

**MISIR SAPLARININ HIZLI VE  
KATALİTİK PİROLİZİ İLE  
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

Nuri SARIOĞLU  
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos-2007

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Nuri Sariođlu'nun "Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolizi ile Ürünlerinin Karakterizasyonu"** başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi, 09.07.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliđinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye(Tez Danışmanı): Yard. Doç. Dr. BAŞAK BURCU UZUN	
Üye : Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN	
Üye: : Prof. Dr. TÜLAY DURUSOY	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.....tarih ve .....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Altuđ İFTAR

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MISIR SAPLARININ HIZLI VE KATALİTİK PİROLİZİ İLE ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Nuri SARIOĞLU

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Başak Burcu UZUN

2007, 80 sayfa

Yapılan bu çalışmada, hammadde olarak seçilen mısır sapının sabit yataklı borusal reaktörde katalizörsüz ve katalizörlü pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk bölümünde mısır sapının katalizörsüz pirolizi yapılmış; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot akış hızı gibi önemli piroliz parametrelerinin ürün verimlerine olan etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 500°C, azot akış hızının 400 cm<sup>3</sup>/dak ve ısıtma hızının 500 °C/dak olması durumunda (optimum koşullar), en yüksek sıvı ürün verimine (% 29,79) ulaşılmıştır. İkinci bölümde, elde edilen sıvı ürünün kalitesini yükseltmek için optimum koşullarda katalizörlü pirolizi denenmiştir. Hammaddeye ZSM-5, HY ve USY katalizörleri (ağırlığının % 10'u kadar) karıştırılarak, piroliz deneyleri tekrarlanmış, en yüksek sıvı ürün verimine ZSM-5 katalizörü kullanılarak % 27,55 ile ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünlere çeşitli spektroskopik ve kromatografik analizler uygulanarak karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca hammaddenin çeşitli koşullarda, TG-DTA analizleri yapılmış; ısıl davranışları incelenmiş ve kinetik özellikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile kıyaslanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mısır Sapı, hızlı piroliz, katalitik piroliz, yapay yakıtlar

TG/DTA

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **RAPID AND CATALYTIC PYROLYSIS OF CORN STALK AND CHARACTERISATION OF PYROLYSIS PRODUCTS**

**Nuri SARIOĞLU**

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

**Supervisor : Assist. Prof. Başak Burcu UZUN**

**2007, 80 sayfa**

In this study, corn stalk, selected as raw material, pyrolysed in a fixed-bed tubular reactor with and without catalyst. In the first part of the study, fast pyrolysis of raw material was performed without catalyst and effects of essential pyrolysis parameters such as pyrolysis temperature, heating rate and sweeping gas velocity on product distributions were investigated. The optimum pyrolysis conditions giving the highest liquid yields (29.79%) were found to be as pyrolysis temperature of 500°C, sweeping gas velocity of 400 cm<sup>3</sup>/min and heating rate of 500°C/min. In the second part of the study, catalytic pyrolysis was applied to increase liquid quality. Raw material was mixed with various catalyst such as ZSM-5, HY and USY (10% of raw material weight) and pyrolysis experiments were repeated at the optimum conditions, and the highest liquid yield (27.55 %) was obtained with ZSM-5 catalyst. Various spectroscopic and chromatographic methods were applied for characterization of obtained bio-oils. Moreover, TG-DTA analyses were applied on raw material to investigate thermal degradation of biomass at various reaction conditions and to calculate the kinetics parameters. Obtained results were compared with literature.

**Keywords:** Corn stalk, fast pyrolysis, catalytic pyrolysis, artificial fuel, TG/DTA.

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans tez çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve anlayışlarını gördüğüm, benimle yakından ilgilenip, sürekli destek veren, beni yönlendiren ve motive eden değerli hocam Yard. Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, ilgisini ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN' e,

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

Nuri SARIOĞLU

Ağustos-2007

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ENERJİ VE ÇEVRE.....</b>	<b>4</b>
2.1. Dünyada Enerji.....	4
2.1.1. Petrol.....	5
2.1.2. Doğalgaz.....	6
2.1.3. Kömür ve Nükleer Enerji.....	6
2.1.3. Yenilenebilir Enerji.....	7
2.2. Türkiyede Enerji.....	8
2.3. Enerji ve Çevre.....	11
<b>3. BİYOKÜTLE.....</b>	<b>13</b>
3.1. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli.....	13
3.2. Dünya Biyokütle Potansiyeli.....	15
3.3. Biyokütlenin Özellikleri.....	15
3.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı.....	17
3.4.1. Selüloz.....	18
3.4.2. Hemiselüloz.....	18
3.4.3. Lignin.....	18
3.4.4. Organik Ekstaktifler.....	18

3.5. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri.....	18
3.5.1. Yanma.....	19
3.5.2. Gazlaştırma.....	19
3.5.3. Sıvılaştırma.....	20
3.5.4. Piroliz.....	20
3.6. Pirolizden Elde Edilen ürünler.....	21
3.6.1. Katı Ürün.....	21
3.6.2. Sıvı Ürün.....	22
3.6.3. Gaz Ürün.....	23
3.7. Pirolyzi Etkileyen Parametreler.....	23
3.8. Biyokütlenin Pirolyzi Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	25
<b>4. MISIR SAPININ ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>29</b>
<b>5. KATALİTİK PİROLİZ .....</b>	<b>31</b>
5.1. Hidrojenle Zenginleştirme .....	31
5.2. Zeolit Katalizör Kullanımı .....	32
<b>6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER .....</b>	<b>33</b>
6.1. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	33
6.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ( <sup>1</sup> H-NMR).....	34
6.3. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC – MS).....	35
6.4. Sütun Kromatografisi .....	36
6.5. Termal Analiz (TGA).....	37
6.5.1. TG İle Kinetik Parametrelerin Hesaplanması .....	40

<b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>42</b>
7.1.Hammaddeye Uygulanan Analizler .....	42
7.1.1. Yığın yoğunluğu tayini .....	42
7.1.2. Nem miktar tayini .....	43
7.1.3. Kül miktar tayini .....	43
7.1.4. Uçucu madde miktar tayini .....	43
7.1.5. Holoselüloz miktar tayini .....	45
7.1.6. Yağ miktar tayini .....	45
7.1.7. Ekstraktif miktar tayini .....	46
7.1.8.Lignin miktar tayini .....	46
7.1.9. Hammaddenin termogravimetrik analizi .....	47
7.1.10.Hammaddenin elementel analizi .....	47
7.2.Piroliz Deneyleri .....	47
7.4. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	49
7.4.1. Sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının elementel analizi .....	50
7.4.2. Gaz kromatografisi .....	50
<b>8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR .....</b>	<b>51</b>
8.1. Hammaddenin Özellikleri .....	51
8.2. Piroliz Deneyleri .....	52
8.2.1. Katalizörsüz Yapılan Deneyler .....	53
8.2.1.1. Piroliz Sıcaklığının Etkisi .....	53
8.2.1.2. Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi .....	54
8.2.1.3. Isıtma Hızının Etkisi .....	55
8.2.2. Katalizörlü Yapılan Deneyler .....	57
8.2.2.1. Kullanılan Katalizörler .....	57
8.2.2.2. Katalizör Etkisi .....	57



8.3. Elde Edilen Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	59
8.3.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	60
8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi sonuçları .....	60
8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları .....	61
8.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	64
8.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının GC kromatogramları.....	66
8.4. Termogravimetrik Analiz Sonuçları .....	71
8.5. Termogravimetrik Analiz Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması .....	75
<b>9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....</b>	<b>77</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>80</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

2.1. Petrolün dünya enerji üretimindeki yıllara göre dağılımı.....	5
3.1. Van Krevelen diyagramı.....	19
3.2. Biyokütle piroliz yolu.....	19
6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması.....	38
6.2. TGA ve DTG eğrileri.....	40
7.1. Hızlı piroliz deney düzeneği.....	49
8.1. Piroliz sıcaklığının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi.....	54
8.2. Sürükleyici gaz akış hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi.....	55
8.3. Isıtma hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi.....	56
8.4. Katalizör cinsinin piroliz ürün dağılımlarına olan etkisi.....	57
8.5. Katalizör yatağı olan sistemde katalizör cinsinin ürün dağılımlarına olan etkisi.....	59
8.6. Mısır sapının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu.....	62
8.7. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu.....	62
8.8. Mısır sapının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu.....	63
8.9. Mısır sapının katalizörlü (USY) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu.....	63
8.10. Mısır sapının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64
8.11. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64

8.12. Mısır sapının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	65
8.13. Mısır sapının katalizörlü (USY) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	65
8.14. Mısır sapının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları.....	67
8.15. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları.....	68
8.16. Mısır sapının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları.....	69
8.17. Mısır sapının katalizörlü (USY) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları.....	70
8.18. Mısır Sapının azotlu ortamda 10°C/dak ısıtma hızında yapılan termal analizden elde edilen termogram ve DTG eğrisi.....	71
8.19. Mısır Sapının hava ortamında 10°C/dak ısıtma hızında yapılan termal analizinden elde edilen termogram ve DTG eğrisi.....	72
8.20. Mısır sapının azotlu ortamdaki DTA grafiği .....	73
8.21. Mısır sapının hava ortamdaki DTA grafiği.....	74

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

2.1. Dünyada enerji tüketimi 2002-2030 .....	4
2.2. Dünya enerji üretimini 1980-2004.....	5
2.3. Dünya yenilenebilir enerji tüketimi.....	7
2.4. Türkiye'nin 2000–2030 yılları arasında birincil enerji üretimi .....	8
2.5. Türkiye'nin 2000–2030 yılları arasında birincil enerji tüketimi.....	9
2.6. Yıllara göre Türkiyede yenilenebilir enerji üretimi.....	10
3.1. Türkiye'de toplam tarla ürünleri üretimi ve atık miktarları.....	14
3.2. Sıvı ürününün tipik karakteristikleri (tipik veriler).....	23
4.1. Türkiye'de mısır ekim alanı, üretimi ve verimi.....	30
4.2. Türkiye mısır dış ticareti.....	30
4.3. Dünya mısır üretimi.....	31
6.1. Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları .....	35
6.2. Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri .....	36
8.1. Mısır sapının kısa analiz sonuçları.....	51
8.2. Mısır sapının diğer özellikleri.....	52
8.3. Mısır sapının elementel analiz sonuçları ve ısı değeri.....	52
8.4. Piroliz sıcaklığının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi .....	53
8.5. Sürükleyici gaz akış hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi .....	54

8.6. Isıtma hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi .....	56
8.7. Zeolitlerin özellikleri .....	57
8.8. Katalitik Piroliz Deney sonuçları (katalizör+hammadde karışımı).....	58
8.9. Katalitik Piroliz Deney sonuçları (katalizör yataklı).....	59
8.10. Mısır sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	60
8.11. Mısır sapının katalizörsüz ve katalizörlü pirolizinden elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları.....	61
8.12. İyileştirilmiş sıvı ürünlerin <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları .....	66
8.13. Termal bozunma esnasında gerçekleşen reaksiyon adımları için sıcaklıkları.....	75
8.14. Termal analiz sonuçlarından elde edilen kinetik parametreler .....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR

A	:	Frekans faktörü
A <sup>o</sup>	:	Angstrom
Btep	:	Bin ton eşdeğer petrol
CDCl <sub>3</sub>	:	Dötorokloroform
C <sub>eff</sub>	:	Katalizörün etkinliği
E <sub>1</sub>	:	Aktivasyon enerjisi
GJ	:	Giga joule
GW	:	Giga-Watt
kJ	:	Kilo joule
kW	:	Kilo watt
kWh/yıl	:	Kilo watt saat/yıl
mg	:	Miligram
MHz	:	Mega hertz
MJ/kg	:	Mega Joule/ kilogram
Mtep	:	Milyon ton eşdeğer petrol
MTon	:	Milyon ton
MW	:	Mega watt
μL	:	Mikrolitre
PJ	:	Peta-Joule
ppm	:	Milyonda bir
S <sub>i</sub>	:	İstenen ürünün seçiciliği
ϑ <sub>as</sub>	:	Asimetrik gerilme
ϑ <sub>s</sub>	:	Simetrik gerilme
TWh	:	Terawatt-saat
t <sub>h</sub>	:	Karakteristik ısıtma süresi
t <sub>r</sub>	:	Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi
Q <sub>GCV</sub>	:	Üst ısı değer
V	:	Volt
v/v(%)	:	Hacimce yüzde

Y <sub>i</sub>	:	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
EIE	:	Elektrik İşleri Etüt İdaresi
DTG	:	Diferansiyel termogravimetrik analiz
DTA	:	Derivative termal analiz
DZ	:	Doğal zeolit katalizörü
FID	:	Alev iyonlaşma dedektörü
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	:	Gaz kromatografisi
GC/MS	:	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GSYİH	:	Gayri safi yurtiçi hasıla
H-Y	:	Sentetik Y tipi hidrojenlenmiş zeolit
HZSM-5	:	Hidrojenlenmiş Mobil' in seçici zeolit katalizörü
MTA	:	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
MCM-41	:	Mobil Kristal Katalizörler
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
OPEC	:	Petrolü ihraç eden ülkeler birliği
TCD	:	Isıl iletkenlik dedektörü
TG	:	Termogravimetrik analizi
TMS	:	Trimetilsilan
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
USY	:	Ultra stabil Y tipi katalizör
ZSM-5:	:	Mobil' in seçici zeolit katalizörü

## 1.GİRİŞ

Günümüzde, ülkelerin gelişmişlik düzeyini enerjinin yeterli, zamanında, ekonomik, güvenilir ve temiz olarak sunulması belirlemektedir. Dünyada sanayileşme ve kentleşme nedeniyle enerjiye olan talep her yıl %1,6 oranında artmaktadır. Ancak dünyadaki enerji talebinin %90'ı fosil yakıtlardan karşılanmakta; bu kaynakların sınırlı ve belli coğrafyalara bağımlı olması ülkeleri enerji darboğazına sokmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansının 2004 verilerine göre dünyada bilinen petrol rezervlerinin ömrü 50 yıl, doğal gazın 60 yıl, kömürün ise 227 yıl olarak tahmin edilmektedir. Bu nedenle günümüzde enerji üretiminde sürekliliğin sağlanabilmesi için, enerji kaynaklarının çeşitliliğinin yaratılması ve var olan yerel kaynakların yanı sıra alternatif enerji kaynaklarının hayata geçirilmesini gerektirmektedir [1].

Fosil kaynakların, bugün olduğu gibi gelecek yıllarda da dünya birincil enerji üretimindeki belirleyici konumlarını sürdürecekleri tahmin edilmektedir. 2030 yılında petrolün payı % 35, doğalgazın ise % 28,5 olacağı hesaplanmaktadır. Önümüzdeki 20 yıllık dönemde dünya birincil enerji talebinin % 50 oranında büyüme göstereceği ve beklenen bu büyümenin sanayileşmiş ülkelerde % 23 oranında, gelişmekte olan ülkelerde ise % 100'den fazla olacağı ileri sürülmektedir [1].

Gelişmiş olan ülkelerin enerji politikaları incelediğinde; hızla yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneldikleri ve zamanla eski, çevre dostu olmayan teknolojilerini geliştirmekte olan ülkelere kaydardıkları görülmektedir. Başta Fransa olmak üzere nükleer enerjiyi yoğun olarak kullanan ya da henüz kullanmayı düşünen ülkelerin birçoğu nükleer santral programlarını askıya alarak yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmaya başlamışlardır. Bu durum ülkemizde ise ömrü kısa, çevre kirliliği ve dışa bağımlılığımızı her geçen gün arttıran fosil yakıtların yerine, uzun ömürlü, verimli ve çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yatırımların arttırılması gerekliliğini ortaya koymaktadır [2].



Fosil yakıt rezervi açısından zengin olmayan ülkemizde, kömür, petrol, doğal gaz, asfaltit ve bitümlü şistlerin görünür, muhtemel ve mümkün rezervlerinin toplamı 2454 Mtep kadardır. Bilinen bitümlü şist, toryum ve uranyum yatakları potansiyel rezervler olarak beklemektedir. Türkiye, tükenbilir konvansiyonel fosil yakıt rezervlerinin aksine, yenilenebilir doğal kaynakların potansiyeli bakımından zengin bir ülkedir. Ülkemizde kullanılabilir ve ekonomik boyutları ile 124,5 TWh/yıl hidrolik, 1,8 Mtep/yıl jeotermal, 25 Mtep/yıl güneş, 50 TWh/yıl rüzgâr ve 32 Mtep/yıl biyokütle enerji potansiyeli bulunmaktadır. Bu nedenle Türkiye'nin, yenilenebilir enerji kullanımını hayata geçirmesi acilen gerekmektedir [3].

Dünya da olduğu gibi ülkemizde de artan nüfus, sanayinin gelişmesi ve teknolojinin ilerlemesiyle, enerji ihtiyacı hızla artmakta ve var olan üretim, tüketimi karşılamada yetersiz kalmaktadır. Bu durum sağlıklı bir enerji politikası oluşturulmasının, kaynakların verimli ve bilinçli kullanılmasının önemini vurgulamaktadır. Bunun yanında ülkemizde mevcut bulunan güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal enerji gibi kaynakların devlet tarafından teşvik edilerek kullanımı yaygınlaştırılmalıdır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarının maliyetleri yeteri kadar düşük olmasa da, yakın gelecekte düşmesi beklenmektedir.

Günümüzde dünyanın en önemli çevresel sorunu olan küresel ısınmanın başlıca kaynağı, bilindiği gibi fosil yakıtların aşırı tüketimidir. Bunun sonucu olarak açığa çıkan sera gazları küresel ısınmaya dolayısıyla, buzulların erimesine ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının küresel ısınmaya çözüm olabileceği öne sürülmektedir.

Tarımsal atık bakımından zengin olan ülkemizde (yıllık toplam yaklaşık olarak 50–65 Mtep) bulunan atıkların değerlendirilmesinin ülke ekonomisine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu şekilde hem dışa bağımlılığın azaltılabileceği, hem de yeni iş sahalarının açılabilmesi beklenmektedir. Kalkınma için ülke kaynaklarının değerlendirilmesi yoluna gidilmesi gerekmektedir.

Ülkemiz endüstriyel tarım ürünlerinden pamuk, mısır, ayçiçek, tütün gibi ürünlerin sapları tarlada bırakılıp değerlendirilmemektedir. Devlet İstatistik Enstitüsü verilerine göre ülkemizde mısır sapı atığı 2005 yılı verilerine göre yıllık 2.982.155 tondur [4]. Bu nedenle çalışmamızda biyokütle örneği olarak seçilmiştir. Çalışmanın birinci bölümünde mısır sapına hızlı piroliz uygulanmış; önemli piroliz parametreleri olan piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot akış hızının ürün verimine olan etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı 500 °C, azot akış hızı 400 cm<sup>3</sup>/dak ve ısıtma hızı 500 °C/dak olduğunda (optimum koşullar); en yüksek sıvı ürün verimine (% 29,79) ulaşılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde ise elde edilen sıvı ürünün kalitesini yükseltmek amacı ile optimum koşullarda hammaddenin katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Ham maddeye ağırlığının % 10'u kadar ZSM-5, HY ve USY katalizörleri karıştırılarak piroliz deneyleri tekrarlanmış ve en yüksek sıvı ürün verimine ZSM-5 katalizörü kullanıldığında % 27,55 ile ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünlere, sütun kromatografisi uygulanarak, fraksiyonlarına ayrılmış; FT-IR spektroskopisi ile fonksiyonel grupları, elementel analiz ile ısıl değerleri, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile hidrojen türleri belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin alifatik fraksiyonlarına GC-MS uygulanarak karbon dağılımları belirlenmiştir. Ayrıca hammaddeye çeşitli koşullarda TG-DTA analizleri yapılmış, hammaddenin ısıl davranışları incelenmiş ve çeşitli kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmış ve sıvı ürünün ham petrole eşdeğer olduğu görülmüştür.

## 2. ENERJİ VE ÇEVRE

### 2.1. Dünyada Enerji

Uluslararası Enerji Ajansının 2005 raporuna göre, dünya'nın 2030 yılına kadar enerji ihtiyacı yıllık ortalama % 1,6 oranında büyüyerek bugünkünden yaklaşık %50 oranında daha fazla olacağı ve bunun üçte ikisinden fazlasının, ekonomik büyüme ve nüfus artışının yüksek olduğu gelişmekte olan ülkelerden geleceği tahmin edilmektedir. Hem gelişmiş, hem de gelişmekte olan ülkelerde, gittikçe büyüyen talebi karşılamak için dünya, uzunca bir süre daha fosil yakıtlara bağımlı kalacaktır. Petrol ve doğalgaz temini açısından, belli bölgeler ve ülkeler; arz bölgeleri, taşıma güzergâhı üzerindeki ülkeler ya da büyük tüketim bölgeleri olarak, farklı stratejik ağırlık taşıyacaklardır. Enerji kaynaklarını üreten ve tüketen ülkeler arasındaki ilişkilerde özellikle fosil kaynaklara yönelik temin politikaları; yeni stratejik dengelerin oluşmasına ve var olan bazı dengelerin değişimine neden olacağı düşünülmektedir [1].

Çizelge 2.1. Dünya Enerji Tüketimi [1].

(Mtep)	1971	2002	2010	2020	2030	2007–2030 Yıllık (%) artış
Kömür	1407	2389	2763	3193	3601	1,5
Petrol	2413	3676	4308	5074	5766	1,6
Doğalgaz	892	2190	2703	3451	4130	2,3
Nükleer	29	692	778	776	764	0,4
Hidroenerji	104	224	276	321	365	1,8
Yenilenebilir	4	55	101	162	256	5,7
Toplam	5536	10435	12194	14404	16487	1,7

Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 85'i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. 2030 yılında dünya enerji talebinin yaklaşık % 80'inin fosil yakıtlardan karşılanması beklenmektedir. Petrol bugün dünya enerji talebinin % 38'ini karşılamaktadır. Görüldüğü gibi petrol, 2030 yılında birincilik sırasını % 35'lik pay ile korumaya devam edecektir. Nükleer enerjinin dünya birincil talebi içindeki payı düşerken, hidrolik enerjinin payı genel olarak sabit kalacağı tahmin edilmektedir [1].

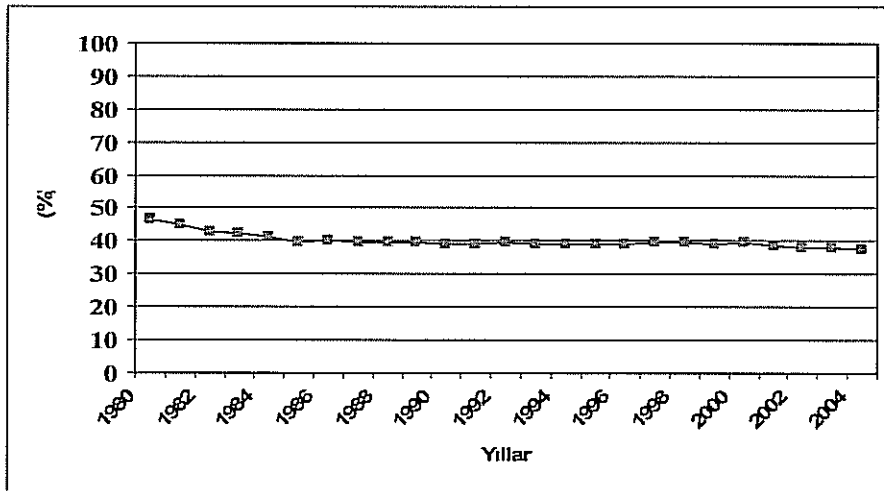
Çizelge 2.2.Dünyadaki Enerji Üretimi [5].

(Mtep)	1980	1984	1988	1992	1996	2000	2004
Petrol	3355	3089	3338	3434	3663	3941	4190
Doğalgaz)	1379	1556	1809	1937	2116	2301	2575
Kömür)	1795	1975	2216	2168	2240	2302	2855
Nükleer	191	327	484	536	607	646	692
Hidroenerji	451	509	541	572	650	680	694
Yenilenebilir	12	19	25	49	57	76	99
Toplam	7183	7477	8415	8698	9335	9948	11105

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi 2004 yılı verilerine göre, petrol dünya enerji üretimindeki % 37,8’lik payı ile ilk sırada yer almaktadır. Son 20 yılda petrol üretiminin dünya toplam enerji üretimindeki payının % 3,5 oranında azalmasına rağmen tüketimi % 24,88 oranında artmıştır. Son 20 yılda doğalgazın dünya enerji üretimindeki payı ise % 2,37 oranında artmıştır. Yenilenebilir enerjinin dünya enerji üretimindeki payı % 0,89 olup son 20 yılda üretimi yaklaşık 5 kat artmıştır.

