIOTT, D.C., *Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils*, J. SOLTES ve T.A. MİLNE (Eds.), *Pyrolysis oils from biomass: producing, analysing and upgrading*, ACS symposium series, 55-65 (1988).

- [43] BAKSHI,N.N. ve ADYAJE, J.D., *Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways*, Fuel Processing Tech.,**45**,185-202 (1995).
- [44] BAYRAM,A., *Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak pirina: üretimi, özellikleri, değerlendirilmesi*,YEKSEM'2001,Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu,18-20 Ocak, İzmir, 106-112 (2001).
- [45] ÖZKARA, M.M. ve ÖZYILMAZ, H., *İzmir-Kemalpaşa koşullarında zeytinin su tüketimi*, T.C. Tarım Orman ve Köyşleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Menemen Araştırma Enstitüsü Yayınları, (1989).
- [46] SEZER, Ö. ve KIRMANLI, A.N., *Zeytinyağı pazar araştırması*, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, İstanbul, 139 (1999).
- [47] OLGUN, A., *Türkiye'de zeytinyağı üretimi ve pazarlaması (iç tüketim ve ihracat)*, Seminer, İzmir, 7-10 (1996).
- [48] <http://www.zae.gov.tr/ekonomi/1.asp>
- [49] İLTEN, N., ALKAN M. ve DEMİRBAŞ, Ö., *Pirinanın yakıt olarak değerlendirilmesi*, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü V. Ulusal Sempozyumu, Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 159-167 (2000).
- [50] KHARAISHA, Y.H., HAMDAN, M.A. ve QALAJWCH, H.S., *Direct combustion of olive cake using fluized bed combustor*, Energy sources, **21**, 319-327 (1999).
- [51] ALKHAMIS, T.M. ve KAPLAN, M.M., *Olive cake as energy source and catalyst for oil shale production of energy and its impact on the environment*, Energy Conversion and Management, **40**, 17, 1863-1870 (1999).
- [52] ERDİK, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532 (1993).
- [53] BALCI, M., *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*, M.E.T.U Press Yayınları (1. Baskı), Ankara, 452 (2000).
- [54] YILDIZ, A., GENÇ, Ö. ve BEKTAŞ, S., *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506 (1997).

- [55] BARTLE, K.D., JONES, D.W. ve PAKDEL, H., *Separation and spectroscopy of paraffinic hydrocarbons from coal* , Analytical methods for coal and coal products, C.Karr (Edi.), Vol. 2, Academic Press, New York, 210-262 (1978).
- [56] ÇİTİROĞLU, M., MADRALI, Ş., PÜTÜN, A.E. ve EKİNCİ, E., *Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Cilt 3, 387-402 (1990).
- [57] MANSARAY, K.G. ve GHALY, A.E., *Thermal degradation of rice husk in nitrogen atmosphere*, Bioresource Technology, **65**, 13-20 (1998).
- [58] WILLIAMS, P.T. ve BESLER, S., *The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor*, Fuel, **73**, 151-159 (1992).
- [59] PENG, W., WU, Q., TU, P. ve ZHAO, N., *Pyrolysis characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis*, Bioresource Technology, **80**, 1-7 (2001).
- [60] JAUHAINEN, J., MARTIN-GULLON, I., CONESA, J.A ve FONT, R., *Emissions from pyrolysis and combustion of olive oil solid waste*, Journal of Analytic and Applied Pyrolysis, **73**, 35-40 (2005).
- [61] ASTM, *Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E 873-82 (1983).
- [62] ASTM, *Standart test method for moisture content of wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 2016-74 (1983).
- [63] ASTM, *Standart test method for ash in wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D-1102-84 (1983).
- [64] ASTM, *Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E-897-82, (1983).
- [65] TS, *Odun-holoselüloz tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 4431 (1985).

- [66] TS., *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, , 1. Baskı, TS 769 (1981).
- [67] Lİ, S.,XU,S.,LİU,S.,YANG,C. ve LU,Q., *Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas*, Fuel Processing Tech., **85**, 1201-1211 (2004).
- [68] ASTM, *Standard method for total nitrogen in organic materials by modified Kjeldahl method*, Easton, M.D., USA, E-258-67 (1982).
- [69] ASTM, *Standard test method for chemical analysis of wood charcoal*, Easton, M.D., USA, D-1762-84 (2001).
- [70] YÖRÜKOĞULLARI, E., *Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir,39-41 (1997).
- [71] HORNE, P.A. ve WILLIAMS, P.T., *Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass*, Fuel, **75**, 1051-1059 (1996).
- [72] LOPEZ, M. C. B., BLANCO, C. G., MARTİNEZ-ALONSO, A. ve TASCÓN, J. M. D., *Composition of gases released during olive stones pyrolysis*, **65**, 313-322 (2002).
- [73] ENCINAR, J. M., GONZALES, J.F. ve GONZALES, J., *Fixed-bed pyrolysis of *Cyrano Cardinalus L.* Product Yields and Composition*, Fuel Processing and Tech., **68**, 209-222 (2000).
- [74] KATYAL, S., THAMBIMUTHU, K. ve VALIX, M., *Carbonization of bagasse in fixed-bed reactor: Influence of process variables on char yield and characteristics*, Renewable Energy, **28**, 713-725 (2003).
- [75] SHARMA, R.K., WOOTEN, J.B., BALİGA, V.L. ve HAJALİGOL, M.R., *Characterisation of chars from biomass-derived materials: pectin chars*, Fuel, **80**,1825-1836 (2001).