

**FARKLI BİYOKÜTLELERİN PİROLİZİ VE
ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

Ülker MUTLU
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kasım-2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1110F166**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ülker MUTLU'nun "Farklı Biyokütelerin Pirolizi ve Ürünlerin Karakterizasyonu" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 12.10.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL
Üye	: Prof. Dr.Ersan PÜTÜN
Üye	: Doç. Dr. Başak Burcu UZUN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksel Lisans Tezi

FARKLI BİYOKÜTLELERİN PİROLİZİ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Ülker MUTLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Esin APAYDIN VAROL
2012, 103 sayfa

Biyokütle olarak fıstık çamı kozalağı, pirina ve ayçiçeği tarla atığının seçildiği çalışmada, biyokütle bileşenlerinin piroliz işlemine etkileri araştırılmıştır. Öncelikle biyokütlelerin ve bileşenlerinin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) ısıl bozunma davranışları termogravimetrik analiz ile incelenmiş, birinci dereceden tepkime varsayımı yapılarak kinetik ifadeleri türetilmiştir. Piroliz sırasında oluşan uçucular TGA-FTIR ile belirlenmiştir. Ayrıca, sabit yataklı reaktörde 550 °C piroliz sıcaklığında yavaş piroliz uygulanmış, elde edilen ürün verimleri hesaplanmıştır. Buna göre en yüksek sıvı ürün verimine % 32,36 ile hammadde olarak pirina kullanıldığında ulaşılmıştır. Sıvı ürünler elementel analiz, sütun kromatografisi, GC-MS, FT-IR, TGA-FTIR yöntemleri ile karakterize edilmişlerdir. Hemiselüloz ve selüloz sıvı ürünlerinin furan, olefinik ve alifatikler; lignin sıvı ürününün ise fenolik bileşikler ile naftalen, antrasen, fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonları içerdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle pirolizi, Hemiselüloz, Selüloz, Lignin, TGA-FTIR, Piroliz Kinetiği, Karakterizasyon



ABSTRACT

Master of Science Thesis

PYROLYSIS OF DIFFERENT BIOMASS SAMPLES AND CHARACTERISATION OF THE PRODUCTS

Ülker MUTLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Esin APAYDIN VAROL
2012, 103 pages

Pinecone, olive oil residue and sunflower farm waste was selected as biomass samples in this study to investigate the effect of biomass constituents on the pyrolysis. Thermal decomposition behaviour of biomass and its components (hemicellulose, cellulose and lignin) were examined by thermogravimetric analysis and kinetic expressions were derived assuming a first order reaction. The volatiles formed during pyrolysis were determined by TGA-FTIR. In addition, slow pyrolysis was applied using a fixed bed reactor at 550 °C and product yields were calculated. The highest bio-oil yield of 32,36 % was obtained when olive oil residue was used as a raw material. Bio-oils were characterized by elemental analysis, column chromatography, GC-MS, FT-IR and TGA-FTIR. It was determined that bio-oils obtained from hemicellulose and cellulose composed of mainly furan, olefinic and aliphatics; bio-oil from lignin is composed of phenolic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons such as naphthalene, anthracene, phenanthrene.

Keywords: Biomass pyrolysis, Hemicellulose, Cellulose, Lignin, TGA-FTIR, Pyrolysis kinetics, Characterisation



TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve yüksek lisans eğitimim süresince yardımlarını ve zamanını benden esirgemeyen, çalışmalarım boyunca bilimsel katkılarıyla beni yönlendiren değerli tez danışmanım ve hocam Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yardımını gördüğüm Araş Gör. Murat KILIÇ'a ve destekleri ile yanımda olan Araş. Gör. Gamzenur ÖZSİN'e,

Tezimin deneysel aşamasında kinetik ifadelerin türetilmesinde yardımlarını esirgemeyen Çisem KIRBIYIK, Murat AKDOĞAN ve Görkem DEĞİRMEN'e,

Tez çalışmalarım boyunca benden manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan canım arkadaşım Semra RÜSTEMOĞLU'na,

Ve yaşamım boyunca aldığım her kararında bana en büyük desteği veren, bana güvenen, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime içtenlikle teşekkür ederim.

Ülker MUTLU

Kasım 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE	3
2.1. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri	4
2.1.1. Selüloz.....	4
2.1.2. Hemiselüloz	5
2.1.3. Lignin	6
2.1.4. Ekstraktifler	7
2.1.5. İnorganik bileşenler.....	7
2.2. Biyokütle Kaynakları.....	7
2.2.1. Bitkisel kaynaklar.....	7
2.2.2. Hayvansal artıklar.....	8
2.2.3. Şehir ve endüstri atıkları	8
2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisi	9
2.4. Kullanılan Biyoküteller ve Biyokütle Kaynakları Hakkında Genel Bilgi.....	9
2.4.1. Fıstık çamı kozalağı.....	10
2.4.2. Pirina	11
2.4.3. Ayçiçeği tarla atığı	12

3. PİROLİZ	14
3.1. Biyokütlenin Pirolizi.....	15
3.1.1. Selülozun pirolizi.....	15
3.1.2. Hemiseslülozun pirolizi	16
3.1.3. Ligninin pirolizi.....	16
3.2. Biyokütlenin Pirolizine Etki Eden Faktörler.....	17
3.3. Biyokütle Piroliz Yöntemleri	19
4. PİROLİZ KİNETİĞİ	20
4.1. Çok Basamaklı Kinetik Modelleri	21
4.2. İzo-Dönüşüm Modelleri	22
4.2.1. Friedman yöntemi.....	22
4.2.2. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi	23
4.2.2. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi	24
4.3. İzo-Dönüşüm Olmayan Modeller	24
5. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR	26
6. DENEYSEL YÖNTEMLER	30
6.1. Hammadde ve Bileşenlerine Uygulanan Analizler.....	30
6.2. Hammadde ve Bileşenlerinin Pirolizi.....	31
6.3. Karakterizasyon	32
6.3.1. Piroliz sıvı ürünleri karakterizasyonu	32
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	34
7.1. Hammadde ve Bileşenlerinin Özellikleri	34
7.1.1. Hammadde ve bileşenlerinin FT-IR spektrumları	35
7.1.2. Hammadde ve bileşenlerinin termogravimetrik analizi.....	38
7.1.3. Hammadde ve bileşenlerinin TGA- FTIR analizi	43
7.2. Kinetik İfadelerin Türetilmesi.....	52

7.3. Sabit Yataklı Reaktörde Piroliz Sonuçları.....	53
7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi	54
7.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analizi.....	54
7.4.2. Sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları	55
7.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması.....	64
7.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları	65
7.4.5. Piroliz sıvı ürünlerinin TGA-FTIR analizi	74
7.4.6. Piroliz sıvı ürünleri ve alt fraksiyonları GC-MS kromatogramları	83
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	93
9. KAYNAKLAR	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Fotosentez döngüsü	3
2.2.	Selülozun kimyasal yapısı.....	5
2.3.	Hemiselülozun kimyasal yapısı	5
2.4.	Ligninin kimyasal yapısı	6
2.5.	Fıstık çamı kozalağı.....	10
2.6.	Ham zeytin ve pirina.....	12
2.7.	Ayçiçeği bitkisi	13
3.1..	Selülozun bozunma mekanizması.....	15
6.1.	Sabit yataklı piroliz deney düzeneği.....	32
7.1.	Hammadde bileşenlerinin FT-IR spektrumları	36
7.2	Hammaddelerin FT-IR spektrumları	37
7.3.	Ksiloz ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği	39
7.4.	Selüloz ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği.....	39
7.5	Lignin ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği.....	40
7.6	Fıstık çamı kozalağı ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği	41
7.7	Pirina ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği	41
7.8	Ayçiçeği tarla atığı ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği.....	42
7.9	Hammadde bileşenleri TGA-FTIR spektrumları: a) Ksiloz, b) Selüloz, c) Lignin	44
7.10.	Hammadde TGA-FTIR spektrumları: a) Fıstık çamı kozalağı, b) Pirina, c) Ayçiçeği tarla atığı.....	45
7.11	Ksilozun ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	46
7.12	Selülozun ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler.....	47
7.13	Ligninin ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler.....	48
7.14.	Fıstık çamı kozalağı ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler ...	49
7.15.	Pirinanın ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler.....	50
7.16.	Ayçiçeği tarla atığının ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	51