### 2.1.1. Petrol

Bugün dünyadaki ham petrol rezervinin 140,4 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Şekil 2.1’den de görüldüğü gibi Ortadoğu ülkeleri dünya petrol rezervlerinin % 65,4’üne sahiptir. Onları % 8,6 ile Güney ve Orta Amerika ülkeleri izlemektedir. OPEC ( Petrolü ihraç eden ülkeler birliği) üyesi ülkeler dünya petrol rezervlerinin % 77,6’sına sahiptirler.



Şekil 2.1.Petrolün Dünya Enerji Üretimindeki Yıllara Göre Dağılımı [5].

Günümüzde ise dünya petrol tüketimi 3,3 milyon ton olup, gündelik üretim 77 milyon varildir. Bunun % 26'sını dünya nüfusunun % 4,7'sine sahip olan ABD tüketmektedir. 2030 yılında petrolün günlük 121 milyon varil ile dünya enerji talebindeki payı % 35'e düşeceği tahmin edilmektedir. Rezervler ve yeni buluşlar, üretim ve tüketim ile birlikte değerlendirildiğinde, dünyada 40 yıllık süre için ham petrol arz sorunu görülmemekle birlikte, petrolün savaş nedeni olması arz-talep dengesinden çok coğrafi dağılımından kaynaklandığı öne sürülmektedir [6].

### **2.1.2. Doğalgaz**

2004 yılı verilerine göre dünyada doğalgaz rezervlerinin 146,4 trilyon m<sup>3</sup> seviyesinde olduğu saptanmıştır. Rusya Federasyonu % 33'lük bir payla ilk sırada iken, bunu % 16 pay ile İran izlemektedir. Doğalgaz üretimi 2004 yılı verilerine göre 2,3 trilyon m<sup>3</sup> olarak gerçekleşmiştir. Rusya Federasyonu % 23,7'lik pay ile en büyük üretici konumundadır. Bunu ABD ve Kanada izlemektedir. Doğalgaz tüketimi ise, % 2,3 oranında artarak 2064 milyon ton petrol eşdeğeri gerçekleşmiştir [7].

2030 yılında doğalgazın dünya enerji talebindeki payı %2,3'lük bir büyüme ile % 90 oranında artarak % 25 olacağı tahmin edilmektedir. Doğalgazın kömürü geçerek ikinci büyük enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir [1].

### **2.1.3. Kömür**

Dünya kömür tüketimi 2004 yılı verilerine göre 4,79 milyar tondur. Toplam elektrik enerjisi üretimindeki payı % 39 oranındadır. Kömüre olan talep yıllık %1,5'lük bir büyüme ile % 50 oranında artarak; 2030 yılında 7 milyar ton olacağı tahmin edilmektedir. Toplam enerji talebindeki payı % 23'den % 22'ye elektrik enerjisi üretimindeki payı ise % 31'e düşeceği ileri sürülmektedir [1].

#### 2.1.4 Yenilenebilir enerji

Uluslararası Enerji Ajansının verilerine göre, dünyada yenilenebilir enerjinin enerji talebindeki payı 2004 verilerine göre % 14 civarındadır. Çizelge 2.3'de belirtildiği gibi, biyokütle en büyük yenilenebilir enerji kaynağı olarak görünmektedir. Bunu hidrolik enerji takip etmektedir.

Güneş, jeotermal, rüzgâr ve dalga enerjisi ise daha küçük paylara sahiptir. Kullanılabilir yenilenebilir enerji 2004 yılında 1398 Mtep iken 2030 yılında 2226 Mtep olacağı ileri sürülmektedir. Hidrolik enerji talebinin zamanla artmasına rağmen, dünya enerji talebindeki payı sabit kaldığı görülmektedir. Diğer yenilenebilir enerji kaynaklarında ise az da olsa bir artış gözlemlenmektedir [1].

Çizelge 2.3. Dünya Yenilenebilir Enerji Tüketimi [1].

	2004		2030	
	Kullanılabilir Yenilenebilir Enerji (Mtep)	Toplam Talepteki Payı (%)	Kullanılabilir Yenilenebilir Enerji (Mtep)	Toplam Talepteki Payı (%)
Biyokütle	1119	11	1605	10
Hidroenerji	765	7	907	6
Yenilenebilir	55	1	256	2
Toplam	1398	14	2226	14

2004 yılı verilerine göre, dünya biyoyakıt tüketimi 8 Mtep olarak açıklanmıştır. Biyoyakıt tüketiminin 2030 yılında 36 Mtep ulaşacağı tahmin edilmektedir. Dünya biyoyakıt tüketiminin % 70'lik payı Brezilya'ya ve % 23'lük pay ise Amerika'ya aittir. Biyoyakıtın dünya ulaşımındaki payı % 0,4'dür. 2005 yılı verilerine göre; 3,1 milyar varil yakıt, yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmiş ve tüketilmiştir. Amerika % 1,5 pazar payı ile etanolü benzinde oktan zenginleştirici olarak kullanmaktadır. Avrupa Birliği 2010 yılından önce birlik üyelerine benzinin yerine % 5,5 oranında biyoyakıt kullanılması hedefini koyması, biyoyakıtın verilen önemin önümüzdeki yıllarda artacağını göstermektedir [1].

## 2.2. Türkiye’de Enerji

Nüfusu 70 milyonun üzerinde olan ülkemizin, nüfusu her yıl % 1,7 oranında artış göstermektedir. Önümüzdeki 20 yıl içerisinde bu büyümenin % 1 oranında artacağı ve nüfusun 83,4 milyon olacağı tahmin edilmektedir. Son 30 yılda Türkiye’de nüfus ile birlikte toplam enerji tüketimi de ortalama % 9,6 oranında büyüme göstermiştir. Ülkemiz dünya nüfusunda % 1,2’lik, enerji tüketiminde ise % 0,8’lik bir paya sahiptir. Dolayısıyla kişi başına dünya ortalamasının dörtte üçü kadar (48 GJ) enerji tüketmektedir. Bu tüketimin % 42,7’si petrole, % 28,2’si kömüre, % 16,1’i doğalgaza aittir [7].

Çizelge 2.4’de görüldüğü gibi ülkemizde taşkömürü, linyit, asfaltit, bitümlü şist, ham petrol, doğal gaz, Uranyum ve Toryum gibi fosil kaynak rezervleri ile hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, dalga enerjisi gibi tükenmez kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Kısaca, Türkiye’de jeolojik ve doğal yapıya bağlı biçimde hemen her çeşit enerji kaynağı bulunmakla birlikte, bugün kullanımda ön sıralarda yer alan önemli fosil kaynakların, linyit dışında yeterli rezervleri yoktur ve üretimleri düşüktür.

Çizelge 2.4. Türkiye’nin 2000–2030 yılları arasında birincil enerji üretimi [7].

Enerji Kaynağı (Btep)	2000	2005	2010	2015	2020	2025	2030
Kömür	17202	21259	28522	31820	39385	45944	59765
Petrol-Doğalgaz	3408	2127	1735	1516	1604	1455	1893
Biyokütle	6963	6760	6446	6026	5681	5393	7015
Hidroenerji	3763	5845	7520	8873	9454	10445	3587
Jeotermal	432	1380	3760	4860	4860	5400	7024
Nükleer	0	0	3657	9143	18286	29200	37984
Rüzgar	55	250	620	980	1440	2134	2776

Çizelge 2.4 ve 2.5’de görüldüğü gibi, Türkiye’nin en çok tükettiği birincil enerji kaynağı petrol iken, bunun sadece % 2,9’unu üretebilmektedir. Yıllara göre petrol tüketimi hızlı bir artış gösterirken, üretimi ise azalmaktadır. Diğer fosil yakıtlarda ise tüketim oranları artış gösterirken, üretimlerinin bunu karşılayamadığı görülmektedir.

**Çizelge 2.5.**Türkiye'nin 2000–2030 yılları arasında birincil enerji tüketimi [7].

<b>Enerji Kaynağı (Btep)</b>	<b>2000</b>	<b>2005</b>	<b>2010</b>	<b>2015</b>	<b>2020</b>	<b>2025</b>	<b>2030</b>
Kömür	20256	30474	50311	83258	129106	296997	363210
Petrol-Doğalgaz	59250	73256	92367	112993	136365	179765	227518
Biyokütle	6963	6760	6446	6026	5681	5393	7015
Hidroenerji	3763	5845	7520	8873	9454	10445	3587
Jeotermal	432	1380	3760	4860	4860	5400	7024
Nükleer	0	0	3657	9143	18286	29200	37984
Rüzgar	55	250	620	980	1440	2134	2776

Biyokütlenin ise birincil enerji kaynağı olarak üretim ve tüketim oranları yıllara göre azalmaktadır [7].

Türkiye yılda tükettiği yaklaşık 76 milyon ton kömürün % 90'ını, 30 milyon ton ham petrolün % 91'ini, 12,6 milyar metreküp doğalgazın % 93'ünü ithal etmektedir. Hatta tükettiği 120 Tws'lik elektriğin 5 Tws'ini Bulgaristan ve Gürcistan gibi komşu ülkelerden sağlamaktadır. Türkiye'nin 8 milyar ton civarında, geniş linyit rezervleri vardır. Ancak bu rezervler enerji içeriği açısından fakir (%70'inin alt ısıl değeri 2000 kcal/kg dan az), kirleticiler açısından ise zengindir.

Türkiye'nin toplam CO<sub>2</sub> emisyonu 1999 yılında 182,8 Mt iken (% 47 kömür, % 42 petrol, % 11 doğalgaz) günümüzde 4,5 katlık artış ile 818,2 Mt olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye, sera gazı emisyonlarına sınırlamalar getiren Kyoto Protokolü'ne henüz taraftar değildir. Örneğin karbondioksit açısından, kişi başına yıllık 0,8 ton ya da GSYİH (Gayri safi yurtiçi hasıla) birimi başına 0,25 kg/dolar karbon eşdeğeri emisyonları dünya ortalamasının altında olmakla beraber, ekonomisinin enerji yoğunluğu AB ortalamasının iki katından fazladır. Bu emisyon rakamlarının önümüzdeki yıllarda hızla artması beklenmekte ve Türkiye'nin daha temiz enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir [8].

### **2.2.1 Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları**

Türkiye'de başlıca hidrolik, güneş, jeotermal, rüzgâr ve biyokütle enerjisinde faydalanılmaktadır. Çizelge 2.6'da yıllara göre yenilenebilir enerji üretimi verilmiştir. Günümüzde hidrolik enerji üretimi başı çekerken, onu jeotermal ve güneş enerjisi izlemektedir.



**Çizelge 2.6.** Yıllara Göre Türkiyede Yenilenebilir Enerji Üretimi [8].

	2005	2007	2010	2013
Hidroelektrik (GWh)	41889	53195	57009	71770
Jeotermal Elektrik (GWh)	122	384	384	384
Jeotermal Isı (BinTep)	976	1208	1650	2239
Rüzgâr GWh	56	3841	4890	5938
Güneş (Bin Tep)	409	441	495	558
Biyokütle (Bin Tep)	6760	6603	6446	6026

### 2.2.1.1 Hidroelektrik enerji

Türkiye'nin hidrolik kaynaklarının teorik olarak hesaplanan brüt potansiyeli Devlet Su İşleri İdaresi verilerine göre, 433 milyar kWh/yıl'dır. Yine aynı verilere göre, ekonomik yapılabilir olmasına bakılmaksızın, teknik yapılabilirlik koşulu ile bu kaynaktan sağlanabilecek teknik potansiyel 216 milyar kWh/yıl, hem teknik hem de ekonomik yapılabilirlik koşulları altında kullanılacak potansiyel ise yaklaşık 130 milyar kWh/yıldır. Bu potansiyelin % 35'i işletmede, % 8'i inşa halinde ve geri kalan % 57'si ise çeşitli proje seviyelerinden oluşmaktadır. Hidrolik enerji üretimi ise 2005 yılı itibariyle yıllık 42 milyar kWh'dır [9].

### 2.2.1.3 Jeotermal enerji

Türkiye'de jeotermal enerjiden en fazla jeotermal merkezi ısıtma sistemi ve termal turizm (kaphca) kullanımından faydalanılmaktadır. 2005 yılı itibariyle, dünyadaki jeotermal elektrik üretimi 8912 MW elektrik kurulu güç olup, 72,6 Milyar kWh/yıl üretimdir. Türkiye'de ise 20,4 MW elektrik kurulu güç olup, 94 GWh/yıl üretimdir. Türkiye'de, jeotermal merkezi ısıtma (şehir, konut, termal tesis, sera gibi) uygulamalarında 827 MWt (103.000 konut eşdeğeri) kapasiteye ve 402 MWt'lık termal tesis kullanımı ile toplam 1229 MWt'a sahiptir. Türkiye'nin toplam jeotermal ısı potansiyeli ise 31500 MWt'dur [9].

#### **2.2.1.4 Rüzgâr enerjisi**

EİE (Elektrik İşleri Etüt İdaresi) verilerine göre, Avrupa'da rüzgâr enerjisi potansiyeli bakımından en zengin ülkelerden birisi olan Türkiye rüzgâr enerjisi kaynakları elektrik ihtiyacının tamamını karşılayacak düzeydedir. Türkiye'de ilk rüzgar elektriği, 1986 yılında Çeşme Altinyunus Tesisleri'nde kurulan 55 kW nominal güçlü rüzgar türbininden elde edilmiştir.

Uluslararası boyutta ilk rüzgâr elektriği, 1998 yılında Çeşme Germiyan Köyü'nde üretilmiştir. Yap-İşlet-Devret modeli ile kurulmuş ve şu an Türkiye'nin en büyük rüzgâr enerjisi santrali Bozcaada Rüzgar Enerji Santrali (BORES) ise 10,2 MW gücünde olup Bozcaada'da kurulmuştur [9].

#### **2.2.1.5 Güneş enerjisi**

Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama toplam ışınım şiddeti 1311 kWh/m<sup>2</sup>-yıl (günlük toplam 3,6 kWh/m<sup>2</sup>) olduğu tespit edilmiştir. Türkiye güneş enerjisi potansiyelinin eski değerlerden % 20–25 daha fazla çıkması beklenmektedir. Türkiye'nin en fazla güneş alan bölgesi ise Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz Bölgesi izlemektedir. Türkiye'de güneş enerjisinin en yaygın kullanımı sıcak su ısıtma sistemleridir [9].

### 2.3. Enerji ve Çevre

Dünya nüfusunun 21. yüzyılın ortalarına kadar iki katına çıkması, ekonomik gelişmelerde süreklilik sağlanması ve enerji servisleri için küresel isteklerin 2050 yılına kadar önemli büyüklükte artması beklenmektedir. Eş zamanlı olarak, asit yağmurları, ozon tabakası incilmesi ve küresel ısınma gibi çevresel sorunlarının enerji kullanım hızı paralelinde artacağı kuşkusuzdur.

Enerji üretimi ve kullanımı aşamalarında meydana gelen küresel, bölgesel ve çevresel problemlerin oluşumunda en önemli etkenler fosil yakıtlar ve yakıtın enerji dönüşümü için kullanılan sistemlerden ileri gelmektedir [10].

Fosil yakıt kullanımı sırasında atmosfere önemli miktarlarda kükürt dioksit, karbon dioksit, metan ve nitrik oksit gibi gazlar salınmaktadır. Bunlardan kükürt dioksit asit yağmurlarına yol açmaktadır. 'Sera gazları' denilen diğerleriyse, yeryüzüne çarpıp yansdıktan sonra frekans dağılımı değişen güneş ışınlarını soğurarak, uzay boşluğuna geri kaçmalarını kısmen önlemektedirler. En fazla salınan sera gazı karbon dioksittir. Aşırı tüketilen fosil yakıtlardan ötürü atmosfere çok fazla CO<sub>2</sub> salınmaktadır. Bu durum sera etkisi yaratmakta ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır [9].

20. yüzyılda enerji tüketimi, büyük bir artış göstermiştir. Her enerji dönüşümü ve çevrimi, dünyada entropiyi artırmış ve kullanılabilir enerjiyi azaltmıştır. Dünyada entropi artışının yanı sıra, küresel olarak dünya sıcaklığı da artmıştır. Dünyanın buzul çağından bu yana ortalama yüzey sıcaklığının 3°C arttığı hesaplanmakta, bu artışın zaman sürecine bağlı olarak en yüksek hızını son yarım yüzyıl içinde aldığı belirtilmektedir. Yaklaşık 1°C'lik daha artış, kutuplardaki buzulların erimesine ve iklim değişiklikleri ile insanlık için önemli sorunlar dizinini ortaya çıkaracağı bilinmektedir [3].

### 3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak tanımlanabilir. Canlı kütle deyimiyile eş anlama gelen biyokütle, çoğu kez bitkisel ve hayvansal kökenli olmak üzere ikiye ayrılır. Ölçü birimi ise, belirli bir alana oranlanmış yaş veya kuru kütledir. Biyokütleyi aynı zamanda organik karbon olarak da kabul etmek mümkündür. Biyokütle, tarım veya ormancılık ürünü olan ve tamamı veya bir kısmı içindeki enerjiyi geri kazanmak amacı ile yakıt olarak kullanılabilen bitkisel veya hayvansal atıkların hepsini kapsamaktadır [4]. Biyokütle enerjisi odun, tarımsal atıklar, hayvansal atıklar ve biyolojik kaynaklardan üretilen yakıtları içerir. Biyokütle enerjisi yaklaşık dünya nüfusunun yarısı tarafından pişirme ve ısınma için kullanılmaktadır. Biyokütle günümüzde dünya enerji tüketiminin % 14'ünü karşılamaktadır [11].

Odun ve diğer bitkisel biyokütleler genellikle oksijen içeren organik polimerlerden meydana gelen kompozit maddelerdir. Ana kimyasal bileşenleri yüksek oranda karbonhidrat polimerleri, oligomerler ve lignindir. Düşük miktarda oluşan maddeler çoğunlukla organik ekstraktifler ve inorganik mineralleri içermektedir. Değişik biyokütle örneklerinde lignin, selülozun ve hem selülozun yüzde olarak ağırlıkları değişmektedir. Biyokütle piroliz ürünleri, hem selülozun ve selülozun bireysel pirolizinden oluşan ürünlerin karmaşık bir birleşimidir. Her yapının pirolizi birçok faktöre dayanan karmaşık bir süreci gerektirmektedir [12].

#### 3.1. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli

Türkiye'deki tarla ürünlerinin yıllık toplam üretimi ve atık miktarları Çizelge 3.1'de verilmiştir Türkiye'nin toplam tarımsal alanı yaklaşık 26.350 milyon hektardır. Bunun % 38,4'ü ekili alan, % 44,1'i orman, % 10,4'ü nadas alanı, % 7,1 meyve ve sebze ekili alan oluşturmaktadır. Tahıllar, yağlı tohumlar ve yumrulu ürünler Türkiye'de en yaygın olarak bulunan ürünlerdir. Tahıllar, Türkiye'nin orta, doğu ve güney bölgelerinde yaygın olarak yetiştirilmektedir.

Varsayımlara göre en yüksek atık miktarı buğday ve arpa yetiştiriciliğinden açığa çıkmaktadır. Bununla birlikte, mısır ve pamuk yetiştiriciliğinden de önemli

miktarda atık oluşmaktadır. Türkiye’de yıllık toplam tarımsal atık miktarı yaklaşık olarak 50–65 Mtep’dur. Atıklar tarımsal üretimden sonra tarlalara bırakılmakta ya da tahıl samanı ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel tarım ürünlerinin üretiminden kalan başlıca pamuk sapı, mısır sapı, ayçiçeği sapı, saman ve tütün sapı gibi atıklar tarlada bırakılıp değerlendirilmemektedir. Toplam ısı değeri yaklaşık olarak 228 PJ’dur. Toplam ısı değeri içerisinde payı en fazla olan temel ürünler sırasıyla mısır % 33,4, buğday % 27,6 ve pamuk % 18,1’dir [4].

Çizelge 3.1. Türkiye’de Toplam Tarla Ürünleri Üretimi ve Atık Miktarları [4].

Ürünler	Atıklar	Üretim (Mt)	Alan (ha)	Kullanabilir Atık (Mt)	Kullanılabilirlik (%)	Birim Isıl Değeri (MJ/kg)	Toplam Isıl Değeri (GJ)
Buğday	Saman	22.439	9.424.785	3514	15	17,9	62.909.300
Arpa	Saman	83.274	3.732.992	1344	15	17,5	23.527.908
Çavdar	Saman	253	145907	53	15	17,5	939855
Yulaf	Saman	322	150459	48	15	17,4	838425
Mısır	Sap	2210	565109	2982	60	18,5	55.169.873
	Sömek			1144	60	18,4	21.056.667
Pirinç	Saman	332	59879	125	60	16,7	2099510
	Kabuk			621	80	12,98	807327
Tütün	Sap	181	222691	246	60	16,1	3968113
Pamuk	Sap	2293	680177	1512	60	18,2	27.521.470
	Çırçır Atığı			586	60	15,65	9.167.391
Ayçiçeği	Sap	836	545963	1355	60	14,2	19.247.709
Yerfıstığı	Saman	55	25167	23	80	20,74	475155
	Kabuk						
Soya	Saman	29	15064	13	60	19,4	254595

Türkiye’de inek, koyun ve kümes hayvanları sayıları yaklaşık olarak sırasıyla 13, 30 ve 265 milyondur. Bu rakamlara bağlı olarak yaklaşık yıllık atık miktarı kapasitesi sırasıyla 128, 25, 8 milyon tondur. Yıllık toplam kuru gübre miktarları sırasıyla 16,2; 6,1 ve 1,9 milyon tondur. Toplam kullanılabilir kuru madde miktarı toplam kuru madde miktarı ile kullanılabilirlik değerinin çarpımıyla hesaplanmaktadır.

Birim kuru maddenin biyogaza dönüşüm oranı 200 m<sup>3</sup>/tondur. Birim biyogazın ısı değeri ise 22,7 MJ/m<sup>3</sup> dür. Buna göre Türkiye’de inek, koyun ve

kümes hayvanlarının atıklarının yıllık toplam ısıl değerleri sırasıyla yaklaşık 47,8; 3,6 ve 8,7 milyon GJ olarak hesaplanmıştır [4].

### **3.2. Dünya Biyokütle Potansiyeli**

Dünyada enerji tüketimi 1900 yıllarının başlarında  $2 \times 10^{18}$  J iken, 1998 yılında 17 kat artarak  $3,4 \times 10^{20}$  J değerine ulaşmıştır. Bu nedenle, gerek artan enerji açığının karşılanması gerekse artan çevre kirliliğini azaltılması için dünyada biyokütle çalışmalarına büyük hız verilmiştir. Biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerji 1.120.000 MW'dir. Buna göre samandan 500.000 MW; hayvan atıklarından 1.360.000 MW; orman atıklarından 2.400.000 MW; çöplerden 17.700.000 MW; şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarımcılığında olmak üzere yaklaşık toplam 23.100.000 MW'dir. Biyokütle elde etmek için harcanan enerji ile % 20 dolayında bir çevrim göz önüne alındığında; yılda net 3000MW gibi bir enerji elde edilebileceği açıkça görülmektedir. Bu büyük potansiyelin yanı sıra biyokütlenin ekonomik, bölgesel ve çevre dostu oluşu gibi özellikleri de göz önüne alındığında; biyoenerji konusuna ilgi giderek hızla artmaktadır. Birçok gelişmekte olan ülke biyoenerjiyi, geleceğin temel enerji kaynağı olarak görmektedir [13].

### **3.3. Biyokütlenin Özellikleri**

Biyokütle kaynaklarının kendine özgü özellikleri dönüşüm sürecinin seçimini ve daha sonraki aşamalarda oluşabilecek sorunları belirlemektir. Enerji dönüşüm sürecinin seçimine göre kullanılan malzeme özellikleri uygulanan süreçler boyunca önemli hale gelmektedir. Biyokütlerde bir enerji kaynağı olarak aranan en önemli özellikler aşağıda verilmiştir:

- Nem oranı
- Isıl değer
- Sabit karbon ve uçucu madde miktarı
- Kül miktarı
- Alkali metal içeriği
- Selüloz / lignin oranı [14].

Biyokütlenin bünyesinde bulunan ve zamanla hava teması sonucu oluşan iki çeşit nem bulunmaktadır. Suyun hasat sırasında topraktan biyokütleyle nemli hava koşullarında geçmesi mümkündür. Bu nem zaman ile biyokütle içindeki diğer maddelerin özelliklerine zarar vermektedir. Biyokütlenin nem oranı biyokütleden elde edilebilecek enerji miktarını azaltır.

Maddelerin ısıl değeri havada yandıklarında verdikleri enerji miktarı ile açıklanabilir. Biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranı uygulanan teknolojisine bağlı olarak değişmektedir. Normal şartlarda ürün verimi ve ısıl değeri kuru (nem oranı % sıfır kabul edilerek) madde temel alınarak belirlenmektedir.