7.17.	Ksiloz sıvı ürünü GC-MS kromatogramı	56
7.18.	Selüloz sıvı ürünü GC-MS kromatogramı.....	56
7.19.	Lignin sıvı ürünü GC-MS kromatogramı	56
7.20.	Fıstık çamı kozalağı sıvı ürünü GC-MS kromatogramı	61
7.21.	Pirina sıvı ürünü GC-MS kromatogramı	61
7.22.	Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürünü GC-MS kromatogramı	61
7.23.	Sütun kromatografisi sonuçları	64
7.24.	Hammadde bileşenleri sıvı ürün FT-IR spektrumları.....	66
7.25.	Fıstık çamı kozalağı ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları	68
7.26.	Pirina ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları.....	70
7.27.	Ayçiçeği tarla atığı ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları.....	72
7.28.	Hammadde bileşenleri sıvı ürünleri TGA-FTIR spektrumları: a) Ksiloz, b) Selüloz, c) Lignin	75
7.29.	Hammadde sıvı ürünleri TGA-FTIR spektrumları: a) Fıstık çamı kozalağı, b) Pirina, c) Ayçiçeği tarla atığı	76
7.30.	Ksiloz sıvı ürünü ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	77
7.31.	Selüloz sıvı ürünü ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler.....	78
7.32.	Lignin sıvı ürünü ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	79
7.33.	Fıstık çamı kozalağı sıvı ürünü ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	80
7.34.	Pirina sıvı ürünü ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	81
7.35.	Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürünü ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler	82
7.36.	Fıstık çamı kozalağı sıvı ürünü alt fraksiyonları GC-MS kromatogramları: a) alifatik, b) aromatik, c) polar	84
7.37.	Pirina sıvı ürünü alt fraksiyonları GC-MS kromatogramları: a) alifatik, b) aromatik, c) polar	85
7.38.	Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürünü alt fraksiyonları GC-MS kromatogramları: a) alifatik, b) aromatik, c) polar	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

6.1. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler.....	30
6.2. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.....	31
6.3. Hammadde ve bileşenlerinin sıvı ürünlerine uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler.....	33
7.1. Biyokütle bileşenlerinin ön analiz sonuçları, ağırlıkça (%).....	35
7.2. Biyokütellerin ön analiz sonuçları, ağırlıkça (%).....	35
7.3. Hammadde bileşenlerinin FT-IR sonuçları.....	37
7.4. Hammaddelerin FT-IR sonuçları.....	38
7.5. Hammadde ve bileşenlerinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	42
7.6. Piroliz kinetik sabitleri.....	53
7.7. Piroliz ürün verimleri.....	54
7.8. Farklı biyokütellerden ve bileşenlerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri.....	55
7.9. Biyokütle bileşenleri sıvı ürün GC-MS sonuçları.....	57
7.10. Biyokütle sıvı ürünleri GC-MS sonuçları.....	62
7.11. Hammadde bileşenleri sıvı ürün FT-IR sonuçları.....	67
7.12. Fıstık çamı kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FTI-IR sonuçları.....	69
7.13. Pirina sıvı ürün ve alt fraksiyonları FTI-IR sonuçları.....	71
7.14. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FTI-IR sonuçları.....	73
7.15. Alifatik alt fraksiyon GC-MS sonuçları.....	87
7.16. Aromatik alt fraksiyon GC-MS sonuçları.....	89
7.17. Polar alt fraksiyon GC-MS sonuçları.....	91

1.GİRİŞ

Günümüzde biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir [1].

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde biyokütle enerji üretiminde önemli bir yere sahiptir ve Dünya enerji tüketiminin yaklaşık %15'ini karşılamaktadır. Biyokütle elektrik enerjisi ve ısı enerjisi elde etmek için kullanılabilceği gibi, taşıtlar için yeni bir yakıt kaynağı olarak da kullanılabilir [2].

Biyokütle çeşitli dönüşüm süreçleri uygulandığında değerli ürünlere dönüştürülebilir. Piroлиз katı, sıvı, gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edilen ısıl dönüşüm yöntemidir. Piroлиз sonrasında elde edilen katı ürün yakıt olarak, doğrudan briket olarak ya da aktif karbon hazırlamak için hammadde olarak kullanılabilir [3]. Elde edilen sıvı ürün yüksek organik içeriği ile doğrudan yakıt olarak kullanabileceği gibi iyileştirmeler sonrasında dizele eşdeğer ürünler de alınabilir. Ayrıca, sıvı ürün içerdiği kimyasallar nedeniyle iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır. Yüksek kalorifik değere sahip sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olması, düşük azot ve kükürt bileşenleri içermesi nedeniyle piroliz işlemlerinde çoğunlukla hedeflenen üründür. Üçüncü ürün olan gaz ürün yüksek kalorifik değere sahiptir ve bu özelliğinden dolayı yakıt olarak kullanılabilir [3].

Biyokütlenin yaklaşık % 90'ı selüloz, hemiselüloz ve lignin ana organik bileşenlerinden, %10'u da düşük molekül ağırlıklı inorganik ve organik ekstraktiflerden oluşmaktadır. Biyokütlenin piroliz özellikleri genellikle bu üç ana bileşen temelinde incelenmektedir. Yapılan çalışmalar ana bileşenlerin pirolizinin farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğini ve piroliz sonucunda farklı ürünlerin oluştuğunu göstermektedir [4].

Bu çalışmada biyokütle bileşenlerinin piroliz sırasında etkileşimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda üç farklı biyokütle (fıstık çamı kozalağı, pirina, ayçiçeği tarla atığı) ve biyokütle ana bileşenleri olan selüloz,

hemiselüloz (ksiloz) ve lignin piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Termogravimetrik analiz yöntemiyle gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında biyokütelerin ve biyokütle bileşenlerinin ısı davranışları incelenmiş ve piroliz reaksiyonlarına ait kinetik ifadeleri türetilmiştir. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen yavaş piroliz işlemi sonrasında ise elde edilen sıvı ürünlere farklı karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır ve ürünlerin özellikleri belirlenmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, biyolojik olarak üretilen bütün maddeleri tarif etmek için kullanılan bir terimdir. Yüz yıldan daha kısa bir zamanda kendini yenileyebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm maddeler “biyokütle” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır [5].



Şekil 2.1. Fotosentez döngüsü [6]

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddelerden üretilen enerji “Biyokütle Enerjisi” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle enerjisi ormanlardaki ağaçlar, tarımsal ve endüstriyel atıklar, insan veya hayvan atıkları gibi bitkisel ve hayvansal maddelerden elde edilmektedir [7].

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğalgaz gibi tükenmekte olan enerji kaynakları kısıtlı olduğu, ayrıca fosil yakıtlar çevre kirliliği oluşturduğu için biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmekte giderek önem kazanmaktadır [8].

2.1. Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

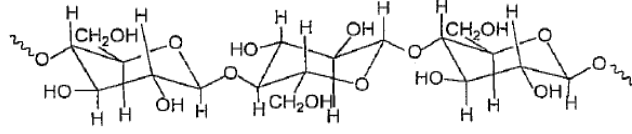
Biyokütlenin kimyasal bileşimi geleneksel olarak kullanılan katı fosil yakıtlardan oldukça farklıdır [9]. Biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin ana organik bileşenlerinden oluşan kompleks bir heterojen karışım olarak kabul edilebilir [10]. Bu organik bileşikler biyokütlenin yaklaşık %90-95'ini oluşturmaktadır. Biyokütle ağırlıkça %5-10 gibi daha az oranlardaki düşük molekül ağırlıklı inorganik ve organik ekstraktifler de içermektedir [11].

2.1.1. Selüloz

Selüloz, uzun zincirli doğal polimerlerden oluşan doymuş bir lineer polisakkarittir, $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenir (Şekil.2.2). Bu karbonhidrat pürüssüz yüzeyle lifli yapıya sahiptir ve genelde mumsu bir dış yüzeyle korunmaktadır [11]. Selülozun yapısında düz zincir oluşturan β bağları, selüloz zincirini oluşturan yüksek derecedeki hidrojen bağları nedeniyle kimyasal tepkimelere karşı oldukça dirençlidir. Zincirin yapısındaki bu hidrojen bağları, glikosidik bağda meydana gelen hidrolitik kırılmalar sonucu oluşan moleküllerin bükülmesine engel olarak, polimerin daha sert olmasını sağlamaktadır [12, 13].

Biyokütle içerisinde selülozun iki farklı kristalin polimorfu bulunmaktadır. Bunlardan I_α formu triklinik ve yarı kararlıdır, genellikle kısa bitkilerde daha baskındır. I_β formu ise monoklinik ve kararlıdır, genellikle uzun bitkilerde baskındır. Biyokütlerdeki selüloz içeriği oldukça değişkendir. Otsu ve tarımsal kaynaklı biyokütlerde selüloz içeriği yüksek iken odunda ve hayvansal atıklarda düşüktür [10]. Genel olarak odunlarda ağırlıkça % 40-50 civarında selüloz bulunur [14].

Selülozun ısı bozunması; dehidratasyon, hidroliz, oksidasyon, dekarboksilasyon ve transglikolizasyon reaksiyonları sonucu olur. Selülozun ısı bozundurulması su, oksijen ve asitlerin varlığında hızlandırılabilir. Sıcaklığın artması selülozun polimerizasyon derecesinde önemli ölçüde azalmaya neden olurken, serbest radikaller, karbonil, karboksil ve hidroperoksit grupları oluşmasını sağlar. Isıtma devam ettikçe ısı bozunma hızı da artar [15].

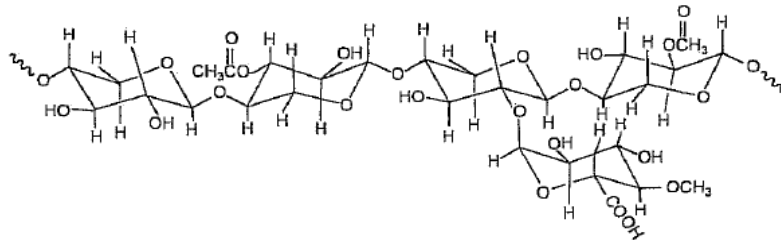


Şekil 2.2. Selülozun kimyasal yapısı [16]

2.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n, ksiloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilan gibi değişik polimerleşmiş monosakkaritlerin bir kompleks karışımıdır (Şekil2.3). Rastgele ve amorf bir yapıya sahiptir ve selüloz fiberlerin yüzeyine sıkı ancak kovalent olmayan bağlarla bağlanır. Hemiselülozun yapısını çok değişik monomerik şekerler oluşturmaktadır. Polimerik yapısı, selüloza göre oldukça açık (amorf) ve düzensiz (dallanma) olmasından dolayı reaksiyonlara karşı daha duyarlıdır. Değişik konsantrasyondaki alkalin ve asidik çözeltilerde daha kolay reaksiyon vererek çözünebilir. Hemiselüloz odunsu ve otsu bitkisel materyalde miktar ve tür olarak farklı oranlarda bulunmaktadır. Genellikle kuru odun % 25-35, yumuşak odun % 28 ve sert odun % 35 oranında hemiselüloz içermektedir [11].

Hemiselülozun yapısındaki karbonhidratlar glikosidik bağlardan kolayca kopabilir. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle, selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir [17].



Şekil 2.3. Hemiselülozun kimyasal yapısı [16]

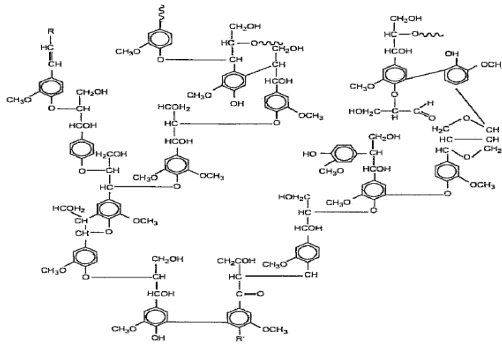
2.1.3. Lignin

Lignin büyük ve çok dallı yapıya sahip poliaromatik polimerdir. Bu aromatik biyopolimerin hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak özetlenebilir [11]. Lignin bitkisel yapılarda yaklaşık %25-35 oranında bulunmakta, hücre duvarlarına sağlamlık vermekte; etkiye, sıkışmaya ve büzölmeye karşı çok iyi direnç sağlayan karma bir yapı oluşturup odun hücreleri arasında bir yüzey görevi görmektedir [18-19].

Lignin bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Ligninin sabit bir bileşimi yoktur ve çeşitli yapı taşlarından oluşmaktadır. Temel yapı taşı fenil propan bileşikleridir [18].

Elementel analize göre ligninin kapalı formülü $(C_{10}H_{11}O_2)_n$ olarak verilmektedir [20].

Ligninin bozunması ile ortaya çıkan lignin piroliz ürünlerine kütle spektrometresi kullanılarak karar verilmektedir. Yapılan çalışmalar, ligninin 200°C'den başlayarak 700°C'a kadar bozunduğunu göstermektedir [19]. 150°C ile 300°C arasında, α ve β aril-alkil-eter bağlarının parçalanması gerçekleşir. 300°C civarında alifatik zincir aromatik halkadan ayrılmaya bağlar ve ligninin yapısında bulunan karbon-karbon bağı 370-400°C parçalanır. Ligninin bozunma reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve pik 225-450°C arasında görülür [19].



Şekil 2.4. Ligninin kimyasal yapısı [16]

2.1.4. Ekstraktifler

Ekstraktifler, biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya toluen, hegzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden özütlenirler. Yağlar, alkaloidler, protein, fenolik bileşikler, pektin, terpenler, nişasta gibi organik bileşikler biyokütleden özütlenen yapılara örnek verilebilir [9].

2.1.5. İnorganik bileşenler

Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik kısım ise Na, K gibi alkali metallere, Mg, Ca gibi toprak alkaliler ve S, Cl, N, P, Si, Al içeren diğer bileşenler ile ağır metallere (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşmaktadır. Yanma olayı gerçekleştiğinden sonra, inorganik kısımdan geriye kalanlara kül adı verilir [22].

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle enerjisini oluşturan kaynaklar klasik ve modern olarak iki sınıfa ayrılabilir. Ağaç kesiminden elde edilen odun ve hayvan atıklarından oluşan tezeğin basit şekilde yakılması klasik biyokütle enerjisi olarak tanımlanırken, enerji bitkileri, enerji ormanları ve ağaç endüstrisi atıklarından elde edilen biyo dizel, etanol gibi çeşitli yakıtlar, modern biyokütle enerjisinin kaynağı olarak tanımlanır [23].

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırılabilir.

2.2.1. Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünleri, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanları, bazı su otları, algler ve enerji (C₄) bitkileri sayılabilir. Enerji bitkileri olan tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler diğer bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanırlar ve kuraklığa karşı daha

dayanıklılırlar. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (findık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çiğiti ve mısır sapı) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısıl değeri 15,91-18,0 MJ/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli kömüre eş değerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir [24].

2.2.2. Hayvansal artıklar

Hayvansal atıklar toplam biyokütle enerji potansiyelinin oldukça küçük bir bölümünü oluşturur. Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması ile elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Ancak bu yöntem hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvansal atıkların enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem, atıktan biyogaz üretimidir. Hayvansal atıkların ortalama ısıl değeri kuru temelde 17.5 MJ/kg’dır. Nem içeriği ise %60-85 arasındadır [25].

2.2.3. Şehir ve endüstri atıkları

Şehirselle katı atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinden oluşmaktadır. Şehirselle katı atıkların %80’i yanabilen bileşiklerden oluşmaktadır ve bu yanabilen bileşiklerin %82’si de kâğıt, çöp ve bahçe artıkları gibi biyolojik kökenlidir. Birçok şehir katı atığı toprak altında bozundurulurak gaz yakıtlar elde edilmektedir. Toprak altında toplanan bu atıkların doğal olarak uğradıkları anaerobik bozunma sonucunda metanca zengin gaz elde edilmektedir [25].

Kanalizasyon atıkları şehirselle atıkların önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Organik madde, azotlu bileşikler ve diğer iz elementlerini içeren kanalizasyon atıkları filtre edilerek suyu uzaklaştırıldıktan sonra biyokütle enerjisi kaynağı olarak kullanılabilir. Organik maddeler kanalizasyon atıklarının %50-70’ini oluşturur ve kuru temelde enerji içeriği yaklaşık 16,3 MJ/kg’dır [26-27].

Endüstriyel atıklar genellikle işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama işlemleri sırasında ortaya çıkan atıklardır. Endüstri atıkları seramik atıklarından kauçuk, metal, parça metaller, kâğıt, karton, plastik ve tekstil atıkları gibi geniş bir yelpazede olabilmektedir. En az %40 oranında organik madde içeren sanayi atıklarından yıllık 60 Mton organik katı atık elde edilmektedir [26].

2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisi

Dünya’da biyokütle 2006 yılında birincil enerji tüketiminde % 18 pay almıştır. Biyokütle enerjisinin çoğunu % 64 ile odun ve odun atıkları, % 24’ünü belediye katı atıkları, % 5’ini tarımsal atıklar ve % 5’ini ise deponi gazlar oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji tüketiminin yaklaşık üçte ikisini oluşturan biyokütle toplam enerji tüketiminde de % 12,9’luk bir paya sahiptir. 2006 yılı için ülkemizde de benzer bir tablo görülmektedir. Toplam enerji arzında yenilenebilir enerji %10,5’lik pay alırken, biyokütle enerjisi bu değer’in yarısını oluşturmaktadır [28].

Türkiye zengin tarımsal potansiyeli ile gelişmekte olan bir ülkedir ve bu potansiyelinden dolayı tarım alanlarından büyük miktarlarda tarımsal atık çıkmaktadır. Toplam tarımsal atık miktarı kuru bazda 40-53 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Tarımsal atıkların ortalama enerji eşdeğeri 17,5 MJ olduğu için yıllık enerji eşdeğeri 470 PJ ile 620 PJ arasında değişmektedir [29].