Yakıtlarda kimyasal enerji sabit karbon ve uçucu formunda depolanmaktadır. Sabit karbon ve uçucu miktarı biyokütlenin tutuşma, ileride ki aşamalarda ise gazlaşma ve oksidasyonu hakkında bir fikir vermektedir. Biyoyakıtı fosil yakıtlar ile kıyasladığımızda, karbon oranına göre yüksek oranda oksijen içerdiğinden dolayı enerji içeriği fosil yakıtlara göre daha düşüktür.

Hava ile beraber yakıtı yaktığımızda kalan katı maddeye “kül” denilmektedir. Biyokütlenin kül oranı uygulanan süreç ve enerji dönüşüm maliyetlerini etkilemektedir. Kül miktarının büyüklüğüne göre yakıttan elde edilebilecek enerji miktarı da orantısal olarak azalacaktır. Termokimyasal dönüşüm sürecinde külün kimyasal bileşimi önemli işletme problemleri oluşturabilmektedir.

Biyokütlerdeki lignin ve selüloz oranı sadece biyokimyasal dönüşüm süreçlerinde önemlidir. Selülozun biyolojik olarak parçalanabilirliği ligninden daha yüksektir. Selüloz içeren bitkilerin dönüşümü lignin içeren bitkilerden daha yüksektir. Biyokimyasal süreçler için bu oran biyokütle seçimi için belirleyici faktördür [14].

### **3.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı**

Biyokütle selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır. Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-30 hemiselüloz, % 20-25 lignin ve geriye kalan kısım ise ekstraktiflerdir [15].

#### **3.4.1. Selüloz**

Selüloz fiberler odunun sağlamlığını arttırır ve kuru odunun % 40-50'sini oluşturur. Selüloz yüksek molekül ağırlığına sahip C<sub>1</sub> konfigürasyonu içinde glukopironiz birimlerinin lineer polimerleridir. Selüloz, anhidroselüloz ve levoglukonları oluşturmak için 240–250 °C arasında bozunur. Selülozun helyum altında 12 °C / dak ısıtma hızı ile pirolizi yapıldığında 335 °C'de başlayan ve 360 °C de tamamlanan endotermik bir reaksiyon gözlenmektedir [16].

#### **3.4.2. Hemiselüloz**

Hemiselüloz genellikle kuru odunda % 25–35, yumuşak odunda % 28 ve sert odunda % 35 oranında bulunmaktadır. Hemiselüloz glukoz, galaktoz, mannoz, arabinoz, gibi değişik polimerleşmiş monosakkaritlerin bir karışımıdır. Hemiselüloz, selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Sakkarit monomerlerinin tekrar sayısı selüloza kıyasla oldukça azdır. Hemiselüloz 200–260°C arasında bozularak, selüloza göre daha uçucu olduğundan daha az katı ürün ve katran oluşturmaktadır. Yavaş pirolizde hemiselüloz kayıpları 130–194°C sıcaklık aralığında ve bu kayıpların çoğu 180°C'nin üzerinde oluşmaktadır [16].

#### **3.4.3. Lignin**

Odunun üçüncü ana bileşeni olan lignin kütlece %23–33 yumuşak odunda, %16–25 oranında sert odunda bulunmaktadır. Lignin 280–500°C arasında bozunmaktadır. Ligninin dehidrasyonu selüloz ve yarı selüloza göre daha zordur.



DTA analizinde yavaş ısıtma hızında 290–389 °C de ekzotermik bir reaksiyon, bunu takiben 420 °C de ikinci ekzotermik bir reaksiyon gözlenmekte olup bu pik 500 °C'ye kadar devam etmektedir. Odunda ligninin bozunması 280°C'de başlamakta, 350–450 °C arasında maksimum hıza ulaşmakta ve 450–500°C'ye kadar devam etmektedir [16].

#### **3.4.4. Organik ekstraktifler**

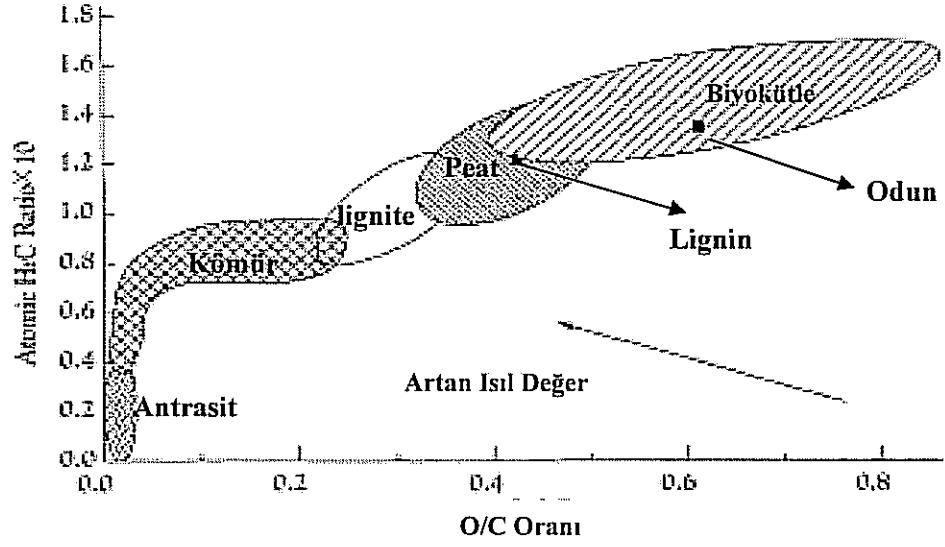
Organik ekstraktifler, polar ve apolar çözücülerle odunun ekstraksiyonu sonucu elde edilmektedir. Ekstraktiflere örnek olarak yağlar, parafinler, proteinler, fenolikler, reçineler gösterilmektedir [16].

### **3.5. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri**

Biyokütleyle birkaç farklı süreç uygulanarak kullanılabilir enerji şekline dönüştürülebilmektedir. Dönüşüm prosesinin seçimini etkileyen faktörler; biyokütlenin miktarı, çeşidi, arzulan enerji şekli, çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve belirli faktörler olarak bilinmektedir. Güç, enerji üretimi, taşıt yakıtları ve kimyasal hammadde olarak biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir. Biyokütlenin enerjiye dönüşümü termokimyasal, biyokimyasal ve esterleşme olmak üzere üç ana süreç ile gerçekleşmektedir.

Termokimyasal dönüşüm için yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört farklı süreç uygulanabilir. Biyokimyasal dönüşüm iki süreç seçeneğini kapsamaktadır. Birincisi çoğunlukla metan ve karbon dioksitten oluşan bir karışım ile biyogaz üretimi, ikincisi ise fermantasyon ile metanol üretimi olarak bilinmektedir. Biyokütleden üretilen enerji miktarının ısı, elektrik ve yakıt olarak kullanımına göre aralarında bir ayrım yapılabilmektedir.

Biyokütle ve fosil yakıtların O/C ve H/C oranları bakımından kıyaslanması olan Van Krevlen diyagramı Şekil 3.1'de verilmiştir. Düşük değerler için maddenin enerji içeriği düşük olmaktadır.



Şekil 3.1. Van Krevlen diyagramı

### 3.5.1. Yanma

Biyokütlenin yanması sonucu, içerisinde depolanan kimyasal enerji fırın, kazan, buhar türbinleri ve jeneratör aracılığıyla ısı, mekanik, elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu süreç 800–1000°C arasında gerçekleşmekte ve açığa sıcak gazlar çıkmaktadır. Nem oranı içeriği % 50'nin altında olan biyokütle türleri için uygun bir yöntemdir [17].

### 3.5.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800–900°C) kısmi oksidasyonu ile yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesidir. Düşük kalorifik değerli (4–6 MJ/Nm<sup>3</sup>) gaz üretilip doğrudan olarak yakılabilir veya gaz türbinleri ve motorlarda kullanabilmektedir. Üretilen gazlar kimyasal madde (metanol) üretimi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Sentez gazlarının üretimi ile gelecekte ulaşımında yakıt olarak kullanılacak olan metanol ve hidrojenin üretimi gerçekleşmektedir [17].

### 3.5.3. Sıvılaştırma

Biyoyakıt elde etmek için diğer süreçler hidrojenli ısıl iyileştirme ve sıvılaştırma. Sıvılaştırma sürecinin reaktör ve yakıt besleme sistemleri pirolize oranla daha karmaşık ve pahalı olması kullanım oranını düşürmektedir. Sıvılaştırma biyokütleyi düşük sıcaklıklar ve yüksek hidrojen basıncı altında sıvı hidrokarbonlara dönüştürme sürecidir [17].

### 3.5.4. Piroliz

Piroliz biyokütlenin havasız ortamda 500°C civarlarında ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz çoğunlukla biyoyakıt üretiminde kullanılmaktadır. Hızlı piroliz ile biyokütleden % 80'e varan dönüşüm oranları ile biyoyakıt elde edilebilmektedir. Biyoyakıt motor ve türbinlerde yakıt olarak rafinelede ise hammadde olarak kullanılmaktadır [16].

Elde edilen biyoyakıt düşük ısıl değerli, korozif ve kararlılığı düşüktür. Biyoyakıtın hidrojenasyon ve katalizör ile oksijen miktarının azaltılması, alkalilerin uzaklaştırılması uygulamalarda gerekmektedir. Piroliz süreçleri koşullarına bağlı olarak hızlı piroliz veya yavaş piroliz olarak sınıflandırılmaktadır. Hızlı ve yavaş piroliz arasında kesin bir çizgi yoktur. İkisinde de ısıtma hızı ve zaman olarak kesin belirlenmiş değerler yoktur. Odunun TG ve DTG çalışmaları bozunmasının 200°C de başladığını 350°C'de en yüksek hıza ulaştığını ve 500°C'de tüm kimyasal oluşumların kompleks katkıları açığa çıkararak devam etmekte olduğunu göstermektedir.

Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıldır uygulanmaktadır ve genellikle katı ürün üretimi için kullanılmaktadır. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle 500°C'ye ısıtılır. Alıkonma süresi 5–30 dakika arasında değişmektedir. Piroliz esnasında açığa çıkan uçucular, hızlı pirolizdeki gibi ortamdan çabuk bir şekilde uzaklaştırılmaz. Geleneksel pirolizde ısıtma hızı tipik olarak hızlı pirolizde uygulanandan düşüktür.

Hızlı piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda hızlı bir şekilde ısıtıldığı yüksek sıcaklık sürecidir. Biyokütle bozunarak uçucular, aerosol, ve katı ürün oluşturur. Soğutmadan sonra buharın ve aerosollerin yoğuşması ile geleneksel sıvı yakıtların yarısı kadar ısı değerine sahip viskoz koyu kahverengi bir sıvı oluşmaktadır. Hızlı piroliz sürecinde hammaddeye bağlı olarak %60–75 sıvı biyoyakıt, %15–25 katı ürün ve %10–20 arasında da yoğuşmayan gazlar üretilmektedir. Elde edilen ürünler katı, sıvı ve gaz fazında olup yakıt olarak kullanılabilir ve çıkan gazlar sürece tekrar geri gönderilebilir.

Hızlı piroliz geleneksel pirolizden daha yüksek ısıtma hızlarında yapılmaktadır. Hızlı piroliz sürecinde 4 önemli aşama vardır. Birinci olarak iyi öğütülmüş biyokütle yüksek ısı transfer hızları gerektirmektedir. İkinci olarak genellikle 425–500°C arasında iyi bir şekilde kontrol edilen piroliz reaksiyon sıcaklığı seçilmelidir. Üçüncü olarak biyokütlenin alıkonma süresi 2 saniyeden daha kısa olmalıdır. Dördüncü olarak da piroliz sonucu oluşan uçucu bileşikler biyoyakıt oluşumu için hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Hızlı ısıtma ve soğutma, piroliz esnasında açığa çıkan yüksek moleküllü bileşiklerin ikincil reaksiyonlara girmeden yoğuşturularak, sıvı ürün verimini arttırılmasını sağlar. Isı ve kütle transferi iyi olan sistemlerde hiç katı ürün oluşmayabilir. Yüksek sıcaklıklarda ana ürün ise gazdır [16].

### **3.6. Pirolizden Elde Edilen Ürünler**

Piroliz işleminden sonra katı, sıvı ve gaz ürün oluşmaktadır. Ürünlerin dağılımları piroliz koşullarına bağlıdır.

#### **3.6.1. Katı ürün (Char)**

Piroliz sonucu katı ürün; katı ürün (char), kül ve dönüşmeyen biyokütle maddelerinden oluşmaktadır. Piroliz koşulları katı ürünün kimyasal bileşimini belirlemektedir. Katı ürün gözenek yapısı ve yüzey alanı uygun olduğu durumlarda aktif karbon yapımında kullanılmaktadır.

Biyokütlenin buhar pirolizi ile yüzeyi alkali karakterli bir katı ürün, katran ve gaz ürünleri elde edilmektedir. Katı ürünün reaktivitesi piroliz koşullarından oldukça fazla etkilenmektedir. Yüksek ısıtma hızları ve sıcaklıklarda katı ürün verimi azalmaktadır. Külün büyük bir kısmı katı üründe bulunmaktadır. Katı ürünün iyi bir şekilde ayrılması külün başarılı bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayacaktır [18].

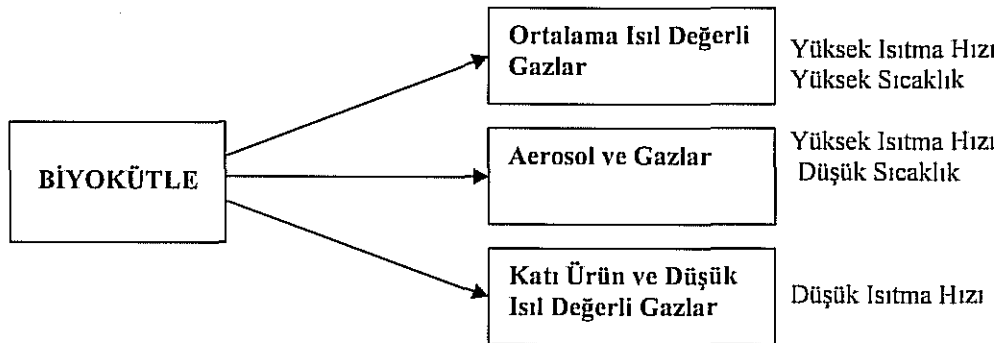
### 3.6.2. Sıvı ürün

Sıvı ürün, oksijen içeren hidrokarbonların kompleks bir karışımından oluşan, kabul edilebilir oranlarda su içeren koyu kahverengi, viskoz bir sıvı olarak tanımlanmaktadır. Sıvı ürünün özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Sıvı ürün ara ürün olarak tanımlanan hemiselüloz, selüloz ve ligninin hızlı bozunması ve soğutulması ile oluşmaktadır [20].

Çizelge 3.2. Sıvı Ürününün Tipik Karakteristikleri (Tipik Veriler) [21].

Özellikler	
Nem Oranı	% 25
PH	2,5
Spesifik Gravite	1,2
Kül	% 0,1
Üst Isıl Değer	22,5 MJ/kg
Viskozite (40 °C)	30-200 cp
Donma Noktası	-23°C
<b>Elementel Analiz</b>	<b>% (kkb)*</b>
C	56,4
H	6,2
S	<0,01
O	37,1

\*kkb:kuru külsüz temelde



Şekil 3.2. Biyokütle Piroliz yolu [21].

Sıvı üründeki yüksek oksijen içeriği birçok yüksek polar grubun varlığını göstermektedir. Bu polar gruplar yüksek viskozite ile kaynama noktası ve zayıf kimyasal kararlılığa yol açmaktadır. Sıvı ürün verimi, yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma sürelerinde azalmaktadır. Şekil 3.2'den de görüldüğü gibi yüksek ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda baskın ürün gazdır. Düşük sıcaklıklarda katı ürün verimi yüksektir [21].

### 3.6.3. Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısıl değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gibi gazlar açığa çıkmaktadır [22].

### 3.7. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz ürün dağılımını ve kalitesini piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaktör geometrisi, hammaddenin cinsi ve özellikleri, basınç, katalizör gibi parametreler etkilemektedir. Aşağıda pirolizi etkileyen başlıca parametrelerin yer aldığı çalışmalar verilmiştir:

Piroliz sıcaklığı ürün bileşimi ve dağılımı üzerinde oldukça etkili bir parametredir. Piroliz sıcaklığı arttığında sıvı ve gaz ürün miktarları artmakta katı ürün miktarı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ise ikincil reaksiyonlar oluşmakta ve bunun sonucu gaz ürün miktarı artmaktadır [23]. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak piroliz prosesleri endotermik veya ekzotermik olabilir. Biyokütle hammaddeleri selülozik yapılar içermektedir. Prosesin gerçekleşmesi için gerekli enerji beslemeden veya katı üründen sağlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar piroliz hızı kontrollü, yüksek sıcaklıklarda ise kütle transferi kontrollü olarak gerçekleşmektedir [24].

Düşük sıcaklıklarda ısıtma hızının ürün dağılımı ve bileşiminde oldukça önemli bir etkisi varken; yüksek sıcaklıklarda önemli bir etkisi yoktur. Isıtma hızı

sadece düşük sıcaklıklarda önemlidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımı ve bileşimi benzer bir eğilim göstermektedir. Yüksek ısıtma hızlarında yüksek sıvı ve gaz ürün elde edilmektedir [23].

Uçucuların alıkonma süresi yükseldikçe, gaz ürün verimi artmaktadır. Bu artış birincil piroliz ürünü olan sıvıda, parçalanma reaksiyonlarının oluşumu ile açıklanmaktadır. Uçucuların uzun alıkonma sürelerinde parçalanma reaksiyonları daha etkili olmaktadır [24].

Partikül büyüklüğünün ısıtma hızını etkilediği bilinmektedir. Büyük parçacıklar daha yavaş ısınır ve ortalama sıcaklıklar daha düşük olduğundan açığa çıkan uçucuların verimleri de daha düşük olacaktır. Partikül büyüklüğü yeteri derecede küçük ise homojen bir sıcaklık dağılımı görülecektir. Bu nedenle düşük partikül büyüklüklerinde iyi derecede ısı ve kütle transferi meydana geldiğinden; uçucu verimi daha yüksek olacaktır [25].

Basınç uçucu madde verimini etkilemektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçlarda ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır [26].

Ürün dağılımı ve yapısını etkileyen diğer bir parametre de pirolizin gerçekleştiği ortamdır. Piroliz, statik, 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 ısıl 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 [26].

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 [27].

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, USY gibi katalizörle kullanılabilir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliliği katalizi etkileyen önemli parametrelerdir [28].

### 3.8. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Mario Lanzetta ve Colomba Di Blasi'nin yaptıkları çalışmada buğday ve mısır sapının izotermal koşullar altında birincil bozunma kinetiğini araştırmışlardır. Hammaddeler, 25–70 K.s<sup>-1</sup> arasındaki ısıtma hızlarında istenilen sıcaklığa ısıtılmış ve dönüşüm tamamlanana kadar bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Kütle kaybı-zaman grafikleri 400–648 K reaksiyon sıcaklığı aralığında belirlenmiştir. İki hammadde de birbiri ile aynı niteliksel davranışları göstermiştir. Düşük sıcaklıklarda piroliz süreci, uçucu ve katı ürün oluşumunun yol açtığı tek adımlı reaksiyon ile tanımlanmıştır. Yüksek sıcaklıklar için ağırlık kaybı eğrisinde iki ayrı reaksiyon bölgesi gözlenmiştir. Bunlar ardışık reaksiyonlar olarak tanımlanmıştır. Birinci reaksiyonda katı ara ürün ve uçucular oluşmakta, ikinci reaksiyon ise bu ara ürünler parçalanarak tekrar katı ve uçucuları meydana getirmektedir. Birinci adımın 400–648 K sıcaklık aralığında ikinciye göre daha hızlı olduğu belirtilmiştir. Farklı ürün sınıflarının oluşumu için reaksiyon kinetiği sabitleri belirlenmiştir [29].

Scott ve arkadaşlarının kavak ve Akçağaç kabuklarına 0,5 saniye alıkonma süresinde, flash piroliz uygulamış ve kuru temelde % 60–70 sıvı elde etmişlerdir. İkinci aşamada ise buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesinin -295 +104 mm parçacık boyut aralığında, azot atmosferinde, 450-650°C sıcaklık aralığında, pirolizini yapmışlar ve sıvı ürün verimlerini kuru temelde %40–60



olarak bulmuşlardır. Elde edilen sıvı ürünün H/C oranı ile ısı değeri yüksek olduğu görülmüştür [30].

Wang Jun ve arkadaşları, çam ağacı, pamuk sapı ve odun hammaddelerinin pirolizini  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ve HZSM-5 gibi altı inorganik katalizörü kullanarak yapmışlardır. Piroliz hammaddelerine bu katalizörlerin etkisini araştırmışlardır.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{NaCl}$  devolatilization esnasında bu hammaddelerin piroliz sıcaklığını düşürmüşlerdir.  $\text{TiO}_2$  ve HZSM-5 pamuk sapının piroliz sıcaklığını arttırırken, diğer hammaddelerde etkisi görülmemiştir. Bazik katalizörler olan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  maksimum ağırlık kaybı hızını azaltırken,  $\text{NaCl}$  ve HZSM-5 arttırmışlardır.  $\text{TiO}_2$  'nin ise açık bir etkisi görülmemiştir. Sodyum bileşikleri daha çok katı oluşumundan dolayı bu üç hammaddenin pirolizini daha ekzotermik yapmıştır.  $\text{TiO}_2$  ve HZSM-5'in reaksiyon ısısı üzerinde etkisinin çok az olduğu belirtilmiştir [31].

Pütün ve arkadaşları Euphorbia Rigida'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıkların, ısıtma hızlarının ve basınçların ürün verimleri ve karakteristiklerine olan etkileri incelenmiştir. Hidropiroliz deneylerinde, optimum sıvı ürün verimlerine, 15MPa basınçta, 550°C sıcaklıkta ve ağırlıkça % 41,5 ile ulaşılmıştır. Normal piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimine % 22 ile yine 550°C sıcaklık ve 7°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir [32].

Sai ve arkadaşları dıştan ısıtmalı sabit yataklı reaktörde pirinç kabuğu, şeker kamışı ve hindistan cevizi kabuğunun hızlı pirolizini yapmışlardır. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve alıkonma süresi gibi piroliz ürünlerinin verimini etkileyen parametreler ve elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal bileşimleri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 500 °C'den, ısıtma hızının 200 °C/dak.'dan ve alıkonma süresinin iki dakikadan büyük olduğu optimum koşullarda maksimum sıvı verimi % 50 olarak bulunmuştur. Elementel analiz, FT-IR ve GC-MS analizleri, piroliz sıvı ürünün yüksek miktarda (% 65) su içerdiğini göstermiştir. Sıvı üründe, düşük pH ve ısıl değerlere sebep olan ve oksijen içeren hidrokarbonları oluşturan karbonil grupları gözlemlenmiştir [33].

H.Hayri ve arkadaşları kolza bitkisinin piroliz verimini termogravimetrik analiz tekniklerini kullanarak araştırmışlardır. Piroliz deneyleri, 40 cc/dak. azot

akış hızında, 1273 K sıcaklığında ve 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 K/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının kolza bitkisinin kütle kaybına olan etkisi DTA yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ısıtma hızları değiştirildiğinde kolza bitkisinin, pirolitik davranışlarında önemli değişiklikler gözlemlenmiştir. Düşük ısıtma hızlarında maksimum kütle kaybı hızı göreceli olarak düşmüştür. Isıtma hızı arttırıldığında maksimum kütle kaybı hızı artmıştır. Bu değişimlerin biyokütlenin heterojen yapısından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Ayrıca ısıtma hızı değişimi piklerin şeklini de etkilemiştir. Isıtma hızının artması sonucu DTG profilindeki ana pik, düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır. Düşük ısıtma hızlarında, biyokütle parçacıklarında ısı ve kütle transferine karşı bir direnç olduğu belirtilmiştir. Ayrıca son piroliz sıcaklıkları da ısıtma hızı değişikliklerinden etkilenmiştir. Aktivasyon enerjisi ısıtma hızı ile önce artmış daha sonra azalmıştır [34].