2.4. Kullanılan Biyoküteller ve Biyokütle Bileşenleri Hakkında Genel Bilgi

Bu çalışmada, üç farklı biyokütle kaynağı ve biyokütle ana bileşenleri seçilerek ısıl işlemler uygulanmıştır. Seçilen biyoküteller ormansal atık olan fıstık çamı kozalağı, endüstriyel atık olan pirina ve tarla atığı olan ayçiçeğidir. Seçilen biyokütle bileşenleri ise lignin (alkali), selüloz ve hemiselülozdur (ksiloz). Kullanılan her bir biyokütle ve biyokütle bileşeni hakkında bilgiler aşağıdaki bölümlerde verilmektedir.

2.4.1. Fıstık çamı kozalağı

Dünya kara alanlarının % 31'ini kaplayan ormanlar 4 milyar hektarın üzerindedir. Ülkemizin ormanlık alanı ise 21,4 milyon hektar olup yurdumuzun genel alanının % 27,2'sini oluşturmaktadır. Ormanlarımızda yetişen başlıca ağaç türlerimiz; kayın, meşe, kestane, kavak, huş, kızılğaç, ihlamur, dişbudak, akçağaç, karağaç, çınar, söğüt, ceviz ve sığla gibi yapraklı ağaçlar ile çam, köknar, ladin, sedir, ardıç, servi ve porsuk gibi iğne yapraklı ağaçlardır Bunlar içinde çamgiller (Pinaceae), açık tohumlu bitkilerdir. Bilinen birçok meyvenin aksine, bunların tohumları, meyvenin içinde saklı değil, kozalak pulları üzerindedir. İğne yapraklı olan bu ağaçların birçoğu, her mevsim yeşildir. Ülkemizde, tohumlarının yapısı ve bağlanma şekli farklı olan beş çam türü yetişmektedir. Bunlar; fıstık çamı (*Pinus pinea*), kızıl çam (*Pinus brutia*), Halep çamı (*Pinus halepensis*), kara çam (*Pinus nigra*) ve sarı çamdır (*Pinus sylvestris*) [30].

Fıstık çamı Türkiye'de Batı Anadolu'da İzmir Bergama'nın Kuzeybatısı'nda Kozak Çayı Çukurluğu'nda ve Muğla dolaylarında, Marmara Gemlik yöresinde, Karadeniz Bölgesi Trabzon Kalenema Deresi Düzköy Yöresi'nde, Akdeniz kıyılarında kumluklarda ve Antalya dolaylarında, Maraş'ın güneyinde yer yer saf ve kızılçamlarla karışık olarak yayılış yapmaktadır. Ülkemizde yaklaşık 66.000 hektar fıstıkçamı ormanı bulunmakta olup tamamına yakını devlete aittir. Bu sahaların çoğu yapılan ağaçlandırma çalışmaları ile elde edilmiş genç orman alanlarıdır. Bunun yanında İzmir Kozak yöresinde yaklaşık 5000 hektar özel mülkiyette fıstıkçamı sahası bulunmaktadır [31].



Şekil 2.5. Fıstık çamı kozalağı [30]

Fıstık çamı ağacı gençken kuvvetli büyür ve 20-25 m boyuna ulaşır. Düzgün bir gövdeye ve bu gövdeden dik olarak çıkan yatay duruluş dallara sahiptir. İğne yaprakları parlak açık yeşil renkli, 10-20 cm uzunlukta ve uç kısmı sivridir. Kozalakları kestane renginde, yumurtamsı veya yuvarlak 10-15 cm uzunluk, 6-10 cm genişlikte, çok kısa saplı ve genellikle reçinelidir. Tek veya iki tanesi karşılıklı dizilmiştir (Şekil 2.5). Tohumları sert, soluk kırmızı, uzunca ters yumurta biçiminde, oldukça büyüktür [30]. Bir ağaçtan yaklaşık 120 kg kozalak, bundan da 6-8 kg iç fıstık elde edilir [31].

2.4.2. Pirina

Zeytin (*Olea europaea*), zeytingiller (*Oleaceae*) familyasından meyvesi yenen Akdeniz iklimine özgü bir ağaçtır. Dünyada yaklaşık 10 milyon hektar alan üzerinde 900 milyonu aşkın zeytin ağacı olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye’de ise 798.000 hektar alan zeytin ağacı ile kaplıdır. Zeytincilikte İtalya ve İspanya başı çekmektedir. Yunanistan, Türkiye, Tunus, Portekiz, Suriye, Fas ve Cezayir diğer önemli zeytin üreticisi ülkelerdir. Türkiye; dünya zeytin ağacı varlığında 4’ncü, zeytinyağı üretiminde de 5’inci sıradadır. Ülkemizde zeytincilik ağırlıklı olarak Ege, Marmara, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yapılmaktadır [32]. Zeytinin sofralık ve yağlık olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. TÜİK’in 2011 yılına ait istatistiklerine göre Türkiye’de 155.427 tane zeytin ağacı bulunmaktadır. Bunlardan 1.200.000 ton yağlık zeytin ile 550.000 ton sofralık zeytin elde edilmektedir [33].

Zeytinyağı fabrikalarında zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan zeytin küspesi olan pirina, Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir (Şekil 2.6). Geleneksel hidrolik pres veya sürekli santrifüjleme işlemi uygulayan zeytinyağı fabrikalarından elde edilmesine bağlı olarak iki tip pirina mevcuttur. Bu iki tip pirina sırasıyla % 25-30 ve % 45-55 nem içermeleri ile birbirinden ayrılmaktadır [34].



Şekil 2.6.Ham zeytin ve prina [36]

Zeytinden elde edilecek pirina ve yağ miktarı her ne kadar yetiştirme tekniğine, zeytin çeşidine ve v.b. durumlara bağlı ise de, ortalama olarak 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ve 35-45 kg pirina elde edilebilmektedir. Modern sürekli sistemlerden elde edilen pirina klasik sistemlerden gelen pirinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiği için daha düşük ticari değer taşımaktadır. Yağlı pirinayı oluşturan temel bileşenlerin su, yağ ve katı maddeler (kabuk, meyve eti, çekirdek parçaları) olduğu, 100 kg zeytinden 40 kg'a kadar yağlı pirina elde edildiği bilinmektedir. Zeytinden yağ çıkarıldıktan sonra elde edilen pirinada kalan yağ daha sonra yeniden özütleme (hekzan ile) ile alınmakta ve elde edilen yağ pirina yağı, kalan pirina da yağsız pirina olarak adlandırılmaktadır. 100 kg pirinadan ortalama 60-70 kg yağsız kuru pirina elde edilmektedir ve yüksek ısı değerine (yaklaşık 4000 kcal/kg) sahip olduğu için yakacak olarak kullanılmaktadır [35].

Yaklaşık 1 milyon ton zeytin, zeytinyağı üretimine girmekte ve yaklaşık 450.000 ton pirina bu işlemten sonra elde edilmektedir. Türkiye'de pirina üretiminin zeytin üretimine bağlı olarak yıldan yıla değişmesine rağmen bu değerlerin ortalama 200-250 bin ton/yıl olduğu bilinmektedir [36].

2.4.3. Ayçiçeği tarla atığı

Yağ üretimi için en önemli endüstri bitkilerinden biri olan ayçiçeği, Campanulatae takımının Compositae familyasının Helianthus cinsinden

(*Helianthus annuus*) olup, anavatanı Peru ve Meksika olarak bilinmektedir. Ayçiçeği, nemli ve organik maddelerce zengin topraklarda yetişen, daha çok kurak ve yarı kurak iklimlerin bitkisidir. Işık isteği fazla olan bir bitki türüdür. Sap boyu 1–5 m, çapı ise 1-10 cm ve tabla çapları 10-60 cm arasında değişen ayçiçeği, kuvvetli olmayan kazık kök yapar ve lignoselülozik bir yapıya sahiptir (Şekil 2.7) [37].

Ayçiçeği dünyada ve ülkemizde en önemli yağ bitkilerinden biridir ve ülkemizde çoğunlukla yağlık olarak yetiştirilir. Dünya’da ayçiçeği üretimi son yıllarda 23 milyon ton civarında olup, Türkiye üretimde ve ekim alanlarında ilk on ülke arasında yer almaktadır. Ülkemizde yağlık ayçiçeği üretimi, genelde Trakya-Marmara Bölgesi’nde yoğunlaşmış iken, çerezlik üretimi ise, çoğunlukla İç ve Doğu Anadolu Bölgesi’nde, az miktarda diğer bölgelerde yapılmaktadır [38]. TÜİK’in 2011 yılına ait istatistiklerine göre ülkemizde yağlık ayçiçeği ekim alanları 641. 400 hektardır ve üretimi de 1. 320. 000 bin tondur [39].



Şekil 2.7. Ayçiçeği bitkisi [40]

Türkiye’deki ayçiçeği ekiliş alanlarının %73’ü Trakya-Marmara, %13’ü İç Anadolu, %1’i Karadeniz, %3’ü Ege ve %1’i Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerindedir [40].

Hasat sonrası kalan sapsarı ile tohum kabukları yakacak olarak değerlendirilmektedir. Sapsarıların yakılmasından sonra elde edilen külde yüksek oranda (%36-40) potasyum bulunmaktadır. Bu küller gübre olarak değerlendirilmektedir [38].

3. PİROLİZ

Piroliz havasız (oksijensiz veya inert) ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıklara ısıtılarak bozundurulması işlemi olarak tanımlanır. Isıtma veya kısmi yanma olan piroliz, biyokütleden ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır [41].

Piroliz işlemi üç ana basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamak uçucu madde çıkışının çok fazla olmadığı ve genellikle karbon oksitleri ve suyun açığa çıktığı basamaktır ve 100-300°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bozunmanın ikinci basamağında uçucu maddenin %75'i oluşur, üçüncü kademedeki ise katı ürün oluşumu ile birlikte, ikincil gazlar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle de hidrojen oluşur [42].

Piroliz işlemi boyunca parçalanma, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatikleşme, koklaşma gibi reaksiyonlar oluşmakta ve H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ gibi gaz ürünler, bazı organik bileşikler, sıvılar ve katı ürün açığa çıkmaktadır [43, 44]. Katı ürün (char) yüksek kalorifik değere sahip olduğundan yakıt olarak, doğrudan briket olarak ya da aktif karbon hazırlamak için besleme hammaddesi olarak kullanılabilir [45, 46]. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyo-yag, katran, piroliz yağı, piroliz sıvısı gibi isimlerle adlandırılır. Sıvı ürün elementel bileşim olarak biyokütleyle benzerlik gösterir. Isıl değeri 25-30 MJ/kg civarlarında olup, biyokütlenin ısıl değerinden yüksektir. Sıvı ürün (katran) koyu kahverengi, viskozitesi yüksek, oksijenli bileşikler içeren organik bir sıvıdır ve polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağ asitleri, karbonik bileşikler gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar içerir. Karmaşık yapının nedeni, biyokütlerdeki ligninin kontrolsüz bir şekilde bozunmasından kaynaklanan fenolik bileşiklerdir. Petrol türevi yakıtlarla karşılaştırıldığında, biyokütleden elde edilen piroliz sıvı ürünü düşük oranda kükürt içermesi ve vanadyum ve nikel içermemesi nedeniyle çevreyle dost bir yakıttır [47-48].

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimleri uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı-ani piroliz olmak üzere iki başlıkta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu yavaş

ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi maksimum düzeydedir. Yüksek miktarda sıvı ürün elde edilmek istendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır [45].

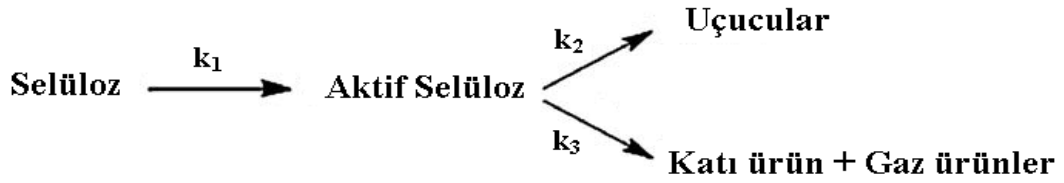
3.1. Biyokütlenin Pirolizi

Biyokütlenin temel bileşenleri; selüloz, hemiselüloz ve ligninin farklı kinetik reaksiyonları vardır. Hemiselüloz en reaktif, lignin ise en az reaktif bileşendir. Biyokütle pirolizinin tamamı bu bileşenlerin davranışı ile açıklanabilir. Reaksiyon hızları, ürünler ve biyokütle pirolizinin diğer ısıl davranışları bu ana bileşenlerinin davranışının birleşimidir [46].

3.1.1. Selüloz pirolizi

Selüloz doğada en bol bulunan organik bileşiktir ve biyoküttele içeriği %50 civarındadır. Ayrıca en iyi açıklanabilmiş biyokütle bileşendir.

Yapılan çalışmalarda reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak selülozun iki farklı mekanizmayla bozunduğu görülmüştür. Birinci tip bozunmada, Brodio-Shafizadeh modeli olarak adlandırılır (Şekil 3.1); ilk aşamada sabit olan selüloz formu yüksek sıcaklıkta daha reaktif selüloza dönüşür. Daha sonra selüloz iki paralel reaksiyonla ısıl olarak bozunabilir ve bu reaksiyonlar sonucunda uçucu maddeler oluşur. Aynı zamanda seri reaksiyonlar devam eder ve bunun sonucunda katı ürünle gaz ürünler elde edilir [45].



Şekil 3.1. Selülozun bozunma mekanizması [56]

Selüloz pirolizi sırasında artan sıcaklıkla birlikte farklı oluşumlar gözlenir. Polimerizasyon derecesini düşürecek dehidratasyon, serbest radikallerin oluşması, oksidasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon gibi bağ kırılmasına dayanan

reaksiyonlar gerçekleşir ve ürün olarak CO, CO₂, H₂O ve diğer karbonlu atıklar oluşur. Daha yüksek sıcaklıklarda (280-500 °C) selülozun bozunması farklı bir yol izler. Bu sıcaklık bölgesinde glikosidik bağların baskın gelmesiyle ilgili depolimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir ve selüloz katransı bir yapıya dönüşür. Bu katransı yapı levoglukosan, oligosakkaritler ve bazı glikoz bozunma ürünlerinden oluşur [45].

İkinci bozunma mekanizması ise 500 °C yüksek sıcaklıklarda flaş piroliz uygulamasıyla oluşur. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını içeren bir yol izleyerek selüloz daha düşük molekül ağırlıklı gazlara ve uçuculara dönüşür [40]. Selülozun ısıl bozunmasını düzenleyen temel faktörler selülozun polimerizasyon derecesi ve kristal yapısı olarak sıralanabilir[45].

3.1.2. Hemiselüloz pirolizi

Sert odunun en önemli bileşeni ksilan ve ksilozdur. Bu bileşen hemiselüloz pirolizinin modellenmesi için çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır [41]. Oğunda hemiselüloz 200-260 °C sıcaklık aralığında bozunan en reaktif ana bileşenlerdir. Pirolitik koşullar altında hemiselülozun bozunması iki adımda meydana gelir [41]. İlk aşamada polimer suda çözünen birimlere parçalanır, daha sonra monomerik kısımlara dönüşür ve ikinci aşamada bu kısımlar uçuculara dönüşür. Selülozla karşılaştırıldığında hemiselülozun pirolizinde daha fazla gaz ve daha az sıvı ürün elde edilir. Selülozdan farklı olarak hemiselülozun sıvı ürününde levoglukosan bulunmazken, daha fazla metanol ve asetik asit bulunur [46].

3.1.3. Lignin pirolizi

Biyokütlenin üçüncü büyük bileşeni olan lignin oldukça fazla bağı sahip amorf ve yüksek molekül ağırlıklı fenolik bir bileşiktir. Lignin biyokütle kaynağına ve ekstrakte edilme şekline göre farklılık gösterir. Ligninin yapısında bulunan kompleks hidrojen bağları sert yapısal örgü görevi alarak lignine ısıl bozunmaya karşı direnç kazandırır. Bu nedenle biyokütlenin en az reaktif bileşeni olan ligninin piroliz sırasında parçalanması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Ligninin ısı bozunma sıcaklık aralığı 280-500 °C'dir. Ancak daha düşük sıcaklıklarda bazı kimyasal ve/veya fiziksel değişiklikler (depolimerizasyon, metanolün bir kısmının yok olması) oluşabilir [41]. Lignin pirolizinden selüloza göre daha fazla katı ürün ve daha az sıvı ürün elde edilir. Soltes ve Elder (1981), yaptıkları çalışmada ligninin pirolizi sonucunda %51-66 katı ürün, %14-15 sıvı ürün, %13-28 pirolignoz asit ve %12 gaz ürünlerin (CO, CH₄ ve C₂H₆ içeren) olduğu ürün bileşimini saptamışlardır. Katran fenolik bileşiklerin karışımını içerirken; sulu fazın, metanol, asetik asit veaseton gibi bileşikler içerdiği görülmüştür [46].

3.2. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler

Piroliz reaksiyonunun mekanizma ve kinetiğini etkileyen değişik etkenler vardır. Bunlar piroliz koşulları, parçacık boyutu, alıkonma zamanı, piroliz ortamı, reaktör geometrisi, basınç ve katalizördür. Bunların yanı sıra biyokütlenin nem içeriği, organik-inorganik yapısı, gözenekliliği, kül miktarı, uçucu bileşen miktarı, ısı değeri, sabit karbon/uçucu madde oranı, selüloz/lignin oranı gibi özellikleri de piroliz kinetiğini ve ürün verimlerini etkilemektedir [47].