Eleni ve Arkadaşları mezopor ailesinin son üyelerinden MCM-41 malzemesini biyokütle pirolizinde katalizör olarak kullanmışlardır. Kullandıkları MCM-41 hekzagonal dizilime, 1,4-10 nm arasında düzenli mezoporlara ve ortalama asitliğe sahiptir. Büyük gözenek çapı ve ortalama asitliğe sahip MCM-41, biyokütle pirolizinde meydana gelen yüksek molekül ağırlıklı birincil molekülleri parçalayarak faydalı kimyasallara ve düşük molekül ağırlıklı hafif sıvı yakıtlara dönüştürmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada farklı Si/Al oranına sahip Al-MCM-41 ve üç farklı metal içeren Cu-MCM-41, Fe-MCM-41, Zn-MCM-41 maddeleri kullanılmıştır. İki farklı biyokütle hammaddesinin katalitik pirolizi sabit yataklı piroliz reaktörü kullanılarak yapılmıştır. Katalizörsüz elde edilen piroliz sıvı ürünü ile MCM-41 kullanılarak elde edilen piroliz sıvısı kıyaslandığında; kaliteleri bakımından oldukça büyük farklılıklar gözlenmiştir. Kullanılan tüm katalizörlerin elde edilen sıvı ürün içerisinde bulunan fenolik bileşikler arttırdığı bulunmuştur. Düşük Si/Al oranının ürün kompozisyonu ve veriminde pozitif bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Al-MCM-41 kullanıldığında biyoyakıtta istenmeyen ve oksijen içeren bileşiklerin miktarının azaldığı gözlemlenmiştir [35].

#### 4. MISIR SAPININ ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Mısır bitkisinin ortaya konmuş yabani formu bulunmadığından orijini henüz tam olarak saptanamamıştır. Günümüzde üretimi yapılan hibrit çeşitler ilk olarak Amerika'da yapılan ıslah çalışmaları sonucunda elde edilmiş ve 1800'lü yıllarda Avrupa'ya, Güney Amerika'ya, Afrika'ya ve Avustralya'ya götürülmüştür. Mısırın yayılma alanı Kuzey yarım kürede, Kanada'da 58° kuzey enlemlerinden, Güney Afrika'da 35 - 40° güney enlemlerine kadar uzanır. Diğer yandan deniz seviyesinden daha alçak yerlerde ve dört bin metre yüksekliklere kadar olan yerlerde mısır tarımı yapılabilmektedir.

Mısır çeşitleri, her biri içinde farklı tipleri içeren, yedi grup altında toplanırlar. Bunlar; Zea mays indentata Sturt (At dişi mısır), Zea mays indurata Sturt (Sert mısır), Zea mays amyloacea Sturt (Unlu mısır) , Zea mays sacharata Sturt (Şeker mısır) , Zea mays everta Sturt (Patlak mısır), Zea mays ceratina Kulesch (Mumlu mısır), Zea mays tunicata Sturt (Kavuzlu mısır) olarak adlandırılır.

Mısır tarımı için en uygun toprak tipi, su tutma kapasitesi, besin maddesi depolaması, işlenme kolaylığı, iyi drenaj ve havalanma özelliği dolayısıyla siltli-killi topraklardır. Mısır bitkisi 10–11 °C'de çimlenmeye başlayabilir. Toprak sıcaklığı 5–10 cm derinlikte 15 °C'ye ulaştığı zaman çimlenme hızlanır. Mısır bir sıcak iklim bitkisi olmasına rağmen aşırı sıcaklık isteyen bitki değildir. Bir kaç gün 38°C'nin üzerinde devam eden sıcaklıklar bitkiye zarar verir. Genel olarak mısır için en uygun koşulların soğuk geceler, güneşli günler ve orta sıcaklık olduğu söylenebilir.

Ülkemizde önemli ölçüde ikinci ürün olarak da yetiştiriciliği yapılan mısırın ekiliş alanı 600–650 bin hektar, üretim miktarı ise yaklaşık 2,5 milyon tondur. Böylece mısır Türkiye tahıl üretiminde buğday ve arpadan sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Son 20 yılda ekim alanında önemli bir değişme olmamasına karşın, mısır üretiminde iki katına yakın artış gerçekleşmiştir.

Bu gelişme, özellikle yeni melez çeşitlerin kullanımının yaygınlaşması, üretim tahminlerinin ve mekanizasyonun iyileşmesi ile yükselen verim düzeyinden kaynaklanmaktadır [36].

Ülkemizdeki mısır ekimi, üretimi ve verimi ile ilgili bilgiler Çizelge 4.1’de gösterilmektedir [37].

Çizelge 4.1. Türkiye’de Mısır Ekim Alanı, Üretimi ve Verimi [37].

Yıllar	Ekiliş Alanı (1000 ha)	Üretim (1000 ton)	Verim (kg/da)
1995	515	1.900	369
1996	550	2.000	364
1997	545	2.080	382
1998	550	2.300	418
1999	625	2.400	38

Üretimdeki artışa rağmen ülkemizde mısır üretimi yurtiçi talebi karşılayamamaktadır. Üretim açığı ithalatla karşılanmaktadır. Son yıllarda 800 bin ton civarında mısır ithal edilmiştir. İhracat ise önemsiz düzeydedir. Türkiye’nin mısır dış ticareti Çizelge 4.2’de verilmiştir [37].

Çizelge 4.2. Türkiye Mısır Dış Ticareti [37].

Yıllar	İthalat		İhracat	
	Miktar (ton)	Değer (1000 \$)	Miktar (ton)	Değer (1000 \$)
1994	14.878	3.747	82.376	13.250
1995	623.975	92.463	2.336	3.326
1996	897.440	175.688	4.054	5.502
1997	853.809	130.393	9.935	4.803
1998	762.247	97.514	9.758	5.739

2004 yılı verilerine göre dünyada toplam 708 milyon 233 bin ton mısır üretimi yapılmıştır. Bu üretim içerisinde en büyük pay, yaklaşık 300 milyon tonla (% 42,4) ABD’ye aittir. Dünya mısır tüketimi, 2004 yılı verilerine göre 679 milyon 666 bin tondur ve en büyük pay 222 milyon 500 bin ton ( % 32,5) ile ABD’ye aittir. Dünya mısır üretiminin ülkeler bazında yıllara göre dağılımı Çizelge 4.3’de verilmiştir [38].

Çizelge 4.3. Dünya mısır üretimi [38].

Ülkeler	2001/2002 (1000 ton)	2002/2003 (1000 ton)	2003/2004 (1000 ton)	2004/2005 (1000 ton)
Arjantin	14.700	15.500	15.000	19.500
Brezilya	35.501	44.500	42.000	37.500
Kanada	8.389	8.999	9.600	8.836
Çin	114.088	121.300	115.830	128.000
AB – 25	50.142	49.360	39.861	53.350
Mısır	6.160	6.000	5.740	5.780
Endonezya	6.000	6.100	6.350	6.500
Hindistan	13.510	11.100	14.720	13.600
Meksika	20.400	19.280	21.800	22.000
Nijerya	5.000	5.200	5.500	6.500
Romanya	7.000	7.300	7.020	12.000
Filipinler	4.505	4.430	4.845	5.100
Güney Afrika	10.050	9.675	9.700	12.000
Sırbistan Karadağ	5.400	5.585	3.800	6.274
Tayland	4.500	4.250	4.100	4.000
Ukrayna	3.641	4.180	6.850	8.800
Diğerleri	48.696	51.233	54.802	58.576
ABD	241.377	227.767	256.278	299.917
Dünya toplamı	599.059	601.759	623.796	708.233

## 5. KATALİTİK PİROLİZ

Sıvı yakıt üretimi için biyokütle, tükenmeyen bir potansiyele sahiptir. Fermantasyon, piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma gibi tüm yöntemlerin amacı oksijence zengin olan biyokütlenin oksijeninin uzaklaştırılması ve hidrojenle zenginleştirilerek sıvı ürün veriminin artırılmasıdır [39].

Weisz Haag ve Rodewald tarafından şekil seçici katalizör olan ZSM-5 kullanılarak çeşitli biyokütle örneklerinin pirolizi ile iyi kalitede benzin elde edilmiş ve bu tip katalizörler uçucu moleküllerini yeniden yapılandırıp daha düşük moleküllere dönüştürdükleri ileri sürülmüştür. Ürünlerin çıkış büyüklüğü katalizörün moleküler şekil seçiciliği ile sınırlıdır. Bu ise kristalin iç boşluklarının büyüklüğü oldukça önem taşıdığı anlamına gelmektedir [39].

Oksijence zengin pirolitik sıvıların gerek benzin gerekse dizel yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirilmeleri gerekmektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısı değerli olup kararsız ve korozif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdaki uzaklaştırılmaları gerekmektedir. İyileştirme için iki yol söz konusudur. Bunlardan birincisi hidrojenleme ile muamele diğeri ise zeolit teknolojisi ile sıvı yakıt üretimidir [40].

### 5.1. Hidrojenle Zenginleştirme

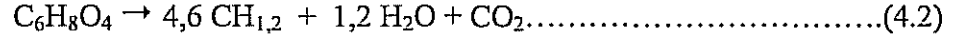
Hidrojenle zenginleştirmede oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdaki kısmen de olsa uzaklaştırılmaktadır. Daha ağır fraksiyonlar ise yüksek molekül ağırlıklı polisiklik aromatik birleşikler olup hidrojenle parçalama işlemi zorunlu olmaktadır. Parçalanma sonucu aromatik halka doygunluk kazanmaktadır [41].

### 5.2. Zeolit Katalizör Kullanımı

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer sıvı hidrokarbonlar üretilmekte ve oksijen ortamdaki CO<sub>2</sub> olarak uzaklaştırılmaktadır.



Zeolit katalizörü kullanımı, pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de, çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Elde edilen tüm hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir [42]. Zeolitle iyileştirme, ilk defa mobil monofonksiyonel ZSM-5 katalizörüyle, metanolden benzin eldesinde kullanılmıştır.



Maksimum stokiyometrik verim % 55 olmaktadır. Yüksek kalitede benzin (yüksek oktan sayısı) üretmek için zeolit bulunan ortama hidrojen gönderilebilir. Ürün içerisindeki BTX oranı arttığı gözlemlenmiştir. Bu elde edilen ürün çeşitli kimyasalların üretim için önemli sayılmaktadır [40].

## 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. Foriuer 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 [43].

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 [43].

Kırmızı ötesi ışıması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. Dalga boyu 0,8–500  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12500–20  $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışımalarıdır. 0,8–2,5  $\mu\text{m}$  (12500–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine kırmızı ötesi ve 2,5–25  $\mu\text{m}$  (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine kırmızı ötesi ve 25–500  $\mu\text{m}$  (400–20  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışımalarının sınırı 2,5–15  $\mu\text{m}$  (4000–666  $\text{cm}^{-1}$ ) olarak verilmektedir [44]. 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 [43].



Çizelge 6.1. Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları [43]

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonkiyonel Grup	Yorumu
3600-3400	O-H gerilme	Alkol, asit ve fenol
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik halka
2980-2930	$\nu_{as}$ alifatik C-H gerilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
2870-2850	$\nu_s$ alifatik C-H gerilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
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 <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
1350-1260	O-H eğilme	Birincil ve ikincil alkoller
1275-1070	$\nu_{as}$ C-O-C gerilme	Olefinik ve aromatik Viniller
1150-1070	$\nu_s$ C-O-C gerilme	Alifatik eterler

## 6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) spektroskopisi, moleküldeki atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. NMR spektrumları bazı atom çekirdekleri tarafından elektromanyetik 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 manyetik 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 ışınması 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 xrf 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 [43].

<sup>1</sup>H-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 [43].

**Çizelge 6.2.** Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri [45].

Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma $\delta$ (ppm)
Siklopropan	0,2
Primer Hidrokarbonlar R-CH <sub>3</sub>	0,9
Sekonder Hidrokarbonlar R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1,3
Tersiyer Hidrokarbonlar R <sub>3</sub> 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/Kütle Spektroskopisi (GC – MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografadan 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 [43].

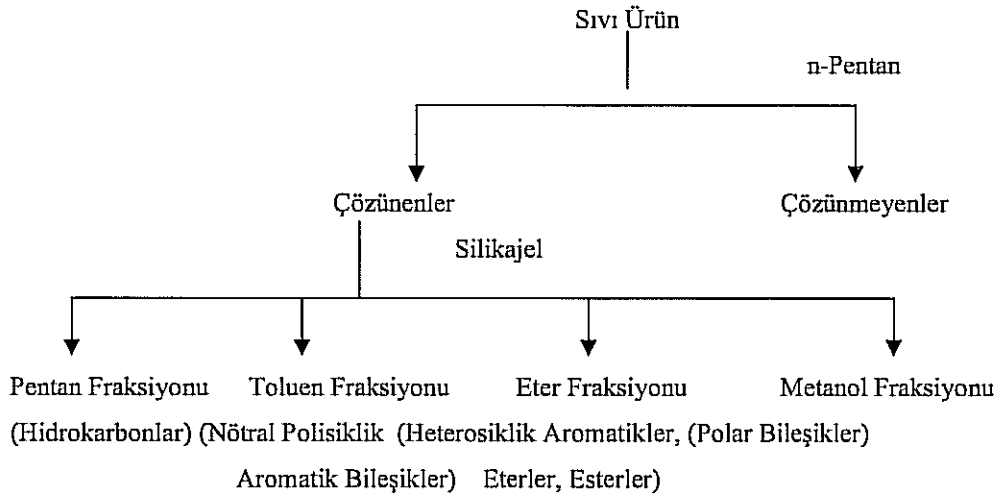
Gaz Kromatografisi–Kütle Spektrometresi, kromatograf ve spektrometre arasındaki ara yüzey bir jet ayırıcı olarak tanımlanır. Böylece kromatografıtan çıkan fazla miktarda taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve elektron çarpması tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. 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 [43].

#### 6.4. Sütun Kromatografisi

Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika ( $\text{Si}_2\text{O}$ ) ve alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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 [46,47].

Adsorpsiyonun kuvveti, yapıdaki fonksiyonel gruplara ve adsorbanın doğasına; adsorpsiyon dengesi ise, kullanılan çözücünün polaritesine bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri her molekül için farklıdır. Örneğın, 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 [46,47]. Doymuş hidrokarbonlar < alkil halejenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehytler < alkoller, aminler.



**Şekil 6.1.** Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması [46].

Bartle ve arkadaşları tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 6.1’de görülmektedir [46]. 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.

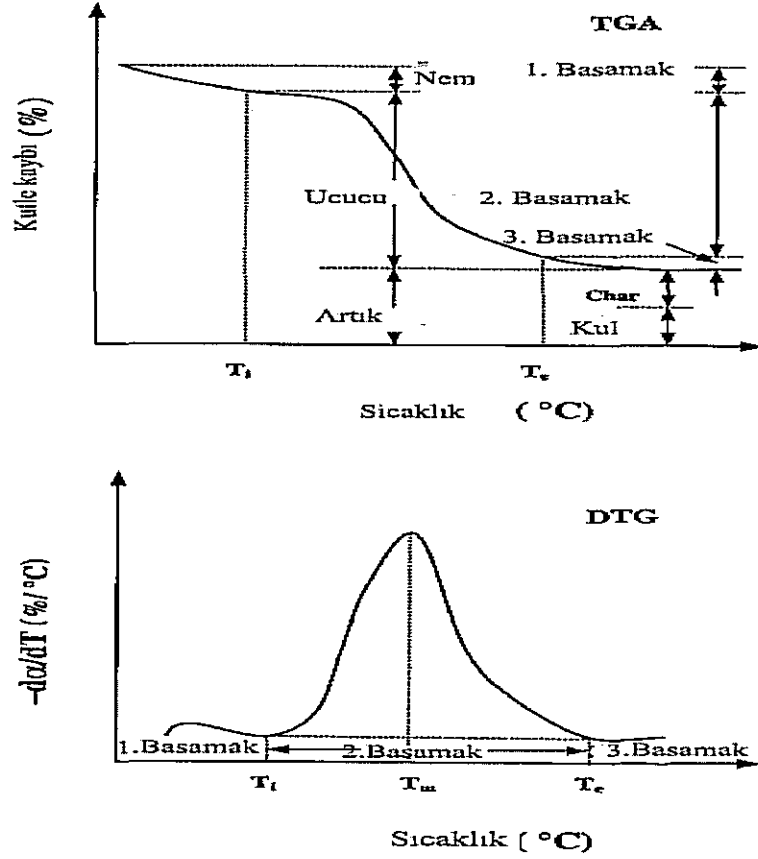
## 6.5. Termal (Isıl) Analiz

Termogravimetrik yöntemde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütledeki 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 [48].

TGA karbon içeren maddelerin ısı davranışlarının belirlenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Materyallerin ısı davranışı örneğin ağırlık kaybının zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesiyle tahmin edilir. TGA değişik atmosferlerde termokimyasal dönüşümler esnasında yarı kantitatif olarak ısı 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 [49].

Shafizadeh, DeGroot ve Antal lignoselülozik materyallerin üç önemli bileşeni olan hemiselüloz, selüloz ve ligninin termokimyasal olarak bozdukları sıcaklık aralıklarını belirlemişlerdir. 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 kademede 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, CO<sub>2</sub>, 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 sübstitüye fenolleri içeren aromatik bileşiklerden oluşmaktadır. Bunlara ek olarak, su, metanol, asetik asit, aseton ve CO, CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> içeren gaz karışımı oluşmaktadır [50].



Şekil 6.2. TGA ve DTG eğrileri [50]

Peng ve arkadaşları mikroalglerin ısı bozunmalarını incelemiş, TGA ve DTG eğrilerine bakarak ısı bozunmalarının üç basamakta gerçekleştiğini bulmuşlardır. Birinci basamak ( $T_i$ ), birincil devolatilizasyon, ikinci basamak  $T_e$ ,  $T_i$ 'den ana devolatilizasyonun sonu; üçüncü basamak ise  $T_e$ 'den  $800^{\circ}\text{C}$ '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 [51].

Şekil 6.2'ye bakıldığında görülen termogramlar hammaddenin hem ısı 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 [49,51].

### 6.5.1. TG ile kinetik parametrelerin hesaplanması

Biyokütlenin termogravimetrik analizinden yararlanılarak çeşitli reaksiyon koşullarında istenilen kinetik parametrelerin hesaplanması için birçok matematiksel model geliştirilmiştir. Coats Redfern metodu yaygın olarak kullanılan hesaplama tekniklerinden birisidir. Yang Chang ve arkadaşları tarafından mısır sapının farklı ön işlemlere tabi tutulduktan sonra ısıl olarak bozunmasını incelemiş ve kinetik parametrelerinin hesaplanmasında bu yöntemi kullanmışlardır. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında gerçekleşen reaksiyonları 1. dereceden ( $n=1$ ) kabul edilmiştir. Bu çalışmada Coats Redfern metodu ile kinetik parametreler aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$n = 1$  için;

$$\ln[-\ln.(1-x) / T^2] = \ln.[k_0.R / \beta.E] - E / R.T \dots \dots \dots (6.1)$$

$n \neq 1$  için;

$$\ln.[(1 - (1-x)^{1-n}) / (T^2.(1-n))] = \ln.[k_0.R / \beta.E] - E / R.T \dots \dots \dots (6.2)$$

- $x$  = Bozunma Fraksiyonu ( % )
- $T$  = Sıcaklık ( K )
- $k_0$  = Hız Sabiti ( $s^{-1}$ )
- $R$  = Gaz Sabiti ( 8,314 J/mol K )
- $E$  = Aktivasyon Enerjisi ( J/mol)
- $B$  = Isıtma Hızı ( K/s )

Bu çalışmada, mısır sapının 249–382 °C sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisini 51,68 kJ/mol bulmuşlardır. Mısır sapını, su ve % 0,5'lik HNO<sub>3</sub> ile yıkadıklarında aktivasyon enerjisinin arttığını tespit etmişlerdir [52].

Lanzetta ve arkadaşları mısır sapının izotermal koşullar altında birincil bozunma kinetiğini araştırmışlardır. Zaman-ağırlık kaybı eğrileri 127-375 °C reaksiyon sıcaklığı aralığında belirlenmiştir. Kinetik parametreler iki adım için hesaplanmıştır. Çoğu uçucuların serbest kaldığı birinci adımın, ikinci adımdan 10 kat daha hızlı olduğunu tespit etmişlerdir. Mısır sapının 127-233 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen birinci adımı için aktivasyon enerjisini 21,86 Kcal/mol hız sabitini  $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , 233-375°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ikinci adım için aktivasyon enerjisini 15,58 Kcal.mol<sup>-1</sup> hız sabitini ise  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  olarak bulmuşlardır [29].



## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmanın birinci bölümünde mısır sapının hızlı pirolizi yapılmış; önemli piroliz parametreleri olan piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot akış hızının piroliz ürün verimlerine olan etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 500 °C, azot akış hızının 400 cm<sup>3</sup>/dak ve ısıtma hızının 500 °C/dak olduğunda, en yüksek sıvı ürün verimine (% 29,79) ulaşılmıştır.

Daha sonra ikinci bölümde elde edilen sıvı ürünün kalitesini yükseltmek için bu optimum koşullarda hammaddenin katalitik pirolizi yapılmıştır. Ham madde ağırlığının %10'u kadar ZSM-5, HY ve USY katalizörleri karıştırılarak piroliz deneyleri yürütülmüş, katalizör cinsinin ürün dağılımına ve bileşimine olan etkileri araştırılmıştır.

Elde edilen sıvı ürünler, sütun kromatografisi uygulanarak fraksiyonlarına ayrılmış ve FT-IR spektroskopisi ile fonksiyonel grupları, elementel analiz ile ısı değerleri, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile hidrojen türleri belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin alifatik fraksiyonlarının GC-MS uygulanarak karbon dağılımları saptanmıştır. Bu dağılımın standart dizel ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca hammaddenin çeşitli koşullarda TG-DTA analizleri yapılmış ve ısı davranışları çeşitli ortamlarda incelenmiş ve kinetik özellikleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılmıştır.

### 7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Yapılan bu çalışmada Eskişehir Bölgesi'nden toplanan mısır sapları biyokütle örneği olarak seçilmiştir. Hammaddeye uygulanan analizler standart yöntemlere (ASTM ve TSE) uygun bir şekilde yapılmıştır.

#### 7.1.1. 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 [53].

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

Burada;

$g_1$  = Boş kutunun ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

$V$  = Kutunun hacmi, (cm<sup>3</sup>)

### 7.1.2. Nem miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş saat camına, hazırlanan örneklerden, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 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 [54].

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

Burada;

$g_1$  = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_2$  = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

### 7.1.3. 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, 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 örneğin alev almadan 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 [55].

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

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Kül ağırlığı, (g)

$g_2$  = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

#### 7.1.4. 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, örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [56].

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

Burada;

$g_1$  = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

### 7.1.5. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kâğıdı, saf su ile yıkanarak, 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkanmış ve etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kâğıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak, 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 [57].

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

Eşitlikte;

$$g_0 = \text{Örneğin ağırlığı, (g)}$$

$$g_1 = \text{Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)}$$

$$g_2 = \text{Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)}$$

### 7.1.6. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 10 g alınarak, 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 [58].

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

Eşitlikte;

$$m_1 = \text{Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı}$$

$$m_0 = \text{Örneğin başlangıçtaki ağırlığı}$$

### 7.1.7. 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 kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartılmış ( $G_1, g$ ). Ve ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [59].

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

### 7.1.8. Lignin tayini

Nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten yaklaşık 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 [59].

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

### 7.1.9. Hammaddenin termogravimetrik analizi

Hammaddenin termogravimetrik analizinde Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği'nde bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı

kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz ile hammaddenin içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlenmiştir.

#### **7.1.10. Hammaddenin elementel analizi**

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik–Mimarlık Fakültesi Laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

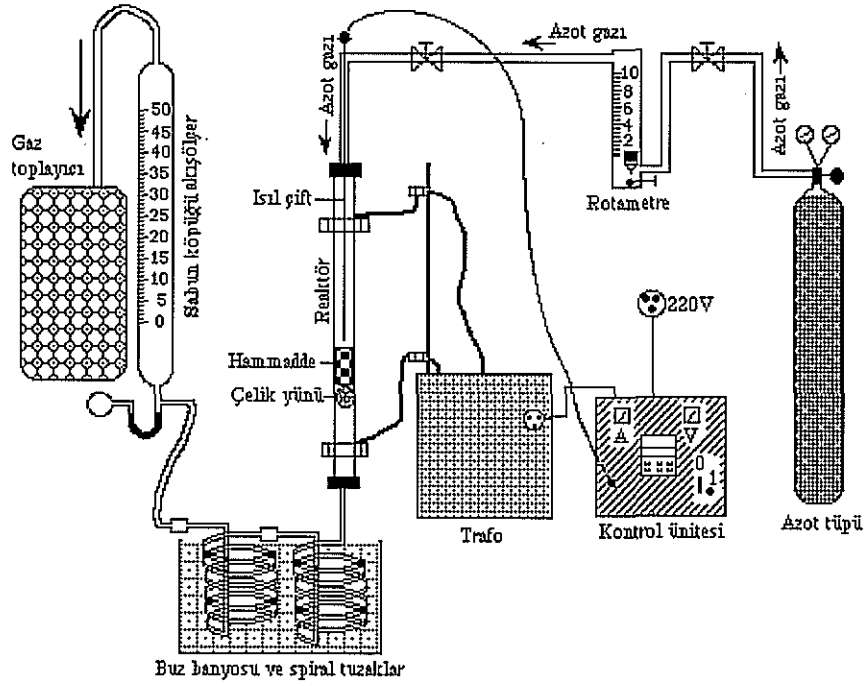
### **7.2. Piroliz Deneyleri**

Pirolizde kullanılan deney seti Şekil 7.1’de verilmiş olup, deneylerde 2,5 cm iç çapında, 90 cm boyunda 316 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtmalı 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 ısıtmalı reaktörün uçları 3,5 kVa enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde PID 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 gaz girmeden hemen önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır.