Pirolizi etkileyen en önemli faktörlerden biri uygulanan piroliz koşullarıdır. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı piroliz koşullarını oluşturur. Örneğin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde gaz ürün verimi yükselirken, düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda katı ürün verimi daha yüksek olur. Biyoküteller genellikle 150 °C'ye kadar dayanıklıdır, bu sıcaklığa kadar sadece dehidrasyon ile içeriğindeki nemi kaybeder. Selülozik kısımların bozunması 300 °C civarında başlar ve 350 °C'den sonraki sıcaklıklarda karbon içeriği yüksek olan katı ürün oluşmaya başlar. Sıcaklık 450 °C olduğunda sıvı ürün verimi yükselmeye başlar ve sıcaklık 700 °C'lere geldiğinde gazlaşma tepkimeleri sonucunda sıvı ve katı ürün verimleri azalırken gaz ürün verimi artar [48].

Parçacık boyutunun artması ile pirolizle oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu uzamaktadır. Başka bir ifade ile, kütle transferi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil

reaksiyonların oluşmasına neden olmaktadır. Bunlar, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma reaksiyonlarına girip, yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma reaksiyonlarına uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma reaksiyonları sıvı verimini azaltıp, gaz verimini arttırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanarak kütle transferi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür [49].

Alıkonma zamanı piroliz sırasında oluşan buharların piroliz ortamında tutulma süreleridir. Bu süre ne kadar kısaltılırsa, sıvı ürün verimi de o oranda fazla olmaktadır. Piroliz buharlarının ortamdaki hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, gaz ürün oluşmasına neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Aynı zamanda koklaşmayı da engelleyerek katı ve gaz ürün veriminin azalmasını ve sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır [8]. Uçucuların alıkonma süresi yükseldikçe, gaz ürün verimi artmaktadır. Bu artış birincil piroliz ürünlerinin parçalanma reaksiyonlarının oluşumu ile açıklanmaktadır. Uçucuların uzun alıkonma sürelerinde parçalanma reaksiyonları daha etkili olmaktadır [49].

Piroliz ortamı ürün dağılımını etkileyen bir diğer parametredir. Biyokütle pirolizi normal, sürükleyici gaz, hidrojen ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleşir. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde ısı parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Bu şekilde kütle iletim sınırlaması da ortadan kalkmış olur. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdaki hızlı uzaklaştırılmayan buharların yani ürünlerin çok düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşümü şeklinde olmaktadır [51].

Basınç, uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçlarda ise katran ve hafif yağların verimlerinin daha fazla olmasına neden olmaktadır [49].

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmekte, fakat bu katalizörlerin ortamdaki

uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemektedir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmektedir [52].

3.2. Biyokütle Piroliz Yöntemleri

Piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere ikiye ayrılabilir. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır.

Genellikle kullanım amacı odun kömürü elde etmek olan yavaş piroliz uzun yıllardır bilinen bir yöntemdir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık olarak 500°C'ye ısıtılır ve buhar alıkonma zamanı 5 ile 30 dakika arasında değişmektedir. Isıtma ile birlikte oluşan uçucular hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaşmaz, böylece buhar fazındaki bileşenler tamamen odun kömürü olana kadar veya ortamda oluşacak herhangi bir sıvı ürün kalmayınca kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler [8, 53-54].

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda, çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen bir teknolojidir. Hızlı piroliz, akışkan yataklı reaktörlerde, yüksek ısıtma hızında uygulanmaktadır. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması en aza indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlıkça % 75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. Katı ürün verimi ise minimumdur. Üretilen gaz ürün orta ısıl değerlidir [55].

4. PİROLİZ KİNETİĞİ

Biyokütle gibi katı haldeki malzemelerin pirolizi heterojen bir kimyasal reaksiyon olarak sınıflandırılabilir. Heterojen süreçlerin reaksiyon dinamiği ve kimyasal kinetiği üç temel unsurdan etkilenebilir. Bunlar kimyasal bağların kırılması ve yeni bağların oluşması, reaksiyon geometrisinin değişmesi, reaktant-ürün ara yüzey difüzyonu olarak sıralanabilir. Homojen tepkimelerin aksine derişim heterojen reaksiyonların kinetiğinin ilerlemesini gözlemlemek için çok önemli bir parametre değildir. Heterojen tepkimeler birkaç temel sürecin birlikte gerçekleşmesini içerir. Bunlar; çekirdek parçalanması, adsorpsiyon, desorpsiyon, ara yüzey reaksiyonları ve yüzey/hacim difizyonu olarak sıralanabilir. Bu süreçlerin her biri deneysel koşullara bağlı olarak reaksiyonu belli oranlarda kısıtlayabilir. Reaktant ve ürün arasındaki sınır yüzeyi olarak tanımlanan reaksiyon ara yüzü katı hal reaksiyonlarının modellenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır [56].

Katı hal reaksiyonları kinetik verileri geleneksel olarak izotermal yöntemler kullanıldığında elde edilmektedir. İzotermal kinetik verileri genellikle farklı sıcaklıktaki izotermal koşullar altında çalışılarak elde edilir. Ancak izotermal reaksiyonlar başlangıçtaki sıcaklık değişimleri nedeniyle bir dizi izotermal olmayan özellikler de gösterebilmektedir [56].

Termogravimetrik analiz heterojen reaksiyonların kinetik çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bir heterojen reaksiyon sisteminin kinetik özelliği süreç boyunca değişmektedir. Bu nedenle, reaksiyon mekanizmasının tamamının tek bir kinetik model ile ifade edilmesi uygun olmamaktadır. Biyokütle örneğinin kimyasal bileşiminde ve/veya yapısında meydana gelen değişiklikleri belirlemek ve incelemek için termogravimetrik yöntemin yanı sıra analitik teknikler de kullanılmaktadır. Termogravimetrik analiz süresince oluşan gazların kalitatif ve/veya kantitatif olarak belirlenmesi farklı gaz analiz teknikleri kullanılarak sağlanmaktadır. Bunlar; Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), gaz kromatografisi (GC), kütle spektroskopisi (MS) ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) olarak sıralanmaktadır. Bu tür spesifik tekniklerin termogravimetrik analizle birlikte kullanımı, uygun kinetiğin aydınlatılmasını

kolaylaştırarak, araştırmacıları gerçek reaksiyon mekanizmasını anlamaya bir adım daha yaklaştırmaktadır [56].

Heterojen reaksiyon sistemlerinin açıklanmasında Arrhenius ifadesi önemli bir rol oynar. Bu eşitlik en yaygın kullanılan eşitliktir ve katı hal bozunma kinetiğinde sıcaklığın reaksiyon sabitine bağlılığını açıklayan en tatmin edici ifadedir [56]. Arrhenius eşitliği:

$$-\frac{dm}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)m$$

olarak gösterilir. Burada m kütle, t zaman; A frekans faktörü, E görünür aktivasyon enerjisi, R ideal gaz sabiti, T sıcaklıktır.

4.1. Çok Basamaklı Kinetik Modelleri

Biyokütlenin farklı koşullar altındaki kinetik davranışının tahmin edilememesi araştırmacıları karmaşık çok basamaklı modelleri geliştirmeye yöneltmiştir [56].

Alves ve Figueiredo [56] selüloz pirolizinin ardarda gerçekleşen üç adet birinci dereceden reaksiyon kullanarak modellenebileceğini göstermişlerdir. Buna göre; birinci reaksiyon uçucu olmayan maddelerin %30'unu, nc reaksiyon serbest kalan uçucu maddelerin %70'ini temsil eder. İkinci reaksiyonda ise uçucu maddeler açığa çıkmaz, bu reaksiyon katının yeniden düzenlenmesi kapsar. Ancak bu alternatif yaklaşımın oluşan ürünlerin açıklanmasında yetersiz kalması nedeniyle uygun olmadığı görülmüştür [56].

Diebold [56] yaptığı çalışmada, selüloz prolizi için yedi basamaklı bir kinetik model geliştirmiştir. Bu modelde ısıtma hızı, alıkonma zamanı, basınç ve sıcaklık arasındaki ilişki açıklanmıştır [56].

Vargas ve Perlmutter, kömür reaksiyon kinetiğinin izotermal olmayan pirolizinin, kömürün belirli sözde bileşenlerinin on adımlı ardışık izotermal bir seriye indirgenmesi yoluyla açıklanabileceğini göstermiştir [56].

Çok basamaklı kinetik modeller bazı uygulamalarda yararlı olsalar da birbirine bağlanan seri reaksiyonlardan dolayı sınırlandırılmışlardır. Birinci derecede eşitlikler için elde edilen kinetik parametrelerdeki küçük hatalar ardışık

reaksiyonlarda büyüebilmektedir. Ayrıca, piroliz katranı ara ürünlerinin içerikleri tam olarak belirlenemediği için, piroliz sıvı ürün karışımlarında bileşenlerin tanımlanmasında da yetersiz kalmaktadır. Sonuç olarak pratik uygulamalarda bu modellerin sınırlı kullanımı olmaktadır [56].

4.2. İzo-Dönüşüm Modelleri

İzo-dönüşüm modelleri bir ısı işlem sırasında aktivasyon enerjisinin dönüşüm aralığı boyunca sabit kaldığı hipotezine dayanmaktadır [56]. İzo-dönüşüm modellerinde reaksiyonun dönüşüm deresinin (α) sabit olduğu ve reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olduğu kabul edilmektedir [56].

TGA verilerinin değerlendirilmesinde diferansiyel ve integral yaklaşım izlenerek izo-dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır [56]. Friedman, Flynn–Wall–Ozawa ve Kissinger–Akahira–Sunose en yaygın kullanılan yöntemlerdir.

4.2.1. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi diferansiyel bir izo-dönüşüm tekniğidir ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (4.1)$$

Her iki tarafın da logaritması alındığında eşitlik (4.1):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln\left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

haline dönüşür. Burada, β ısıtma hızını, α : piroliz dönüşümünü, E_a : aktivasyon enerjisini, A : frekans faktörünü, T : sıcaklığı ifade etmektedir. Bu yöntemde dönüşüm fonksiyonu $f(\alpha)$ 'nın sabit kaldığı, yani biyokütle bozunmasının sıcaklıktan bağımsız olduğu ve sadece kütle kaybı oranına bağlı olduğu varsayılır. $\ln(d\alpha/dt)$ 'ya karşı $1/T$ 'ye grafiği çizildiğinde bu eğrinin eğimi $-E_a/R$ 'yi verir [56].

4.2.2. Flynn–Wall–Ozawa (FWO) yöntemi

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) yöntemi reaksiyon süresince görünür aktivasyon enerjisinin sabit kaldığını varsayan bir integral izo-dönüşüm tekniğidir. T ve α değişkenlerine bağlı olarak denklem (4.2)'nin integrali alındığında:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f\alpha} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_a} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (4.3)$$

eşitliği elde edilir. Burada T_a α dönüşümündeki sıcaklığa eşittir. Eğer $x \equiv E_a/RT$ olarak tanımlanırsa denklem (4.3) aşağıdaki hali alır:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4)'te yer alan $p(x)$ ifadesi sıcaklığın integralidir. Sıcaklık integralinin kesin bir analitik çözümü yoktur ancak Doyle tarafından önerilen bir deneysel interpolasyon ile tahmini bir sonuç elde edilebilir [56].

$$\log p(x) \cong -2,315 - 0,4567x \quad 20 \leq x \leq 60 \text{ için} \quad (4.5)$$

Sıcaklık integrali için Doyle'nin yaklaşımı kullanıldığında ve her iki tarafın da logaritması alındığında eşitlik (4.4) aşağıdaki şekli alır:

$$\log \beta = \log\left(A \frac{E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (4.6)$$

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) yönteminde farklı ısıtma hızları için $\log \beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde sabit dönüşüm derecesi için paralel doğrular elde edilir. Bu doğruların eğimi $(-0.4567E_a/R)$ görünür aktivasyon enerjisi ile orantılıdır. Log A'nın değeri bu doğruların y eksenine ile kesişmesi sonucu elde edilir [56].

4.2.3. Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) yöntemi

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) yöntemi yaygın olarak kullanılan başka bir integral izo-dönüşüm yöntemidir. Bu yöntem Doyle deneysel yaklaşımından türeyen farklı bir yaklaşımı içerir:

$$\log p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2} \quad 20 \leq x \leq 50 \text{ için} \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7) eşitlik (4.4)'te yerine konulduğunda ve her iki tarafın logaritması alındığında denklem aşağıdaki hali alır:

$$\frac{\ln \beta}{T_m^2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_m} \right) - \ln \left[\left(\frac{E_a}{AR} \right) \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right] \quad (4.8)$$

Yukarıdaki eşitlik Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) integral izo-dönüşüm yöntemi ifadesi olarak bilinir. Burada T_m maksimum reaksiyon hızındaki sıcaklıktır. $\ln(\beta/T_m^2)$ 'ye karşılık $1/T_m$ grafiği çizildiğinde α 'nın da sabit kaldığı varsayılırsa doğrunun eğiminden E_a belirlenebilir [56].

4.3. İzo-Dönüşüm Olmayan Modeller

Coats ve Redfern (CR) eşitliğine dayanan integral yöntemi yaygın olan bir izo-dönüşüm olmayan modeldir. Bu model $g(\alpha)$ için reaksiyon derecesi değeri ile ilgili bir varsayım yapılmasını gerektirir. Coats ve Redfern (CR) yönteminde eşitlik (4.4)'teki $p(x)$ Taylor serisi açılımı kullanılarak düzenlenir ve böylece aşağıdaki eşitlik oluşturulur:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.9)$$

Eşitlik (4.9), $2RT/E_a \ll 1$ için E_a 'nın alışılmış değerleri olduğunu kabul etmek suretiyle (örneğin 80-260 kJ/mol), basitleştirilebilir:

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{\beta E_a} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (4.10)$$

Bu yöntemde tek ısıtma hızı verileri kullanılarak $\ln(g(\alpha)/T^2)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden $-E_a/R$, kesişiminden de

$\ln(AR/\beta E_a)$, E_a ve A elde edilebilir. Coats ve Redfern (CR) yönteminin çekiciliği tek bir ısıtma hızı için E_a ve A değerlerinin doğrudan elde edilmesidir. Ancak $d\alpha/dt$ ve α arasındaki yüksek korelasyon derecesinden dolayı tek bir DTG eğrisinden elde edilen üçlü kinetik sonuçlarının ayırt edilmesi mümkün olmayabilir. İzo-dönüşümlü tekniklere (FWO ve KAS) denk bir eşitlik sağlamak adına Coats–Redfern yöntemi çoklu ısıtma hızları için yeniden düzenlenerek geliştirilmiştir. Bu yeni Coats–Redfern yöntemi değiştirilmiş Coats–Redfern yöntemi olarak bilinir ve (CR*) ile gösterilir. CR* yönteminde eşitlik (4.9) yeniden düzenlenerek aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right)} \right] = -\frac{E_a}{RT} + \ln \left(\frac{AR}{g(\alpha)E_a} \right) \quad (4.11)$$

Sabit dönüşüm derecesi nedeniyle, her bir ısıtma hızı için eşitliğin sol tarafına karşılık $1/T$ grafiği çizildiğinde her biri $-E_a/R$ eğimine sahip doğrular elde edilir. Eşitlik (4.11)'in sol tarafının E_a 'ya bağlılığı azdır. Bu nedenle E_a için bir ilk değer varsayarak tekrarlı yöntem kullanılmalı ve sol taraf istenen değere yaklaşıncaya kadar yeniden değerlendirilmelidir. Literatürde düzenlenmiş başka Coats–Redfern yöntemleri de mevcuttur. Ancak, bu yöntemler tepkime mertebesinin seçimini gerektirdiği için izo-dönüşüm yöntemi olarak değerlendirilmezler [56].

5. KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Son yıllarda artan petrol fiyatları ve fosil yakıtların yanması sonucu meydana gelen küresel ısınma sorunu araştırmacıları geleneksel yakıtların yerini alabilecek alternatif enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Ayrıca, mevcut sistemlerle oluşturulmuş temiz ve yüksek performanslı yakıt ürünleri elde etmek için uygulanan yakıt işleme teknolojilerine olan ilgi de giderek artmaktadır. Bu bağlamda, biyokütle önemli bir yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı olarak dikkat çekmektedir [57].

Biyokütle ısı bozunma kinetiği, biyokütlenin termokimyasal süreçlerle enerji ve ürünlere dönüşümünde etkili tasarım için önemli bir faktördür [58]. Katı hammaddelerin kimyasal dönüşümü piroliz reaksiyonlarının kinetiğine bağlıdır. Bu nedenle, en iyi piroliz işlemini tasarlamak için kinetik modellerin gerekli olduğu açıktır. Piroliz işlemlerinde büyük rol oynayan piroliz reaktörlerinin uygun tasarımı için biyokütle piroliz kinetiğinin bilinmesi ve anlaşılması çok önemlidir. Piroliz kinetiği değişik yöntemlerle çalışılabilir, ancak en yaygın ve basit olan teknik termogravimetrik analizdir (TGA). Bu yöntemde genellikle oksijensiz ortamda ve belirli bir ısıtma hızında analiz edilen maddenin kütlesinde meydana gelen değişimler sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sıcaklık artışıyla meydana gelen kütle kayıpları, genellikle su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla meydana gelir [59-61]. Dehidrasyon (char için serbest amorf karbonu geride bırakarak suyun buharlaşması) yaklaşık 100 °C'de oluşmaya başlar ve 180 °C civarında hızla artarak hammaddelerin içerdiği nem tamamen uzaklaşır. Bu sıcaklık aralığında suyun dışında ekstraktifler de uzaklaşır. Yapılan çalışmalarda sıcaklık artışı sırasında biyokütle bileşenleri arasında ilk bozunanın hemiselüloz olduğu belirlenmiştir. Hemiselülozun genellikle 200-300 °C, selülozun 300-400 °C ve ligninin de 280-500 °C sıcaklık aralığında bozunduğu görülmüştür [62].