Piroliz ve hızlı pirolizde kullanılan hammadde, değirmende öğütülmüş ve ortalama parçacık boyutunda olan örnekten 5 gram tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılarak deneyler 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 10 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ '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  $300^\circ\text{C}/\text{dak}$  sabit ısıtma hızında,  $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$  azot akış hızında, dört farklı piroliz sıcaklığında ( $400, 500, 550$  ve  $700^\circ\text{C}$ ) mısır sapının hızlı pirolizi gerçekleştirilmiş, piroliz sıcaklığının ürün

dağılımına olan etkisi araştırılmıştır. Her deneyin sonucu kuru külsüz bazda ve en az üç deney sonucunun ortalaması olarak verilmiştir. 500 °C en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan optimum piroliz sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Deneylerin ikinci basamağında, 500 °C reaksiyon sıcaklığında, 300 °C/dak ısıtma hızında 5 farklı azot akış hızında (50,100, 200, 400, 800 cm<sup>3</sup>/dak ) piroliz deneyleri yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine 400 cm<sup>3</sup>/dak'da ulaşılmıştır.

Deneylerin üçüncü basamağı, 500 °C'de, 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında beş farklı ısıtma hızında (5, 100, 300, 500, 700 °C/dak) yürütülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimine 500 °C/dak 'da ulaşılmıştır.

Deneylerin daha sonraki basamağında, belirlenen optimum piroliz koşullarında (500°C piroliz sıcaklığında, 400 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında 500 °C/dak ısıtma hızında) üç farklı sentetik zeolitin (ZSM-5, HY ve USY) piroliz ürün dağılımına ve bileşimine olan etkisi incelenmiştir. Hammaddenin % 10'u kadar katalizör homojen bir şekilde karıştırılarak, katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Deneylerin son basamağında ise hammaddenin TGA-DTA analizleri yapılmış ve termogram halinde sonuçlar verilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak, kinetik özellikler belirlenmiştir.

#### **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 desikatörde bekletilmiştir. Kromatografi için, 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun ¾ ü kadar) aktive edilmiş silika jel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen yaklaşık bir gram tartılmış ve 50 mL n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Pentanda çözünenler içerdiği çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulup, verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile



çözücüsü uçurulan kısım hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 200'er mL pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son olarak da polar bileşikler alınmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu alınmış, elementel analizi yapılmış ve ısı değeri belirlenmiştir. Ayrıca n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmış ve hidrokarbon dağılımı saptanmıştır.

#### **7.4.1. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları**

Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan Bruker marka Tensor 27 model FT-IR cihazlarından alınmıştır.

#### **7.4.2. Gaz kromatografisi**

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarına gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan laboratuarlarda uygulanmıştır. Deneyler, bir HP (Hewlett Packard) 6890 model, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 m uzunluğunda, 0,25 mm iç çaplı; 0,25 mm film kalınlığında) HP-5 kapiler sütunlar (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılarak yapılmıştır.

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle adayı mısır sapının nem, kül, uçucu madde içeriğini belirlemek için kısa analizleri, C,H,O gibi temel bileşenlerini ve ısı değerini bulmak için elementel analizi, lignoselülozik olduğu bilinen hammaddenin selüloz, lignin ve ekstrakte edilebilen bileşenlerini belirlemek amacıyla komponent analizleri yapılmıştır. Daha sonra, farklı reaksiyon koşullarında piroliz ve katalitik piroliz deneyleri yapılmış ve sonuçları çizelge ve şekiller; elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve sütun kromatografisi sonuçları çizelgeler, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR analizleri spektrumlar; n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS analizleri ise kromatogramlar halinde verilmiştir. Ayrıca hammaddeye çeşitli koşullarda TG-DTA analizleri yapılmış; termogramlar halinde sonuçları verilerek; hammaddenin ısı davranışları incelenmiştir.

### 8.1. Hammaddenin Özellikleri

Kısa analiz sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiş olup, hammaddenin % 8,05’i nem, % 10,81’i kül, % 67,39’u uçucu maddeden oluştuğu saptanmıştır.

Bilindiği gibi biyokütle holoselüloz, lignin ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır. Bu nedenle hammaddenin lignin, holoselüloz ve ekstraktif içerikleri belirlenmiş olup; sonuçları Çizelge 8.2’de verilmiştir. Buna göre hammadde % 64,68 holoselüloz, % 6,52 lignin ve diğer bileşenlerden oluşmaktadır.

Çizelge 8.1. Mısır sapının kısa analiz sonuçları

Analiz	Ağırlık (%)	Yöntem
Nem	8,05	ASTM D 2016-74
Kül	10,81	ASTM D 1102-84
Uçucu Madde	67,39	ASTM E 897-82
Sabit C*	13,75	Hesaplama*

\*Sabit C= 100-(Nem+Kül+Uçucu madde)

**Çizelge 8.2.** Mısır sapının diğer özellikleri

Bileşen	Yöntem	Ağırlık (%)
Holoseülüz	TS 4431	64,68
Yağ	TS 769	2,00 <sup>a</sup>
Lignin	[56]	6,52 <sup>b</sup>
Yığın Yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM E 873-82	103
Ekstraktifler	[56]	8,20 <sup>b</sup>

a: Alındığı gibi    b: Kuru temelde

Hammaddenin elementel analiz sonuçları Çizelge 8.3’de görülmekte olup, H/C oranı 1,47; molar gösterimi CH<sub>1,47</sub>N<sub>0,04</sub>O<sub>0,39</sub>; ısıl değeri ise Dulong formülü kullanılarak 16,62 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Dulong Formülü:

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

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

**Çizelge 8.3.** Mısır sapının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Hammadde (%)
C	50,02
H	6,21
N	1,39
O	42,38
H/C	1,47
O/C	0,64
Isıl Değer (MJ/kg)	16,62
Molar Gösterim	CH <sub>1,47</sub> N <sub>0,04</sub> O <sub>0,39</sub>

## 8.2. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri, katalizörsüz ve katalizörlü olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. İlk bölümde sıcaklık, azot akış hızı ve ısıtma hızı gibi parametrelerin piroliz verimlerine olan etkisi, ikinci bölümde ise optimum piroliz koşullarında farklı zeolit katalizörlerin ürün verimlerine ve bileşimlerine olan etkisi araştırılmıştır.

## 8.2.1. Katalizörsüz yapılan deneyler

### 8.2.1.1. Piroliz sıcaklığının etkisi

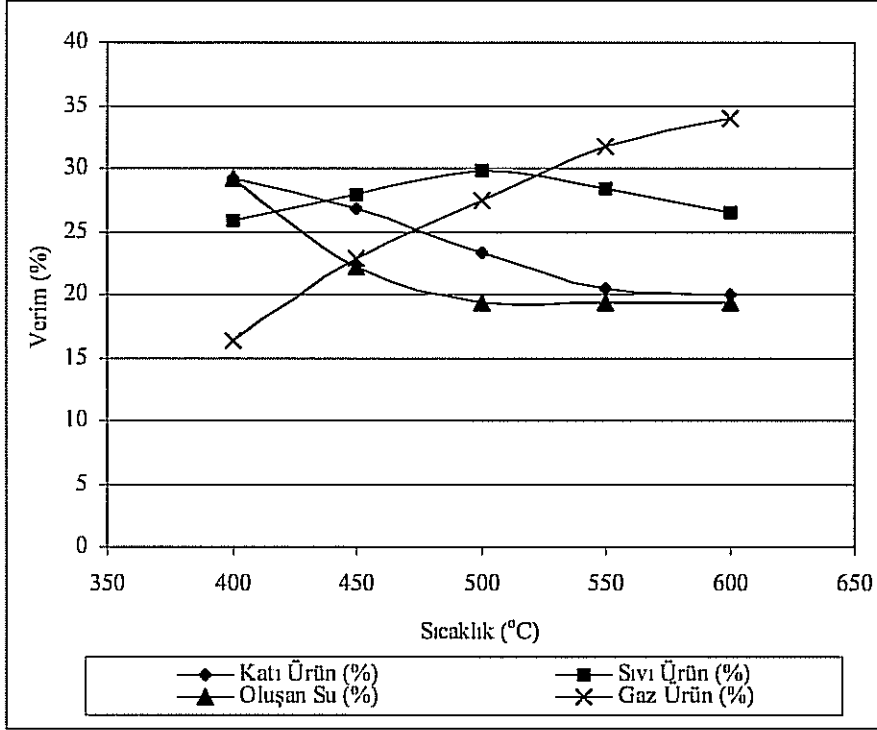
Yapılan deneylerde azot akış hızı ( $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$ ) ve ısıtma hızı ( $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ) sabit tutularak; piroliz deneyleri 5 farklı sıcaklıkta ( $400, 450, 500, 550, 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) yapılmış ve sonuçları Çizelge 8.4 ve Şekil 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.4. Piroliz sıcaklığının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi

N <sub>2</sub> Akış Hızı: $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$ Isıtma Hızı: $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$		Parçacık Boyutu: Ortalama		
Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
400	29,14	25,85	29,28	16,30
450	26,86	27,93	22,30	22,91
500	23,35	29,79	19,36	27,50
550	20,49	28,44	19,36	31,71
600	20,06	26,54	19,42	33,98

Sıcaklık  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  iken % 29,14 olan katı ürün verimi  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de % 20,06’ya azalmış; gaz ürün verimi ise % 16,30’dan % 33,98’e yükselmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklıkla katı ürün verimi azalırken; gaz ürün verimleri yükselmiştir.

Sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise;  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de % 25,85 iken  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de % 29,79 maksimum değerine ulaşmış; sıcaklık  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  yükseldiğinde ise % 26,54’e düşmüştür. En yüksek sıvı ürün verimine  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de ulaşılmıştır.



Şekil 8.1. Piroliz sıcaklığının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi

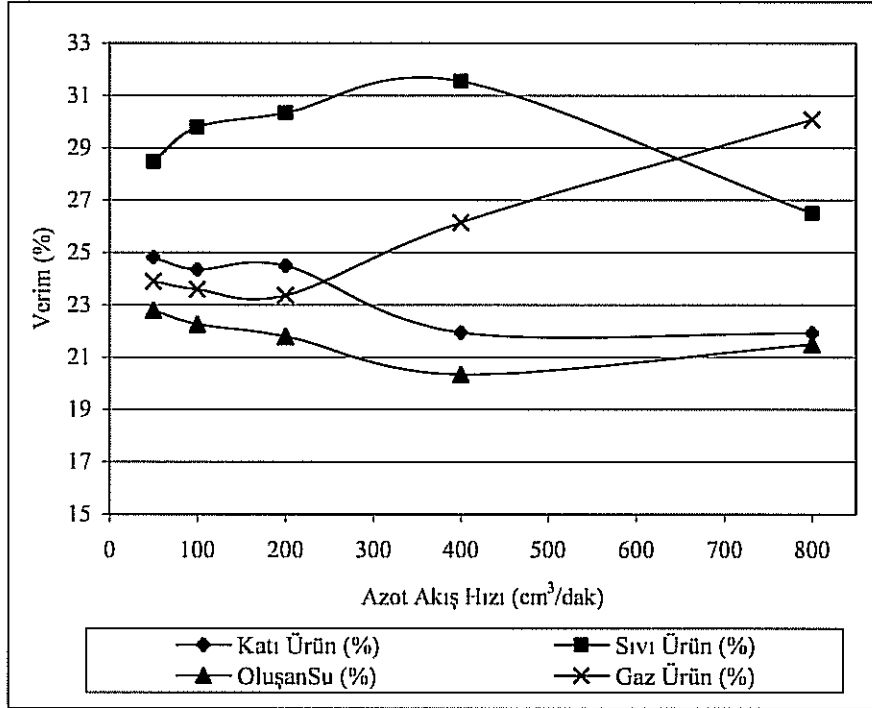
### 8.2.1.2. Sürükleyici gaz akış hızının etkisi

Bu bölümde yapılan deneyler piroliz sıcaklığı (500 °C) ve ısıtma hızı (300 °C/dak) sabit tutularak; azot gaz akış hızının etkisini görebilmek için 5 farklı akış hızında (50, 100, 200, 400, 800 cm<sup>3</sup>/dak) gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 8.5 ve Şekil 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.5. Sürükleyici gaz akış hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Isıtma Hızı: 300 °C/dak		Parçacık Boyutu: Ortalama		
Azot Akış Hızı (cm <sup>3</sup> /dak)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
50	24,82	28,48	22,80	23,90
100	24,35	29,79	22,26	23,60
200	24,50	30,34	21,80	23,36
400	21,95	31,55	22,11	26,15
800	21,92	26,50	21,50	30,08

Katı ürün veriminin 50 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında % 24,82 iken, 800 cm<sup>3</sup>/dak'da % 21,92'ye düştüğü gözlenmiştir. 50 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında % 24,48 olan sıvı ürün verimi, 400cm<sup>3</sup>/dak'da % 31,55'e; 800 cm<sup>3</sup>/dak'da ise % 21,92'ye düştüğü gözlenmektedir. En yüksek sıvı ürün verimine % 31,55 ile 400 cm<sup>3</sup>/dak'da ulaşılmıştır.



Şekil 8.2. Sürükleyici gaz akış hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi

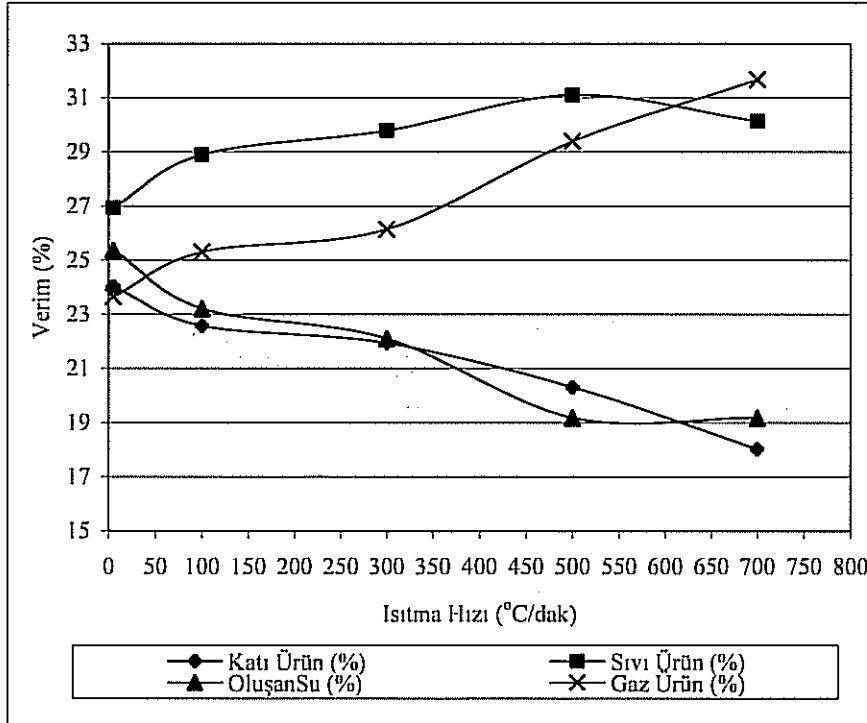
### 8.2.1.3. Isıtma hızının etkisi

Bu bölümdeki deneylerde, piroliz sıcaklığı (500 °C) ve azot gaz akış hızı (400 cm<sup>3</sup>/dak) sabit tutulmuş ve deneyler 5 farklı ısıtma hızında (5,100, 300, 500, 700 °C/dak ) gerçekleştirilmiş; sonuçları Çizelge 8.6 ve Şekil 8.3'de verilmiştir.

Çizelge 8.6. Isıtma hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Isıtma Hızı: 300 °C/dak		Parçacık Boyutu: Ortalama		
Isıtma Hızı (°C/dak)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
5	24,03	26,94	25,38	23,65
100	22,58	28,90	23,22	25,30
300	21,95	29,79	22,11	26,15
500	20,31	31,11	19,19	29,39
700	18,03	30,14	19,19	31,67

Isıtma hızının artırılmasının katı ürün veriminde azalmaya, sıvı ürün verimlerinde ise yükseltmeye neden olduğu bilinmektedir. Deney sonuçlarına bakıldığında; 5 °C/dak ısıtma hızında % 24,03 olan katı ürün verimi, 700 °C/dak'da % 18,03'e azalmıştır. Ancak sıvı ürün verimlerinde 500 °C/dak'ya kadar gözlenen artış, ısıtma hızı 700 °C/dak'ya yükseltildiğinde gözlenememiştir.



Şekil 8.3. Isıtma hızının mısır saplarının hızlı pirolizine olan etkisi

## 8.2.2. Katalizörlü yapılan deneyler

Katalizörlü deneyler, hammadde ile katalizör karıştırılarak ve katalizör yatağı hazırlanarak yapılan deneyler olmak üzere iki farklı tipte yapılmıştır.

### 8.2.2.1. Kullanılan katalizörler

Elde edilen piroliz buharlarını iyileştirmek amacıyla sentetik zeolitler kullanılmış; ZSM-5, H-Y ve USY tipi zeolitler katalizör olarak seçilmiştir.

Deneylerden önce kullanılan zeolitler, 550 °C'de 1 saat aktive edilmiş ve özellikleri Çizelge 8.7'de verilmiştir. Katalizörlerin aktivitesinde asitlikleri, yüzey alanları ve gözenek çaplarının etkili olduğu bilinmektedir [60].

Çizelge 8.7. Zeolitlerin özellikleri

Katalizör Cinsi	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Fiziksel Formu	Gözenek Büyüklüğü (Å <sup>n</sup> )	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZSM-5	425	toz	5,6	80
H-Y	730	toz	7,8	5,1
USY(FAU)	>675	toz	24,47-24,58	5,0-6,0

### 8.2.2.2. Katalizör etkisi

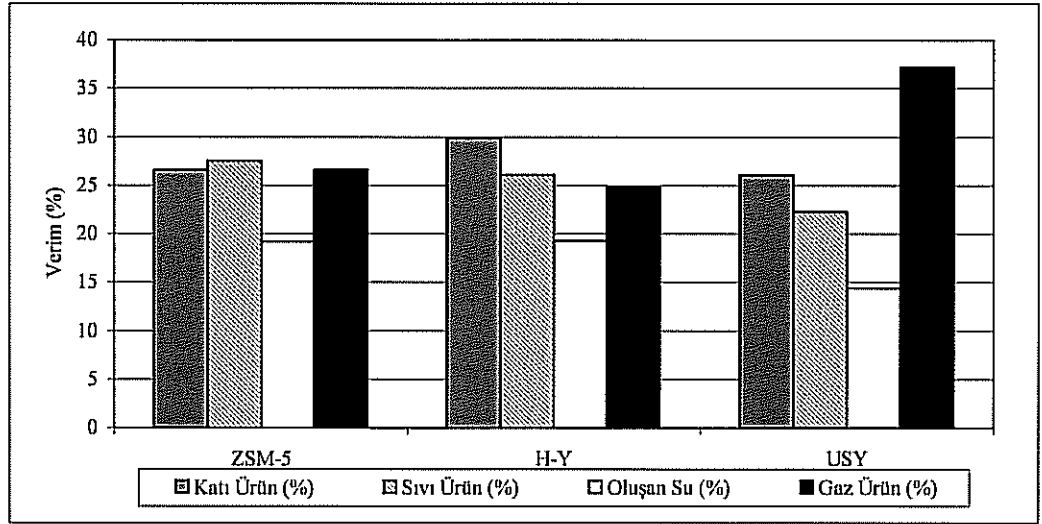
Bu çalışmanın daha önceki aşamalarında mısır sapının hızlı pirolizi değişik piroliz parametreleri denenerak yapılmış; en yüksek sıvı ürün verimine piroliz sıcaklığının 500 °C, sürükleyici gaz (azot) akış hızınının 400 cm<sup>3</sup>/dak. ve ısıtma hızınının 500 °C/dak olduğunda ulaşılmıştır. Ancak piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünler yüksek oranda su ve oksijenli bileşikleri içerdikleri için kararsız, ısıl içeriği düşük ve viskozduurlar. Bu nedenle, yakıt olarak taşıtlarda doğrudan kullanılmadıklarından iyileştirilmeleri gereklidir. Bu amaçla, hammaddenin içerisine % 10 oranında sentetik zeolit katalizörler (ZSM-5, H-Y ve USY) karıştırılarak deneyler yapılmış ve katalizör cinsinin ürün dağılımı ile bileşimine olan etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar Çizelge 8.8 ve Şekil 8.4'de verilmiştir.



Çizelge 8.8. Katalitik Piroliz Deneysel sonuçları (katalizör+hammadde karışımı)

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Isıtma Hızı: 500 °C/dak Azot Akış Hızı:400cm <sup>3</sup> /dak		Parçacık Boyutu: Ortalama Katalizör Ağ./Hammadde Ağ.(%):10		
Katalizör Cinsi	Katı Ürün +kok (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
ZSM-5	26,63	27,55	19,19	26,63
H-Y	29,87	26,09	19,25	24,79
USY	26,13	22,27	14,43	37,17

Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek sıvı ürün verimine ZSM-5 katalizörüyle (% 27,55); en düşük sıvı ürün verimine ise USY katalizörüyle (%22,27) ile ulaşılmıştır. En yüksek gaz ürün verimi USY kullanıldığında % 37,27 ile elde edilmiştir.

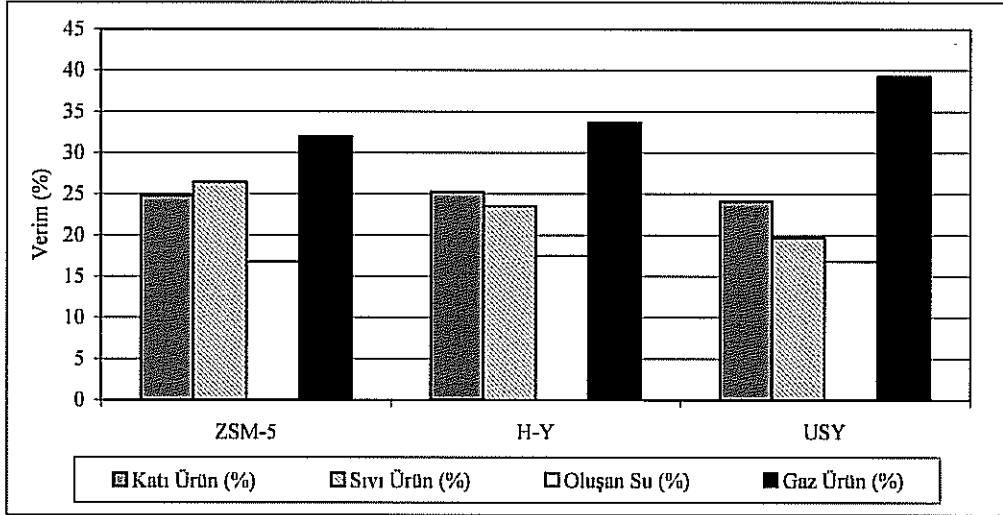


Şekil 8.4. Katalizör cinsinin piroliz ürün dağılımlarına olan etkisi

Bu kısmın ikinci bölümünde deneyler 500 °C piroliz sıcaklığında, 400 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz (azot) akış hızında, 500 °C/dak ısıtma hızında, katalizör yatağı kullanılarak yapılmış; sonuçları ise Çizelge 8.9 ve Şekil 8.5’de verilmiştir.

**Çizelge 8.9.** Katalitik Piroliz Deney sonuçları (katalizör yataklı)

Piroliz Sıcaklığı: 500 °C Isıtma Hızı: 500 °C/dak Azot Akış Hızı:400cm <sup>3</sup> /dak		Parçacık Boyutu: Ortalama Katalizör Ağı./Hammadde Ağı.(%):10		
Katalizör Cinsi	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Oluşan Su (%)	Gaz Ürün (%)
ZSM-5	24,82	26,46	16,76	31,96
H-Y	25,29	23,53	17,53	33,65
USY	24,13	19,72	16,87	39,28



**Şekil 8.5.** Katalizör yatağı olan sistemde katalizör cinsinin ürün dağılımlarına olan etkisi

Görüldüğü gibi katalizör yatağının kullanılması, sıvı ürün verimlerinde azalmaya, gaz ürün verimlerinde bir miktar artışa neden olurken, katı ürün verimlerinde kayda değer bir değişikliğe neden olmamıştır.

### 8.3. 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.

### 8.3.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Çizelge 8.10'da katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları verilmiştir. Katalizör kullanılmasıyla sıvı ürünlerin C, H içerikleri yükselirken, oksijen içerikleri azalmıştır. H/C oranları incelendiğinde; katalizör kullanılmasıyla H/C oranlarının arttığı saptanmıştır. Katalizör kullanılması sıvı ürün ısı değerini 29,74 MJ/kg'dan ZSM-5 ile 33,30 MJ/kg'a; H-Y ile ise 36,92'ye; USY ile ise 33,74'lere kadar yükseltmiştir.

Çizelge 8.10. Mısır sapının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz Sıvı Ürün	Katalizörlü Sıvı Ürün		
		ZSM-5	H-Y	USY
C	65,47	69,47	73,50	69,53
H	8,32	9,32	10,32	9,58
N	1,68	0,98	0,93	0,91
O (Farktan)	24,50	20,23	15,70	19,98
H/C	1,52	1,61	1,68	1,65
O/C	0,28	0,22	0,16	0,22
Molar Gösterim	$CH_{1,52}N_{0,02}O_{0,28}$	$CH_{1,61}N_{0,01}O_{0,22}$	$CH_{1,68}N_{0,01}O_{0,01}$	$CH_{1,65}N_{0,01}O_{0,22}$
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	29,74	33,30	36,92	33,74

### 8.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi sonuçları

Mısır sapının piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.11'de verilmiştir. Sütun kromatografisi sonuçlarına bakıldığında, katalizör kullanılması n-pentan çözünenlerin (maltenler) artmasına, asfaltenlerin azalmasına (ağır C'lu bileşikler) neden olmuştur.

Katalizörsüz yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünün n-pentanda çözünen kısmı % 54 iken katalizör kullanılmasıyla % 70'lere kadar yükselmiştir. En yüksek aromatik içeriği USY ile en yüksek alifatik içeriği H-Y tipi zeolit ile ulaşılmıştır.

Genelde katalizör kullanılması polar bileşenleri azaltmıştır. Katalizör kullanılarak yapılan deneylerde, en az polar içeriği H-Y tipi zeolit katalizörüyle elde edilen sıvı üründe olduğu saptanmıştır.

**Çizelge 8.11.** Mısır sapının katalizörsüz ve katalizörlü pirolizinden elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları

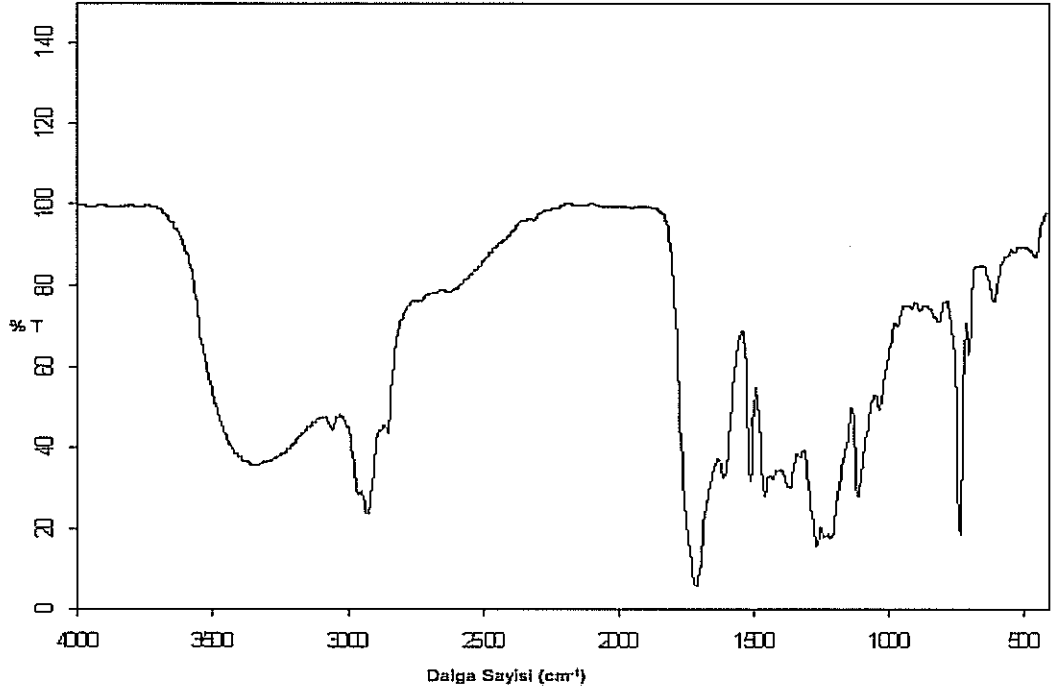
Sıvı Ürün	n-Pentanda Çözünmeyenler (%)	n-Pentanda Çözünenler (Maltenler) (%)		
		n-Pentan Alt Fraksiyonu (%)	Toluen Alt Fraksiyonu (%)	Metanol Alt Fraksiyonu (%)
Katalizörsüz	46	54		
		19	36	45
ZSM-5	31	71		
		18	42	40
H-Y	31	71		
		36	28	36
USY	30	70		
		16	46	38

### 8.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları

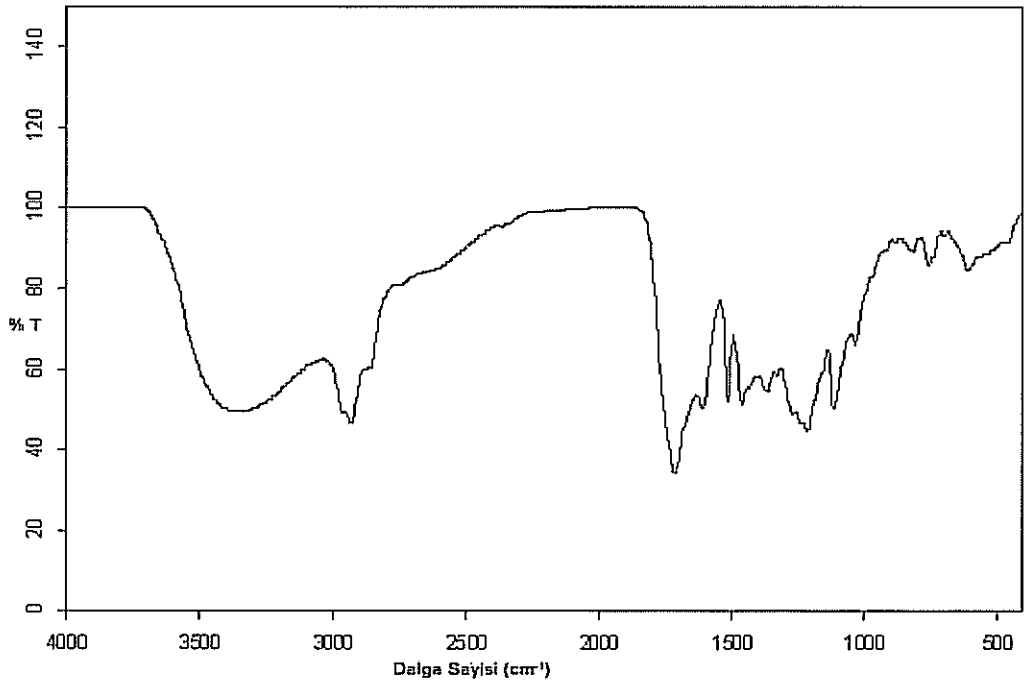
Mısır sapının katalizörsüz ve katalizörlü pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla, FT-IR analizleri yapılmış ve sonuçları Şekil 8.6, 8.7, 8.8 ve 8.9'da verilmiştir.

Genel olarak FT-IR spektrumları incelendiğinde, birbirlerine benzemekte olduğu görülmüştür. 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  deki merkezlenen geniş band O-H gerilme, 1350-1260  $\text{cm}^{-1}$  deki band O-H eğilme titreşimlerini göstermektedir. 3040- 3000  $\text{cm}^{-1}$  gözlenen C-H gerilme titreşim bandı, aromatik halkaya bağlı olup, 1600,1580, 1500 ve 1450  $\text{cm}^{-1}$  de bulunan C=C gerilme bandları ve 1275-1200  $\text{cm}^{-1}$  de ki asimetrik eter gerilme bandı, 2980-2850  $\text{cm}^{-1}$  de alifatik  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilme, 1465, 1450 ve 1380  $\text{cm}^{-1}$  de

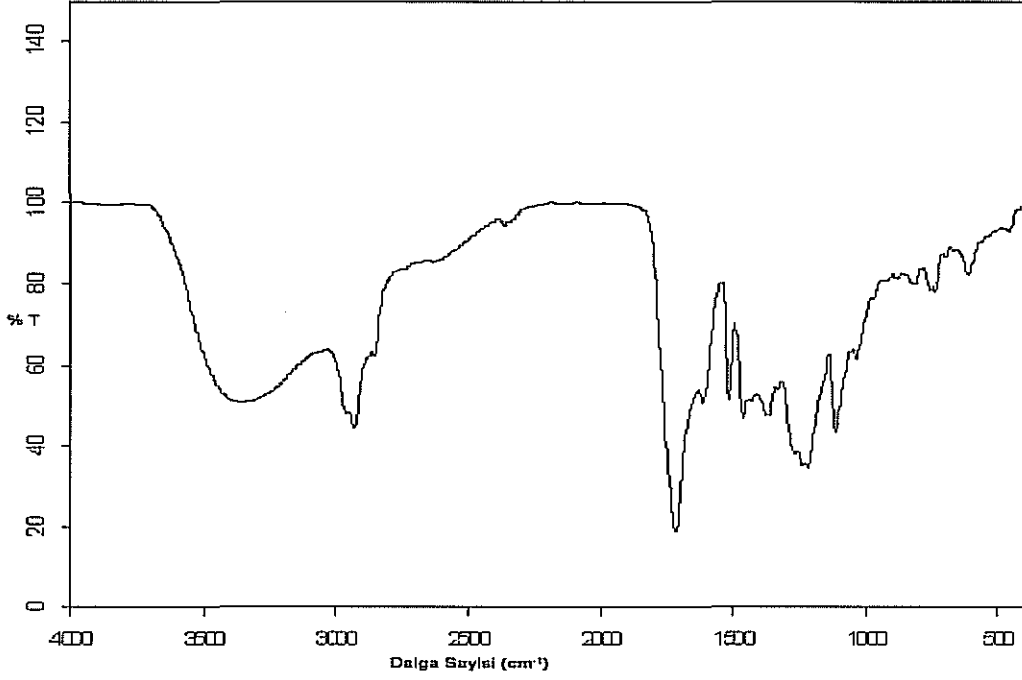
görülen alifatik CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub> gruplarının C-H düzlem içi eğilme ve 1770-1700 cm<sup>-1</sup> arasında aldehit ve ketonlara ait karbonil gerilmesi tüm sıvı ürünlerde bulunmaktadır.



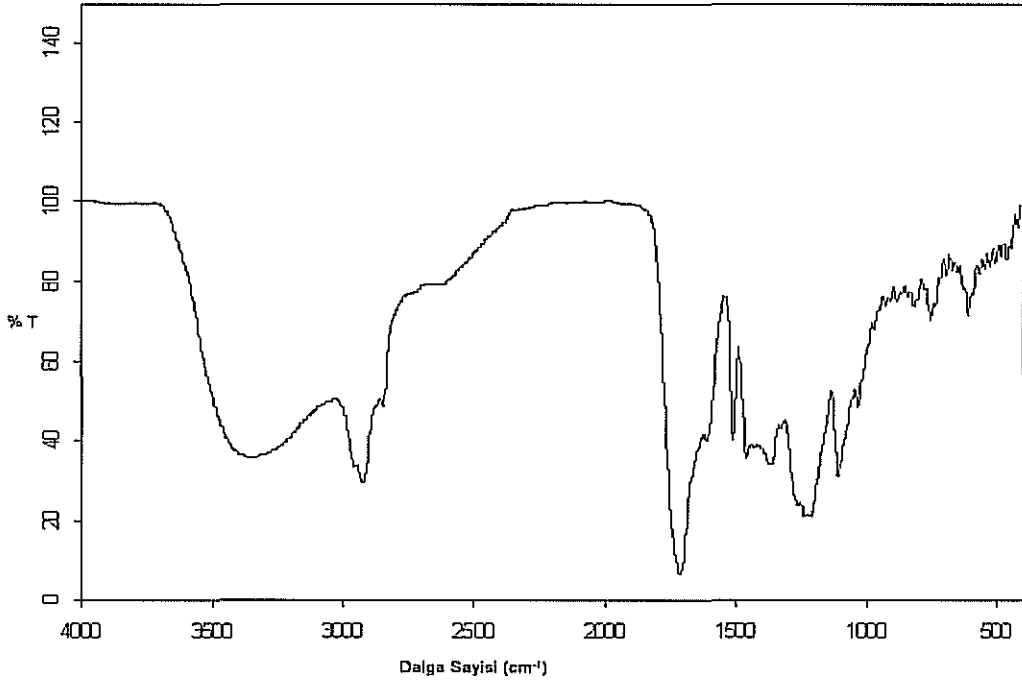
Şekil 8.6. Mısır sapının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 8.7. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



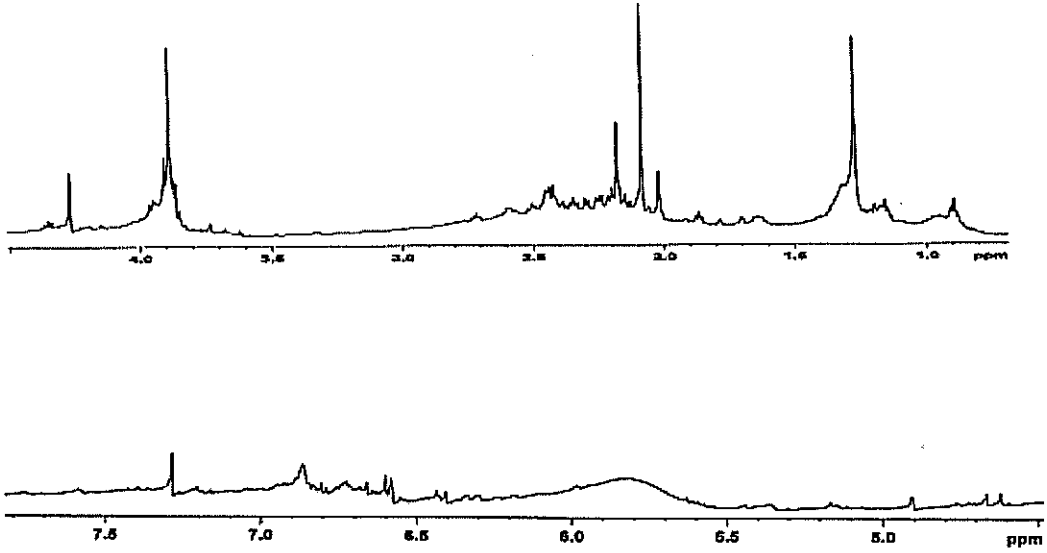
Şekil 8.8. Mısır sapının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



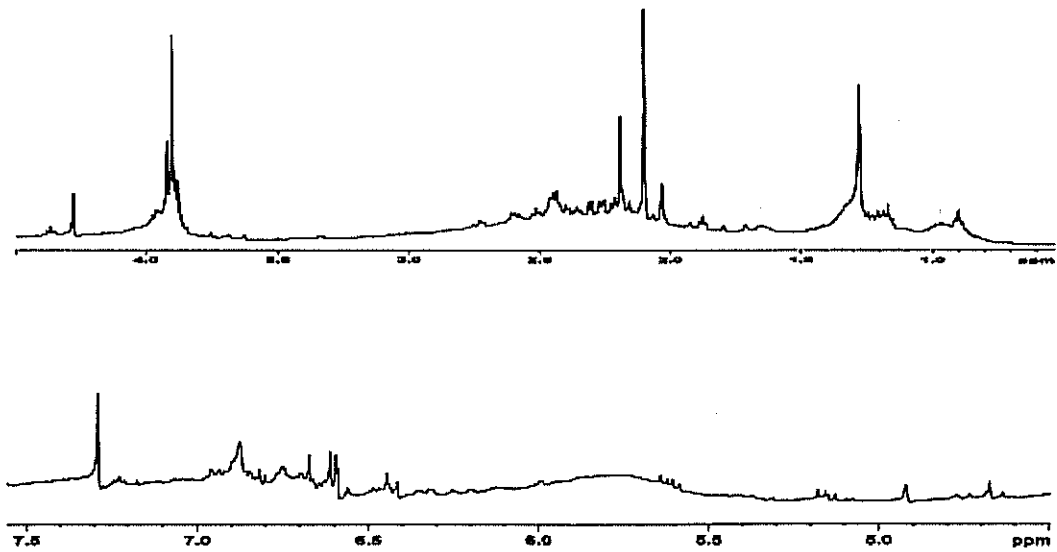
Şekil 8.9. Mısır sapının katalizörlü (USY) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu

### 8.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

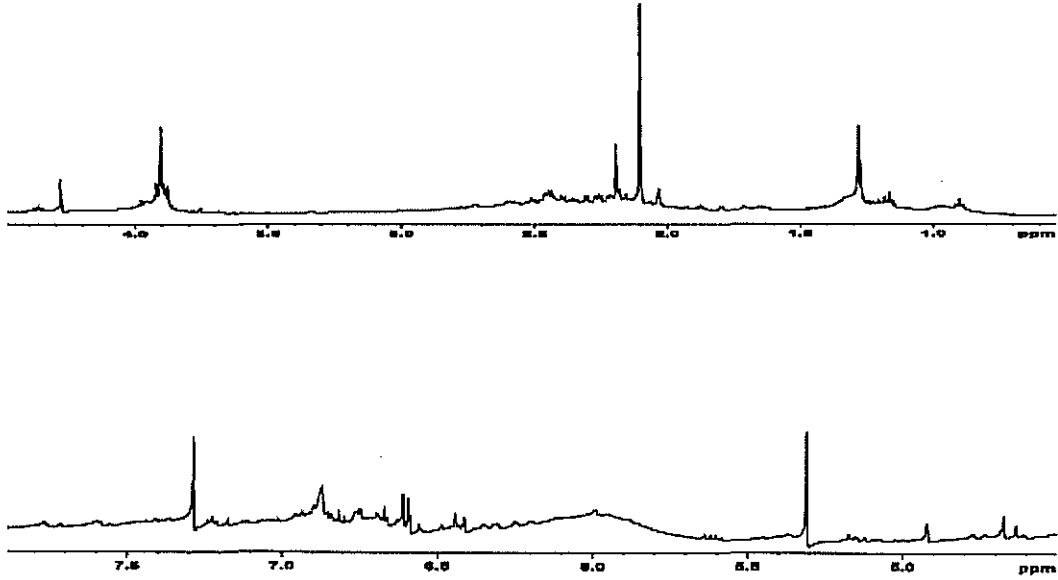
Mısır saplarının katalizörsüz ve katalizörlü pirolizleri yapılmış; hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri Şekil 8.10,11,12 ve 13'de ve Çizelge 8.12'de verilmiştir.



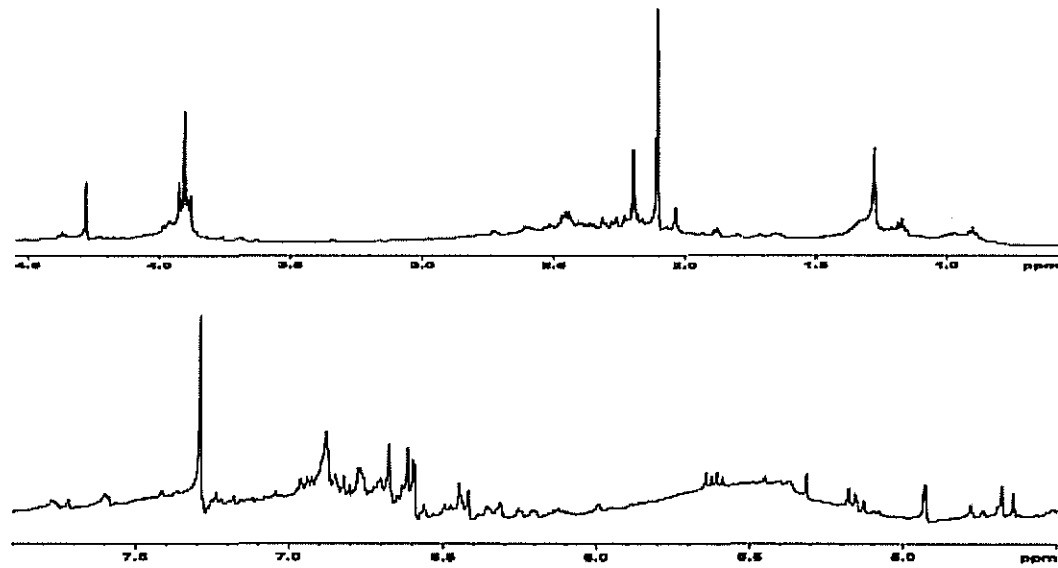
Şekil 8.10. Mısır sapının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 8.11. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 8.12. Mısır sapının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 8.13. Mısır sapının katalizörlü (USY) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Spektrumlardan da görüldüğü gibi, aromatiklik ZSM-5 ve özellikle USY zeolitleri kullanıldığında artarken, H-Y katalizörü kullanıldığında azalmıştır. Alifatiklik ise H-Y zeoliti kullanıldığında artarken, özellikle USY zeoliti kullanıldığında azalmıştır.



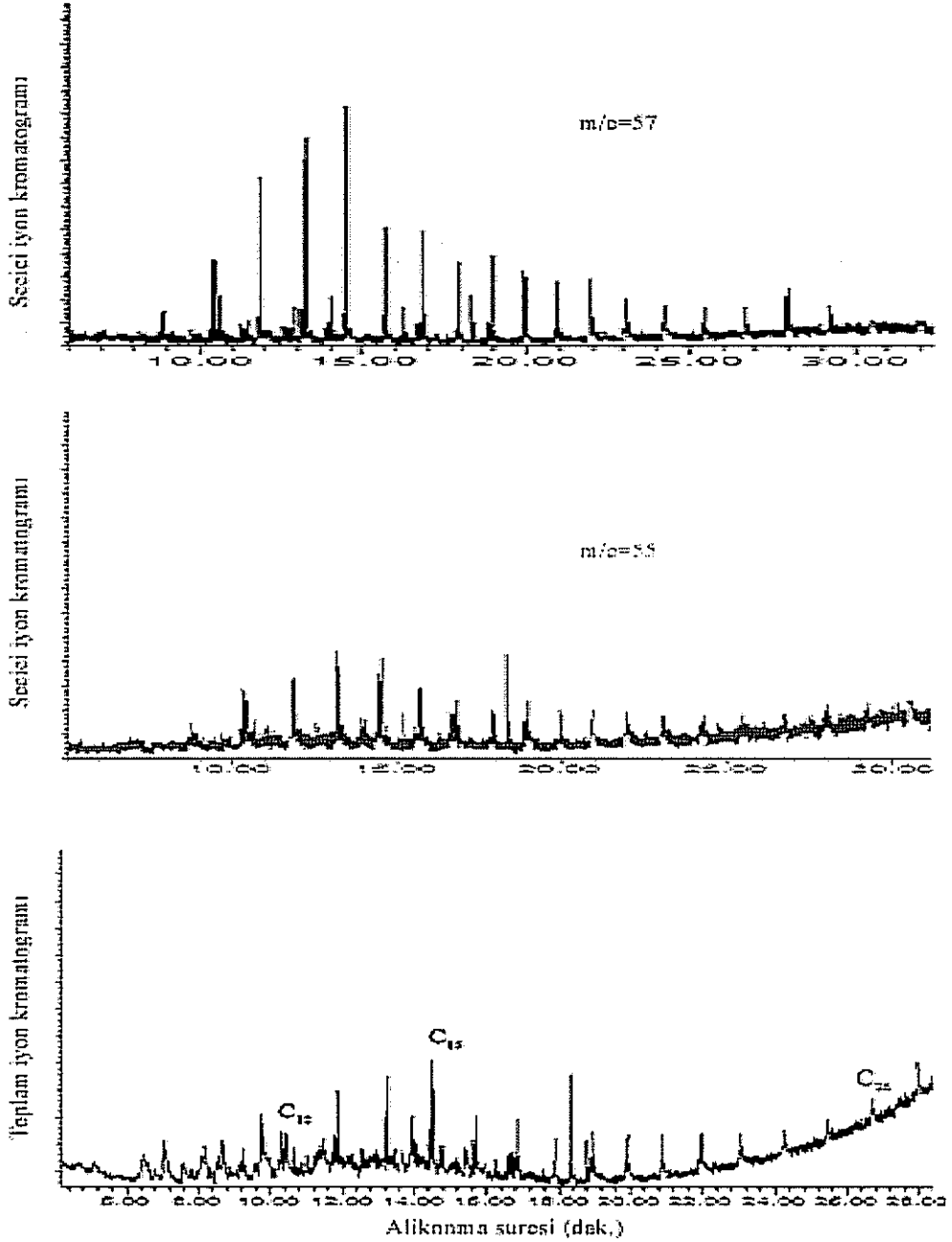
**Çizelge 8.12.** İyileştirilmiş sıvı ürünlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Katalizörsüz piroliz sıvı ürünü	Katalizörlü piroliz sıvı ürünleri		
			ZSM-5	HY	USY
Aromatik halkaya $\gamma$ veya daha uzak konumdaki CH <sub>3</sub> ve parafinik CH <sub>3</sub>	1,0-0,5	3,45	3,71	3,51	2,15
Aromatik halkaya $\beta$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	1,5-1,0	13,34	11,80	12,76	11,48
Naftenlere bağlı CH <sub>2</sub> ve CH	2,0-1,5	4,00	4,51	2,82	3,84
Aromatik halkaya $\alpha$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	3,0-2,0	43,87	42,4	48,23	40,35
<b>Toplam Alifatikler</b>	<b>3,0-0,5</b>	<b>64,70</b>	<b>62,42</b>	<b>67,32</b>	<b>57,82</b>
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	19,56	23,06	17,44	21,66
Fenoller, konjuge olmayan Olefinler	6,0-4,0	6,47	4,65	7,34	9,10
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	9,28	9,85	7,86	11,39

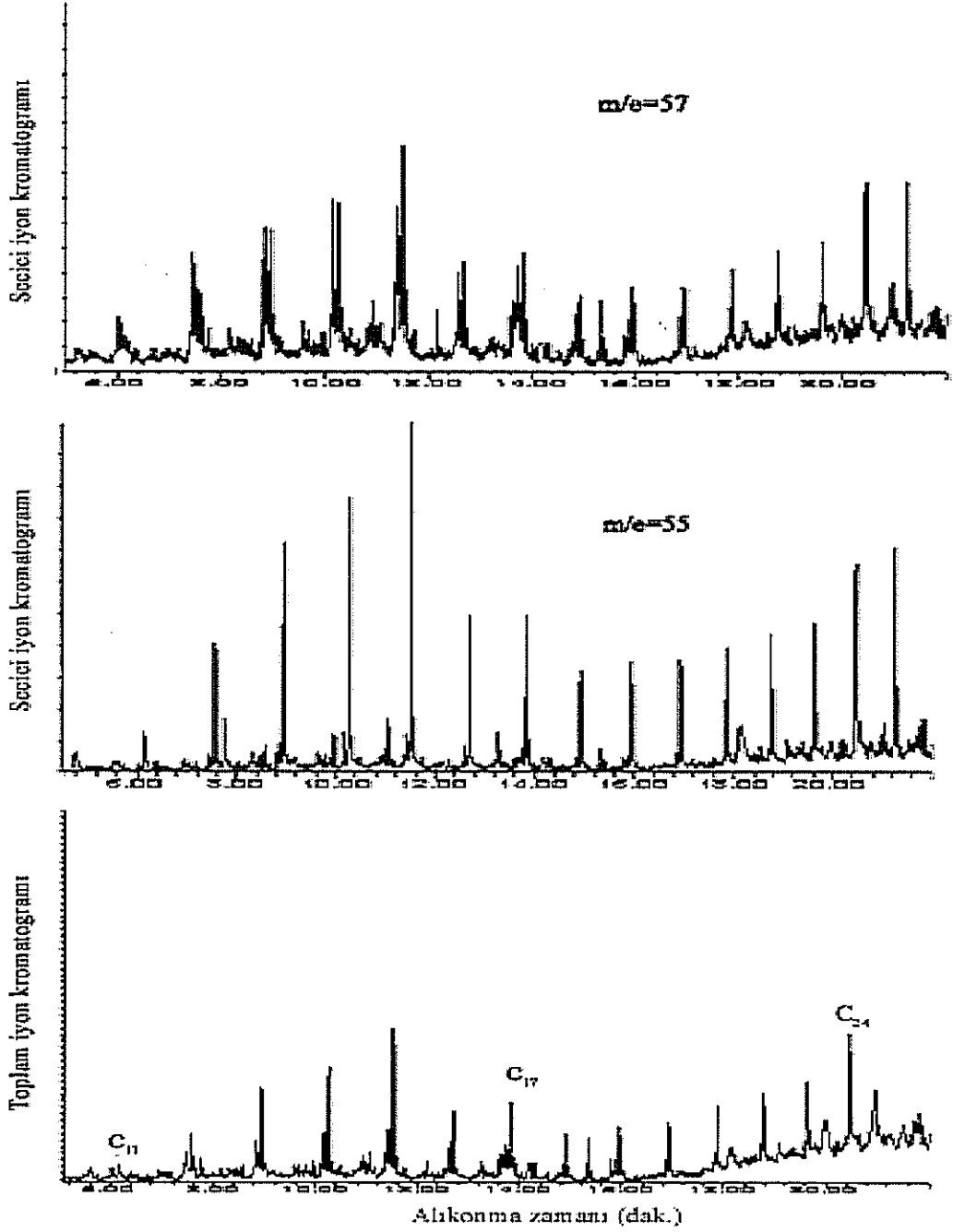
### 8.3.5. Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları

Mısır sapının katalizörsüz ve katalizörlü pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin, n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS kromatogramları Şekil 8.14, 8.15, 8.16 ve 8.17’de verilmiştir. Şekil 8.14’den de görüldüğü gibi hidrokarbon dağılımı C<sub>12</sub>-C<sub>26</sub> arasında olup, C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> arasında alifatik bileşikler daha yoğun olarak gözlenmiştir. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün alifatik fraksiyonunun kromatogramı incelendiğinde; hidrokarbon dağılımı C<sub>11</sub>-C<sub>24</sub> arasında olup, C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> yaygın bir hidrokarbon dağılımının olduğu saptanmıştır. H-Y tipi katalizör kullanıldığında ise C<sub>11</sub>-C<sub>24</sub> arasında görülen hidrokarbon dağılımının yaygın olduğu, ancak diğer kromatogramlarla karşılaştırıldığında daha fazla dallanmış hidrokarbon içerdiği gözlenmiştir. USY kullanıldığında ise C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub> arasında gözlenen hidrokarbon dağılımının C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub>

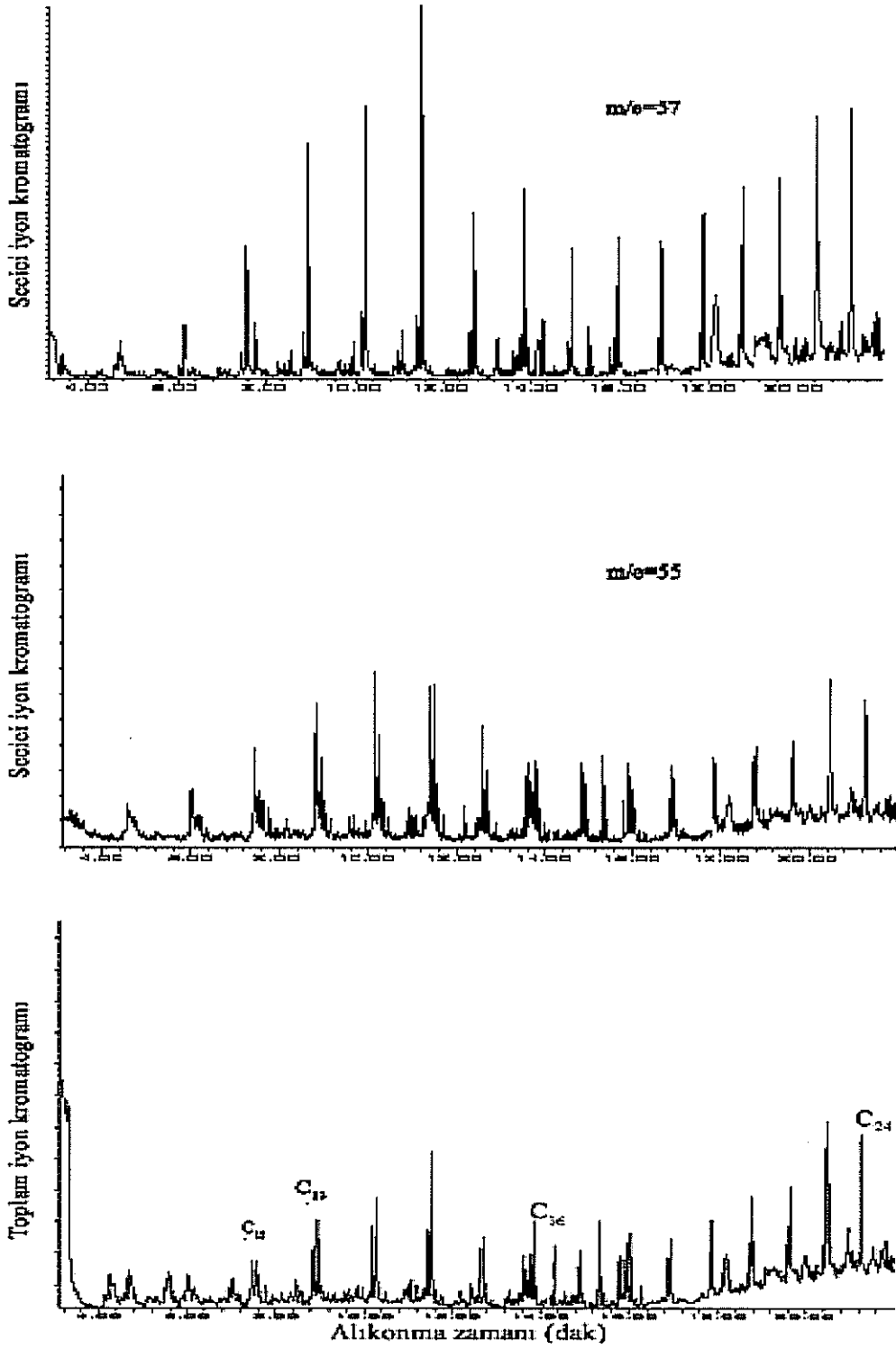
arasında yoğunlaştığı belirlenmiştir. Ancak USY katalizörünün yüksek parçalanma etkisinden dolayı açığa çıkan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin aromatikleşmesi sonucu benzen ve benzen türevlerinde belirgin bir artış olduğu bulunmuştur.



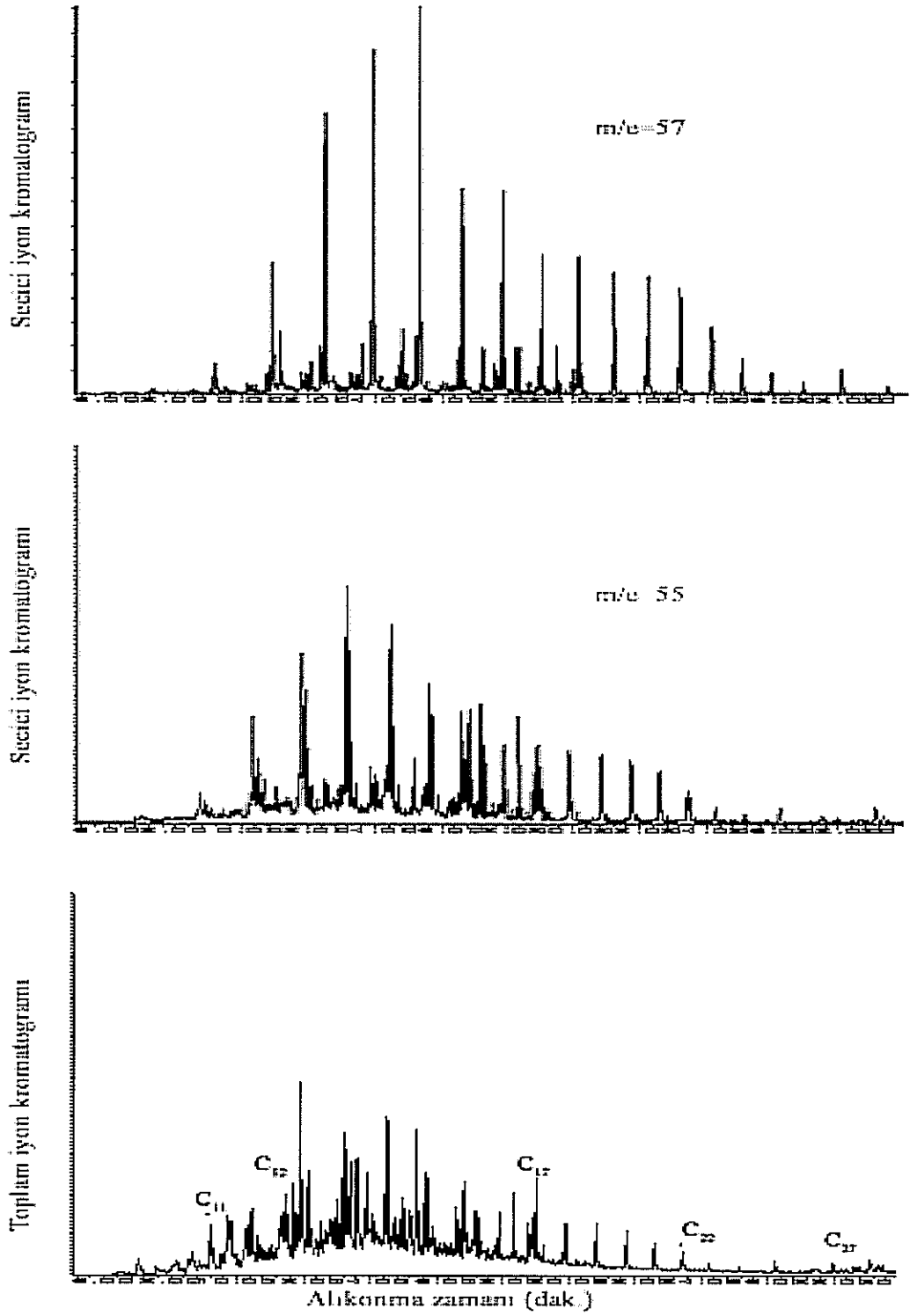
Şekil 8.14. Mısır sapının katalizörsüz pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları



Şekil 8.15. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları



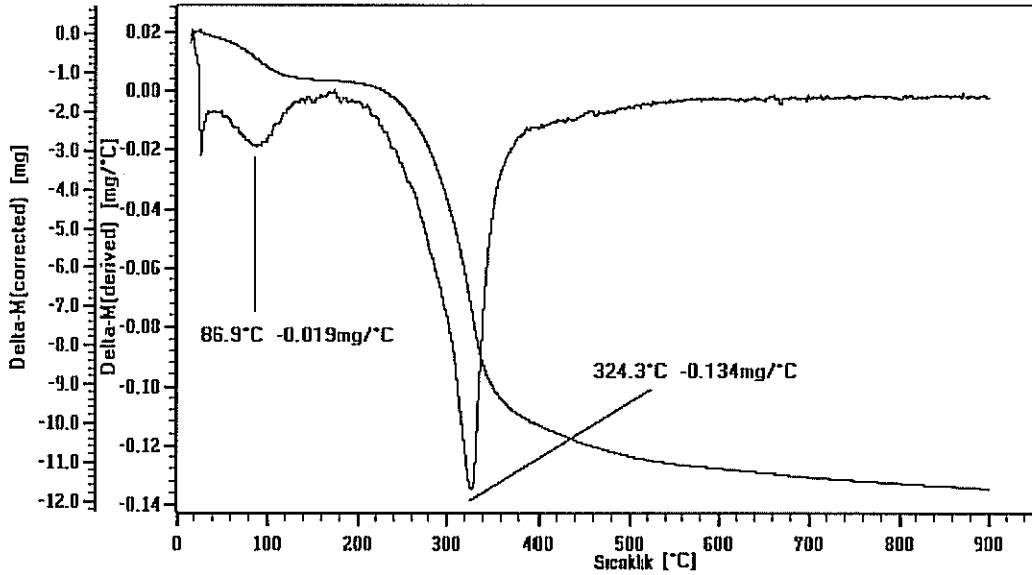
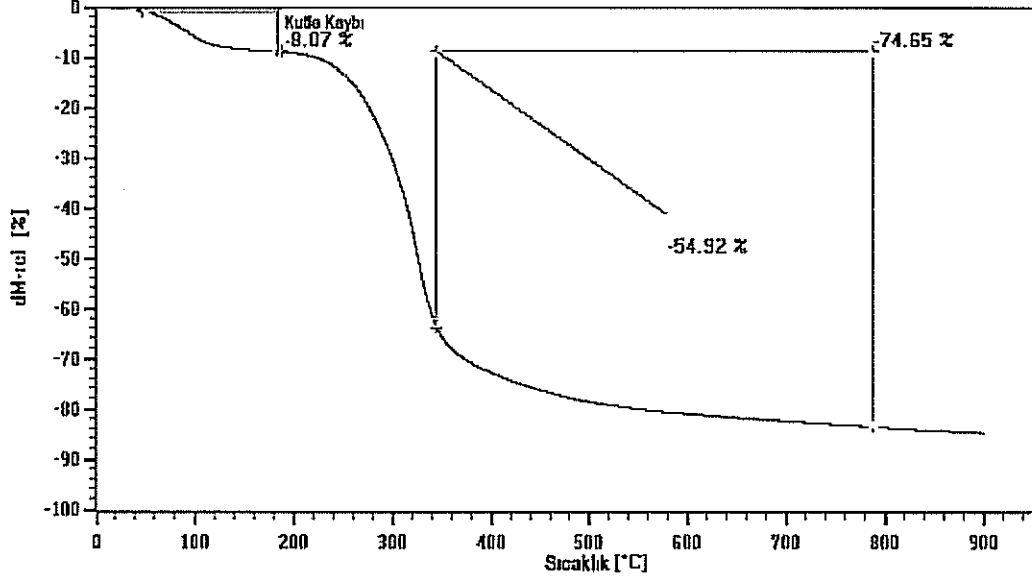
Şekil 8.16. Mısır sapının katalizörlü (H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları



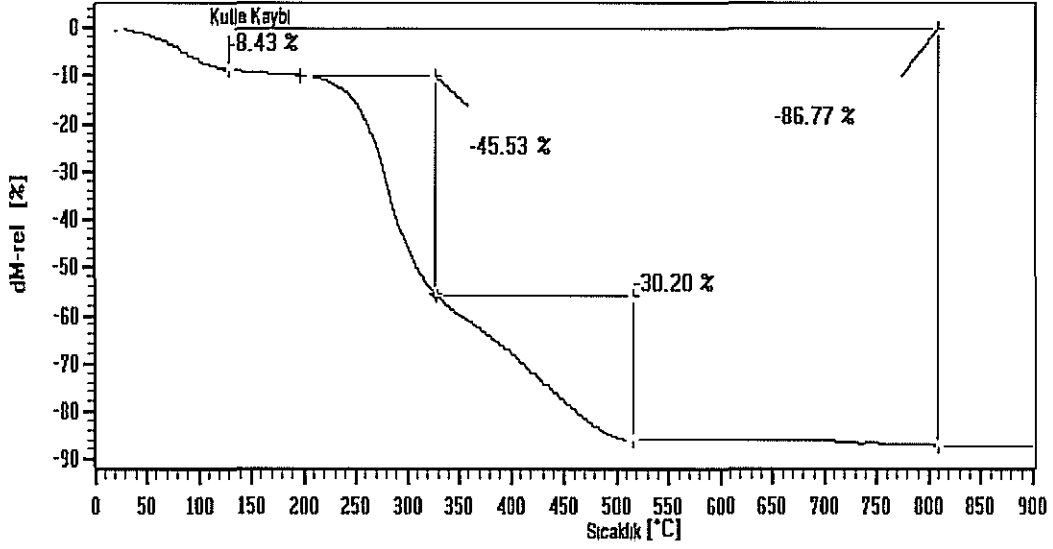
Şekil 8.17. Mısır sapının katalizörlü (USY) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu GC-MS kromatogramları

#### 8.4. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

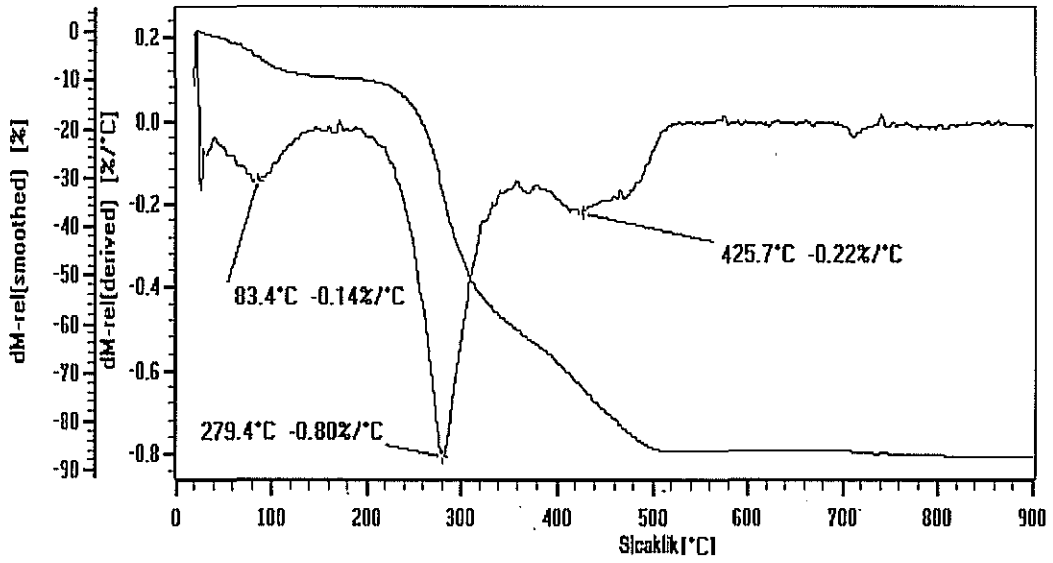
Hammaddenin ısı ve pirolitik davranışını belirlemek için azot hem de hava ortamında termogravimetrik analiz (TGA) yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 8.18 ve 8.19'da verilmiştir.



Şekil 8.18. Mısır Sapının azotlu ortamda 10°C/dak ısıtma hızında yapılan termal analizden elde edilen termogram ve DTG eğrisi



(a)



(b)

Şekil 8.19. Mısır Sapının hava ortamında 10°C/dak ısıtma hızında yapılan termal analizinden elde edilen termogram ve DTG eğrisi

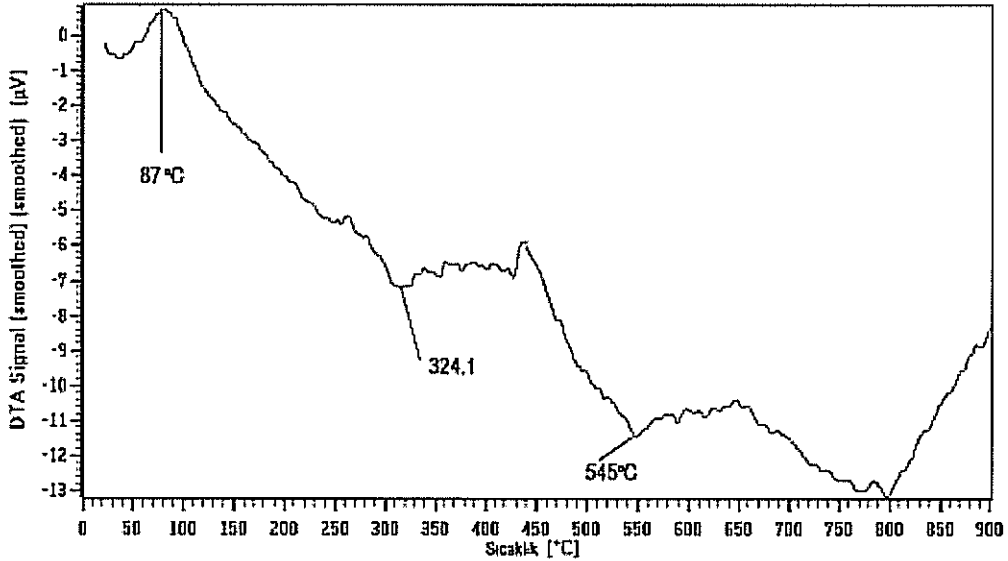
Şekil 8.18'de görüldüğü gibi örnek, 220 °C civarlarında bozunmaya başlamış ve yaklaşık 750 °C'ye kadar uçucuların açığa çıkması (ana devolatilizasyon) tamamlanmıştır. 65–140 °C arasında gözlenen % 8,07'lik kütle kaybı, yapıya absorbe olan sudan kaynaklanıp, örneğin nem içeriğini göstermektedir. Hammaddenin hava ortamında % 86,77; azot ortamında ise

yaklaşık % 82,72'si bozunmuştur. Hammaddenin hava ortamında % 13,23'lük (kül), azot ortamında ise yaklaşık % 17,28'lik (kül+char) kısmı ısıl bozunmaya uğramadan kalmıştır.

Şekil 8.18'de görüldüğü gibi mısır sapının azot ortamında ısıl bozunması 220–240 °C arasında başlamış ve 324,3 °C'de maksimuma ve 350 °C civarlarında sona ermiştir. Bu sıcaklık aralığında görülen pik önce hemiselülozun sonra selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Hemiselüloz ve selülozun bozunması yaklaşık 220 °C'de başlamakta ve 350 °C'de son bulmaktadır. Lignin bozunmasının 200–700 °C aralığında meydana gelmektedir. Selüloz ve hemiselüloz uçucu bileşiklerin, lignin ise charın oluşumunu arttırmaktadır.

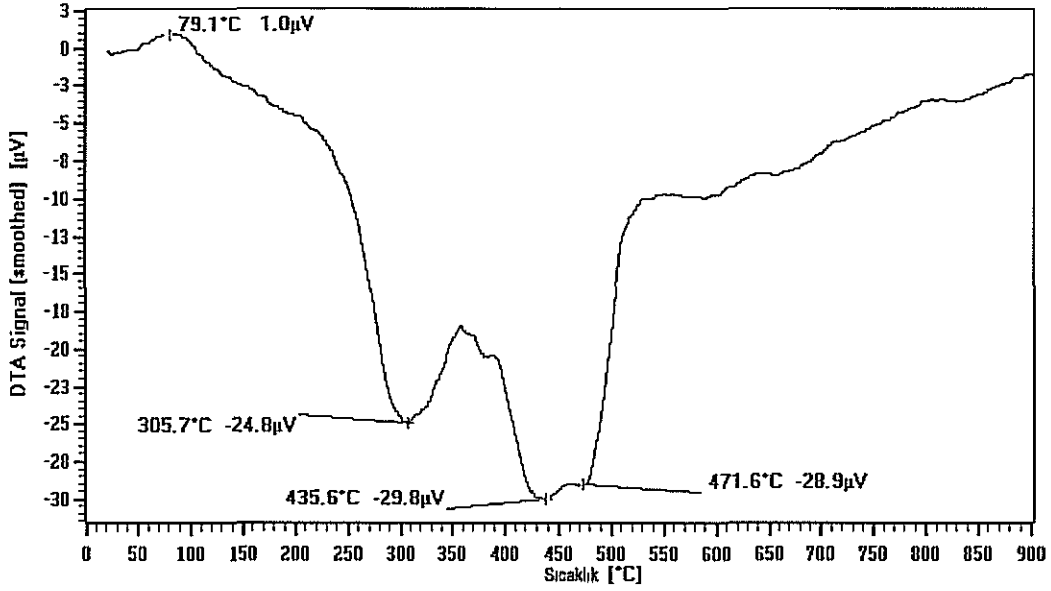
Şekil 8.19'da görüldüğü gibi mısır sapının hava ortamında ısıl bozunması (yanma) 215 °C'de başlamış; 279,4°C ve 425,7 °C'de iki tane maksimum nokta vermiştir. İlk pik hemiselüloz ve selülozun bozunmasını; ikinci pik ise ligninin bozunmasını göstermektedir. DTG eğrilerinde ligninin bozunmasını gösteren pik, hava ortamında azotlu ortama göre daha belirgindir.

Şekil 8.20 ve 8.21'de sırasıyla hammaddenin azotlu ve hava ortamında DTA grafikleri verilmiştir.



Şekil 8.20. Mısır sapının azotlu ortamdaki DTA grafiği





Şekil 8.21. Mısır sapının hava ortamdaki DTA grafiği

Azot ortamında elde edilen DTA eğrisinden ilk olarak endotermik reaksiyon veren suyun dehidrasyonu görülmektedir. İkinci olarak 324,1 °C’de görünen pik hemiselüloz ve selülozun, 545 °C’de görünen son pik ise ligninin ekzotermik bozunma reaksiyonundan meydana geldiği düşünülmektedir. Hava ortamıyla karşılaştırıldığında, elde edilen DTA grafiği piklerinin belirgin olmadığı söylenebilir.

Hava ortamında elde edilen DTA eğrisinden ilk olarak endotermik reaksiyon veren suyun dehidrasyonu (79,1 °C) görülmektedir. Şekil 8.21’deki 305,7 °C’de oluşan pik hemiselüloza ait ekzotermik reaksiyonu göstermektedir. 435,6 °C’de oluşan ikinci ekzotermik reaksiyon selüloza, 471,6 °C’deki üçüncü ekzotermik pik ise lignine ait olduğu düşünülmektedir. En fazla ısı selülozun bozunması sırasında açığa çıkmaktadır.

Çizelge 8.13’de DTG eğrilerinden elde edilen reaksiyonların başlangıç, maksimum ve bitiş sıcaklıkları verilmiştir. Burada reaksiyonların üç adımda gerçekleştiği varsayılmıştır. Birinci adım suyun giderilmesi (dehidrasyon), ikinci adım selüloz ve hemiselülozun uzaklaştırılması, üçüncü adım ise ligninin uzaklaştırılması olarak varsayılmıştır. Azotlu ortamdaki DTG eğrisinde ligninin bozunma piki görülmediği için sıcaklıklar Çizelge 8.13’de verilememiştir.

Çizelge 8.13. Termal bozunma esnasında gerçekleşen reaksiyon adımları için sıcaklıkları

	Nem Giderilmesi 1.Aşama			Organik Uçuların Giderilmesi 2.Aşama			Organik Uçuların Giderilmesi 3. Aşama		
	T <sub>i</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	T <sub>f</sub> (K)	T <sub>i</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	T <sub>f</sub> (K)	T <sub>i</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	T <sub>f</sub> (K)
M.Sapı (N <sub>2</sub> )	323	360	393	493	597,3	623	-	-	-
M.Sapı (O <sub>2</sub> )	318	356,4	383	488	553	613	663	698,7	773

### 8.5. Termogravimetrik Analiz Verilerinden Kinetik Parametrelerin Hesaplanması

Termogravimetrik analizden elde edilen sıcaklığa göre yüzde kütle kaybı değerleri ile Coats Redfern yöntemi kullanılarak, 1.dereceden reaksiyon için  $E_a$ ,  $k_0$ ,  $R^2$  gibi parametreler hesaplanmış ve bulunan değerler literatürde mısır sapının kinetiğiyle ilgili yapılmış örnek çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 8.14. Termal analiz sonuçlarından elde edilen kinetik parametreler

	Adım	E (kJ/mol)	$k_0$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Sıcaklık Aralığı (K)
M.Sapı (N <sub>2</sub> )	1	34,65	2,59	0,9954	338–363
	2	51,17	57,70	0,9908	533–623
M.Sapı (O <sub>2</sub> )	1	27,79	2,31	0,9915	339–369
	2	55,23	232,65	0,9927	518,7–578,6
	3	12,05	0,0051	0,9992	673,8–758,1
Yang ve ark [52]	1	51,68	172,09	0,9970	522–655
Lanzetta ve ark. (O <sub>2</sub> ) [29]	1	91,37	6,3x10 <sup>6</sup>	---	400–506
	2	65,12	2,7x10 <sup>3</sup>	---	506–648

Mısır sapının hava ve azotlu ortamda, ikinci adımdaki kinetik parametreleri karşılaştırıldığında; hava ortamında gerçekleşen reaksiyon, azotlu ortama göre yaklaşık 4 kat daha hızlı olduğu saptanmıştır. Hava ortamındaki reaksiyonun sıcaklık aralığı azotlu ortama göre oldukça dardır. Aktivasyon enerjileri ise birbirine yakın değerler çıkmıştır. Hava ortamında üçüncü adım reaksiyonu oldukça yavaş gerçekleşmiş ve aktivasyon enerjisi ikinci adıma göre oldukça düşük olduğu belirlenmiştir.

Yang ve arkadaşları Helyum gazı ortamında 40 °C/dak ısıtma hızında mısır sapının termogravimetrik analizini yapmışlar ve Coats-Redfern metodunu kullanarak aktivasyon enerjisini 51,68 kJ/mol hız sabitini  $172,09 \text{ s}^{-1}$  bulmuşlardır [52]. Lanzetta ve arkadaşları hava ortamında 25–70 K/s ısıtma hızı aralığında mısır sapının termogravimetrik analizini yapmışlar ve Arrhenius denklemini kullanarak aktivasyon enerjisini ikinci adım için 65,12 kJ/mol hız sabitini  $2,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  bulmuşlardır [29].

## 9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

1. Biyokütle kaynağı olarak seçilen mısır sapının ön analizlerin yapılmış; hammaddenin % 8,05 nem, % 10,81 kül, % 67,39 oranında uçucu bileşikler içerdiği tespit edilmiştir.
2. Hammadde % 64,68 holoselüloz, % 6,52 lignin ve diğer bileşenlerden oluşmaktadır. Yığın yoğunluğu  $103 \text{ kg/m}^3$ 'dür.
3. Hammaddenin elementel analizi uygulanmış; H/C oranı 1,47; molar gösterimi  $\text{CH}_{1,47}\text{N}_{0,04}\text{O}_{0,39}$ ; ısıl değeri ise  $16,62 \text{ MJ/kg}$  olarak hesaplanmıştır.
4. Katalizörsüz yapılan deneylerde, sıcaklığın etkisini gözleyebilmek için ısıtma hızı ( $300 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ ) ve azot akış hızı ( $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$ ) sabit tutularak, piroliz sıcaklığı değiştirilmiştir. En yüksek katı ürün verimi % 29,14 ile  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, en yüksek sıvı ürün verimi % 29,79 ile  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de, en yüksek gaz ürün verimi ise % 33,98 ile  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de elde edilmiştir. Görüldüğü gibi piroliz sıcaklığı ürün dağılımını değiştiren en önemli parametrelerden birisidir.
5. Azot akış hızının sıvı ürünün verimine olan etkisini araştırmak amacıyla 5 farklı akış hızı ( $50, 100, 200, 400$  ve  $800 \text{ cm}^3/\text{dak}$ ) uygulanmıştır. Akış hızının  $50 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'dan  $400 \text{ cm}^3/\text{dak}$ 'ya yükseltilmesi sıvı ürün veriminde yaklaşık %11'lik yükselişe neden olmuştur.
6. Isıtma hızının etkisi incelendiğinde ise; aynı koşullarda ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $400 \text{ cm}^3/\text{dak}$  azot akış hızında) ısıtma hızının  $5 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ 'dan  $500 \text{ }^\circ\text{C/dak}$ 'ya çıkarılması sıvı ürün verimini % 15,5 oranında artmasına neden olmuştur.
7. Elde edilen sıvı ürünün iyileştirilmesi için üç farklı sentetik zeolit (ZSM-5, H-Y, USY) kullanılmıştır. Katalizörlerin parçalama etkisi, elde edilen sıvı ürün veriminin azalmasına neden olmuştur. Yapılan deneyler karşılaştırıldığında; gaz ürün verimi katalizörsüz yapılan deneyde % 29 iken USY kullanıldığında % 37'lere; katı ürün verimi ise % 20,31'lerden % 29,87'lere kadar yükselmiştir. Katı ürün veriminin yükselmesi, katalizörün hidrojenlenmiş olması ve aktivitesinden kaynaklanıp, bunun katalizör yüzeyinde yüksek oranda koklaşmaya neden olduğu düşünülmektedir.
8. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek sıvı ürün verimine ZSM-5 katalizörüyle (% 27,55); en düşük sıvı ürün verimine ise USY katalizörüyle (% 22,27)

ulaşmıştır. En yüksek gaz ürün verimi USY kullanıldığında % 37,27 ile elde edilmiştir.

9. Kullanılan katalizörler reaktöre hammaddeyle karıştırılarak ve katalizör yatağı hazırlanarak iki şekilde yerleştirilmiştir. Katalizör yatağı kullanımının sıvı ürün verimini azalttığı saptanmıştır.
10. Katalizör kullanılmasıyla sıvı ürünlerin C, H içerikleri yükselirken, oksijen içerikleri azalmış; H/C oranlarının ise arttığı saptanmıştır. Katalizör kullanılması sıvı ürününün ısı değerini 29,74 MJ/kg'dan ZSM-5 ile 33,30 MJ/kg'a; H-Y ile ise 36,92'ye; USY ile ise 33,74'lere kadar yükseltmiştir.
11. Elde edilen sıvı ürünlerin H/C oranları (1,52-1,68) arasında bulunmuş olup, yakıt olarak kullanılabilceği saptanmıştır
12. Sütun kromatografisi sonuçlarına incelendiğinde ise, katalizör kullanılması n-pentan çözünenlerinin (maltenler) artmasına, asfaltenlerin azalmasına (ağır C'lu bileşikler) neden olduğu görülmüştür.
13. En yüksek aromatik içerik USY ile, en yüksek alifatik içerik ise H-Y tipi zeolit ile elde edilmiştir. Genelde katalizör kullanılması polar bileşenleri azaltmıştır.
14. Genel olarak FT-IR spektrumları incelendiğinde, birbirlerine benzer olduğu ve literatür ile karşılaştırıldığında tipik biyoyakıt spektrumlarıyla uygunluğu görülmüştür.
15. <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde; aromatiklik ZSM-5 ve USY zeolitleri kullanıldığında artmış, H-Y katalizörü kullanıldığında ise azalmıştır. Alifatiklik ise H-Y zeoliti kullanıldığında artmış, özellikle USY zeoliti kullanıldığında azalmıştır.
16. Elde edilen tüm GC kromatogramları, dizel kromatogramı ile karşılaştırıldığında aralarında benzerlik olduğu görülmüştür.
17. Katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün alifatik alt fraksiyonunun hidrokarbon dağılımı C<sub>12</sub>-C<sub>26</sub> arasında olup, C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> arasında alifatik bileşikler daha yoğun olarak gözlenmiştir.
18. Mısır sapının katalizörlü (ZSM-5 ve H-Y) pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin alifatik fraksiyonlarının kromatogramları incelendiğinde;

hidrokarbon dağılımları  $C_{11}$ - $C_{24}$  arasında olup,  $C_{12}$ - $C_{17}$  arasında yaygın bir hidrokarbon dağılımı görülmüştür.

19. USY kullanıldığında ise  $C_{11}$ - $C_{17}$  arasında gözlenen hidrokarbon dağılımının  $C_{12}$ - $C_{17}$  arasında yoğunlaştığı belirlenmiştir. Ancak USY katalizörünün yüksek parçalanma etkisinden dolayı açığa çıkan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin aromatikleşmesi sonucu benzen ve benzen türevlerinde belirgin bir artış olduğu bulunmuştur.
20. Mısır sapının azot ortamında ısıl bozunması 220–240 °C arasında başlamış ve 324,3 °C’de maksimum noktaya ulaşmış ve 350 °C civarlarında sona ermiştir. Bu sıcaklık aralığında görülen pik önce hemiselülozun sonra selülozun bozunmasından oluşmaktadır. Hemiselüloz ve selülozun bozunması 220 °C’de başlamakta ve 350 °C’de son bulmaktadır. Lignin bozunması ise 200–700 °C aralığında meydana gelmektedir. Selüloz ve hemiselüloz uçucu bileşiklerin, lignin ise charın oluşumunu arttırmaktadır.
21. Mısır sapının hava ortamında ısıl bozunması (yanma) 215 °C’de başlamış; 279,4 °C ve 425,7 °C’de iki tane maksimum nokta vermiştir. İlk pik hemiselüloz ve selülozun bozunmasını; ikinci pik ise ligninin bozunmasını göstermektedir. DTG eğrilerinde ligninin bozunmasını gösteren pik, hava ortamında azotlu ortama göre daha belirgindir.
22. Termogravimetrik analizden elde edilen sıcaklığa göre yüzde kütle kaybı değerleri ile Coats Redfern yöntemi kullanılarak, 1.dereceden reaksiyon için  $E_a$ ,  $k_0$ ,  $R^2$  gibi parametreler hesaplanmış, literatürde hesaplanan değerlere yakın değerler bulunmuştur.
23. Hava ortamında gerçekleşen ısıl bozunma, azotlu ortama göre yaklaşık 4 kat daha hızlı olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak yapılan çalışmada, mısır sapının katalizörsüz ve katalizörlü yüksek ısıtma hızında pirolizinde, sıvı ürün veriminin artırılması için etkili parametreler laboratuvar ölçeğinde incelenmiş ve en uygun koşullar saptanarak, sıvı ürünlerin detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Hammaddenin ısıl bozunması hem azotlu hem de havalı ortamda gerçekleştirilerek, bu ortamlarda kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] *İEA (International Energy Agency) World Energy Outlook*, 16–18, (2004)
- [2] Görez, T ve Alkan, A., “Türkiye’nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ve Hidroelektrik Enerji Potansiyeli,” *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 18-20 Ocak, İzmir, (2001)
- [3] *Türkiye’de 21. Yüzyıla Girerken Enerji Durumu ve Gelişme Olanaklarının Değerlendirilmesi*, Tüsiad Raporu, (1999).
- [4] *Türkiyede Tarımsal Atıkların Değerlendirilmesi Rehberi*, Adana, (2005)
- [5] *Energy Information Administration International Energy Annual*, (2004).
- [6] Eğilmez, A., “Dünya Enerji Politikaları Ve Türkiye’nin Konumu”
- [7] Dumanli, A.G., Gülyurtlu, İ ve Yürüm, Y., “Fuel supply chain analysis of Turkey,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, (2006).
- [8] Altın, V., *Yeni Ufuklara Enerji*, Bilim ve Teknik, Ocak, (2002)
- [9] [www.icci.com.tr](http://www.icci.com.tr)
- [10] Selici, T., Utlü, Z ve İlten, N., “Enerji Kullanımının Çevresel Etkileri Ve Sürdürülebilir Gelişme Açısından Değerlendirilmesi,” *YEKSEM 2001, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, 18-20 Ocak, İzmir, (2001)
- [11] Kaygusuz, K., SARI, A., “Renewable energy potential and utilization in Turkey,” *Energy Conversion and Management*, **44**, 459–478, (2003).
- [12] Yaman. S., “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks,” *Energy Convers. Manage.*, **45**, 651-671, (2004).
- [13] [www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/biyokutle/Dunyada.html](http://www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/biyokutle/Dunyada.html)
- [14] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresource Tech.*, **83**, 37–46 (2001).
- [15] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,” *Bioresouce Tech.*, **83**, 37-46 (2002).
- [16] Dinesh, M., Charles, U., Pittman, Jr ve Philip, H., “Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil,” *A Critical Review, Steele Energy Fuels*, **20**, 848 – 889 (2006).
- [17] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 2): Conversion Technologies,” *Bioresource Tech.*, **83**, 47-54, (2002).

- [18] Yaman. S., "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks," *Energy Convers. Manage.*, **45**, 651–671, (2004).
- [19] Bridgwater, A.V., "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass," *Chemical Engineering Journal*, **9**, 87–102, (2003).
- [20] Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D., "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Org. Geochem.*, **30**,1479–1493, (1999).
- [21] Williams P.T. ve Chishtı, H.M., "Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**, 217-234 (2000).
- [22] Lin L., Hongxun Z., "Production and Characterization of Pyrolysis Oil from Herbaceous Biomass (*Achnatherum Splendens*)," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **27**, 4 319–326, (2005).
- [23] Probst, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic fuels, Mc Graw-Hill Book Company*, New York, 490 ,(1982).
- [25] Chen, G., Andries, J. ve Luo, Z., "Biomass pyrolysis/gasification for product gas production *the overall investigation of parametric effects*," *Energy Conv. Manag.*, **44**, 1875-1884, (2003).
- [25] Roriquoz, R., Magne, P. ve Deglise, X., "Sugarcane Bagasse as a Feedstock for an industrial Fast Pyrolysis Process Under Development," *J.Anal. Appl. Pyrolysis.*, **12**, 301-318, 1987.
- [26] Probst, R.F. ve Hicks, R.E., "Synthetic Fuels," *Mc Graw Hill*, 96-100, 381-400 (1983).
- [27] Ekinci, E. ve Okutan, H. "*Piroliz*"- *Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür*, KURAL, O.(Editör) , İstanbul, 638-642 (1991).
- [28] 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).
- [29] Lanzetta, M., Di Blasi, C., "Pyrolysis Kinetics of Wheat and Corn Straw," *J.Anal. Appl. Pyrolysis.*, **44**, 181–192, (1998).



- [30] Scott, D.S., Piskorz, J. ve Radlem, D.A.G., *Pyrolysis of Agricultural and forest wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals From Biomass*, R.M. Rowel T.P. Schultz and R. Narayan (EDS.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 422-436 (1992).
- [31] Jun, W., Mingxub, Z., Mingqiang, C., Fanfei, M., Suping, Z., Zhengwei, R., Yongjie, Y., “Catalytic Effects of Six İnorganic Compounds on Pyrolysis of Three Kinds of Biomass,” *Thermochimica Acta.*, **444**, 110–114, (2006).
- [32] Pütün, AE., Gerçel, H.F., Koçkar, Ö.M., Ege, Ö., Snape, C.E. ve Pütün, E., “Oil Production from an Arid-land plant: Fixed bed Pyrolysis and Hydrolysis of *Euphorbia rigida*,” *Fuel*, **75**, 1307-1312, (1996).
- [33] Tsai, W.T., Lee, M. K., Chang, Y. M., “Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor,” *J. Anal Appl. Pyrolysis.*, **76**, 230–237, (2006).
- [34] Açma, H. H., Yaman, S., Küçükbaşrak, S., “Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed ,” *Renewable Energy*, **31**, 803-810, (2006).
- [35] Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Stöcker, M., “Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for production of bio-fuels and chemicals,” *Fuel*, (2006).
- [36] <http://www.tkb.gov.tr>
- [37] <http://www.die.gov.tr>
- [38] <http://www.usda.gov.us>
- [39] Haag, W.D., Rodewald, P.G, ve Weisz, P.B., “Catalytic production of aromatics and olefins from plant materials, Symp. on Alternative Feedstocks for petrochemicals,” *ACS-Div. Petroleum Chem.*, S. Francisco, 650-656 (1980).
- [40] Bridgewater, A.V. ve Bridge, S.A., “A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation,” A.V. Bridgewater and G.Grassi (Eds), *Elsevier Applied Science*, London and New York, 11-92 (1991).

- [41] Soltes. E.J., "Pyrolysis oils from biomass producing analyzing and upgrading," J.E. Soltes, T.A. Milne (Ed), In ACS Symposium Series 376, Washington D.C., p.356, (1988).
- [42] Renaud, M., Grand Maison, J.L., ROY, C.H. ve Kaliguine, S., "Conversion of Vacum Pyrolytic Oils from Populus Deltoides Over HZSM-5 production, analysis and upgrading of oil from biomass," K.S. Vorres (Edi.), *Ame. Chem. Soc.-Div. of fuel Chem.*, Washington, D.C., **32**, 276-286, (1987).
- [43] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532 (1993).
- [44] Kharaiasha, Y.H., Hamdan, M.A. ve Qalajwch, H.S., "Direct combustion of olive cake using fluized bed combustor," *Energy sources*, **21**, 319-327 (1999).
- [45] Balcı, M., *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*, M.E.T.U Press Yayınları (1. Baskı), Ankara, 452 (2000).
- [46] 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.), **2**, Academic Press, New York, 210-262 (1978).
- [47] Çıtıroğlu, M., Madralı, Ő., Pütün, A.E. ve Ekinci, E., *Çeşitli Türk bitümlü Şist ve linyitlerinin hidropirolizi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, **3**, 387-402 (1990).
- [48] Yıldız, A., Genç, Ö. ve BektaŐ, S., *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506 (1997).
- [49] Mansaray, K.G. ve Ghaly, A.E., *Thermal degradation of rice husk in nitrogen atmosphere*, *Bioresource Technology*, **65**, 13-20 (1998).
- [50] Williams, P.T. ve Besler, S., *The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor*, *Fuel*, **73**, 151-159 (1992).
- [51] 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).

- [52] Yang, C., Lu, X., Lin, W. ve Yang, X., Yao, J., "TG-FTIR study on corn straw pyrolysis-influence of minerals," *Chem. Res. Chinese.*, **22(4)**, U.524-532, (2006)
- [53] 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).
- [54] 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).
- [55] 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).
- [56] 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).
- [57] TS, *Odun-holoselüloz tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 4431 (1985).
- [58] TS., *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, , 1. Baskı, TS 769 (1981).
- [59] Li, S., Xu,S., Liu, 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).
- [60] 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).