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında incelenen konularla ilgili literatürde yer alan çalışmalardan örnekler verilmiştir.

Ounas ve ark. (2011) izo-dönüşümlü olmayan yöntemi kullanarak, çeşitli ısıtma hızlarında ve azot atmosferi altında pirinanın ve şeker kamışı posasının ısı

bozunmasını ve kinetiğini incelemişlerdir. Her iki biyokütlenin de uçucu bileşenlerinin 200–400 °C sıcaklık aralığında uzaklaştığını ve ısıtma hızının kütle kaybı ile kütle kaybı oranını etkilediğini görmüşlerdir. Isıtma hızındaki artışın termogramların daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olduğunu tespit etmişlerdir. Pirina ve şeker kamışı posasının DTG eğrisinin iki büyük pik verdiği görülmüştür. İlk pikin (265–270 °C) hemiselüloz pirolizinden ve daha yüksek sıcaklık aralığında (327–334 °C) görülen ikinci pikin de selüloz pirolizinden kaynaklandığını saptamışlardır. Pirina ve şeker kamışı posasının aktivasyon enerjisini belirlemek için Flynn–Wall–Ozawa ve Vyazovkin yöntemlerini uygulamışlardır. İki farklı yöntemle belirlenen aktivasyon enerjisinin pirina ve şeker kamışı posası hemiselülozu için sırasıyla 53–162 kJ mol⁻¹ ve 168–180 kJ mol⁻¹ olduğu görülmüştür. Pirina ve şeker kamışı posası selülozunun bozunması için aktivasyon enerjisi değerlerinin sırasıyla 204–215 kJ mol⁻¹ ve 231–240 kJ mol⁻¹ olduğunu tespit etmişlerdir [61].

Damartzis ve ark. (2011) biyokütle olarak seçtikleri yaban enginarı sapları ve yapraklarının piroliz deneylerini izo-termal olmayan termogravimetrik analiz yöntemi kullanarak gerçekleştirmişler ve çalışmalarında sapların ve yaprakların ısıl bozunma davranışlarını belirlemeyi amaçlamışlardır. İşlemin kinetik verilerini üç farklı kinetik model kullanarak değerlendirmişlerdir. Bunlar bağımsız paralel reaksiyon modeli, KAS ve FWO izo-dönüşüm modelleridir. Her üç modelinde TGA verileriyle iyi sonuçlar verdiğini gözlemlemişlerdir. Ancak en iyi sonuçlar bağımsız paralel reaksiyon modeliyle elde etmişlerdir [59].

Hu ve ark. (2007) altı farklı Çin biyokütlesinin pirolizini termogravimetrik analizle çalışmışlardır. Biyokütle pirolizininin açıklanabilmesi için üç farklı model kullanmışlardır. Bunlar; reaksiyon derecesi bir olan Model 1 ve reaksiyon derecesi n_1 , n_2 , n_3 olan model 2 ve tek adımlı modeldir. Tek adımlı modelin aksine model 1 ve model 2'nin deneysel verilerle uygun sonuçlar verdiğini fark etmişlerdir. Diğer iki modelle karşılaştırıldığında model 2'nin özellikle hemiselüloz ve lignin pirolizinin açıklanması bakımından en iyi sonuçları verdiğini gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte uygulama açısından model 1'in biyokütle pirolizini ifade etmede yeterince iyi olduğu kanısına da varmışlardır [63].

Seo ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak seçtikleri talaşın pirolizini azot ortamında ve izo-termal olmayan şartlarda gerçekleştirmişlerdir. Birinci dereceden reaksiyona dayanan izo-termal olmayan kinetik modeli kullanarak, termogravimetrik analiz (TGA) ile elde ettikleri veriler ile talaş için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünü sırasıyla 145 kJ mol^{-1} ve $2,67 \times 10^{11} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplamışlardır [64].

Slopiecka ve ark. (2012) biyokütle olarak kavak ağacını seçtikleri çalışmalarında yavaş pirolizin kinetiğini termogravimetrik analizden yararlanarak incelemişlerdir. Katı-hal kinetik verilerini analiz etmek için seçtikleri izotermal olmayan yöntemleri karşılaştırmışlardır. Azot ortamında gerçekleşen kütle kaybını termogravimetrik analizle belirlemişlerdir. Kissinger yöntemi ile aktivasyon enerjisini ve frekans faktörünü sırasıyla $153,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $2,14 \times 10^{12} \text{ dk}^{-1}$ olarak elde ederken, FWO ve KAS yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerlerini sırasıyla $158,58$, $157,27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve $7,96 \times 10^{13}$, $1,69 \times 10^{13} \text{ dk}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Deneysel sonuçlardan yola çıkarak, üç farklı yöntemle elde edilen kinetik değişkenlerin değerlerinin uyum içinde olduğunu görmüşlerdir. Ancak, katı-hal reaksiyonlarının mekanizmasını açıklamada KAS ve FWO yöntemlerinin daha uygun olduğu kanısına varmışlardır [65].

Şeker kamışı posasının inert N_2 gazı ile pirolizini incelemek için Friedman, CR, FWO ve KAS modellerini kullanan Yao ve ark. (2008), aktivasyon enerjisinin ortalama değerini $167,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulmuşlardır [56].

Miranda ve ark.(2005) sürükleyici gaz olarak azotu kullandıkları şeker kamışı posası pirolizinin kinetik verilerini Friedman diferansiyel izo-dönüşümlü modelinin yanı sıra seri ve paralel modelleri kullanarak hesaplamışlardır. Posanın bileşimine dayanan (%40 selüloz, %32 hemiselüloz ve %20 lignin) toplam E_a değerini $154,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak belirlemişlerdir [56].

Cheng ve ark. (2012) biyokütle bileşenlerini Modül TGA (MTGA) kullanarak incelemişlerdir. MTGA ile lignoselülozik biyokütle bileşenlerinin ısı bozunma kinetik değişkenlerini kuramsal varsayımlar ve matematik modelleme yapmadan elde etmişlerdir. İzotermal ısıtma işleminde birincil piroliz bozunmasının aktivasyon enerjisini mikro kristalli selüloz için 422 kJ/mol , huş

ağacı ksilanı için 160 kJ/mol, organosolv lignin için 141 kJ/mol ve akçaağaç odunu için 423 kJ/mol olarak bulmuşlardır [66].

Dominguez ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada 17 organosolv lignin örneğini termogravimetrik analiz yöntemiyle incelemişlerdir. Elde ettikleri verileri organosolv lignin örneklerinin kinetik değişkenlerini hesaplamada ve ısıl dengeyi belirlemede kullanmışlardır. Lignin pirolizinin kinetik değişkenlerini n dereceden reaksiyon varsayımı yaparak Borchardt–Daniels yöntemiyle hesaplamışlardır. Aktivasyon enerjisi değerlerini 17,9 ve 42,5 kJ mol⁻¹ arasında, ortalama aktivasyon enerjisi değerini ise 28,1 kJ mol⁻¹ olarak bulmuşlardır [67].

Pütün ve ark. (2001) farklı biyokütle borusal reaktörde uyguladıkları piroliz işlemlerinde piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz etkisini araştırmışlardır. En yüksek sıvı ürün verimine azot ortamında, 7 K/dk ısıtma hızında 823 K piroliz sıcaklığında % 45,7 ile ayçiçeği küspesiyle elde etmişlerdir. Optimum koşullarda elde edilen piroliz ürünlerinin karakterizasyonu elementel analiz, H-NMR ve HPSEC ile yapılmıştır. Pentan eluatların gaz kromatogramı alınmıştır. Üç biyokütleden elde edilen sıvı ürünün petrole eşdeğer olduğu görülmüştür [57].

Zabaniotou ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, biyokütle olarak seçtikleri zeytin artıklarının piroliz ürün verimlerini incelemişlerdir. 200 °C/dk ısıtma hızıyla, 300-600 °C piroliz sıcaklıklarında, sürükleyici gaz (helyum) kullanılarak, deneyler yürütülmüştür. Piroliz sıcaklığı yükseldikçe, katı ürün verimi azalırken sıvı ve gaz ürün verimlerinin arttığı gözlenmiştir. 450-550 °C piroliz sıcaklıklarında, sıvı ürün verimi % 30 civarında maksimum değerine ulaşmıştır. CO ve CO₂'nin gaz ürün içinde en yüksek oranda bulunan gazlar olduğu belirlenmiştir [68].

6. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Hammaddelerin ön analizleri, piroliz işlemi, elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonları hakkında bilgiler verilecektir.

6.1. Hammadde ve Bileşenlerine Uygulanan Analizler

- Çalışmada kullanılan fıstık çamı kozalağı örneği Aydın Güdüşlü yakınlarından; pirina Aydın Güdüşlü'deki bir yağ fabrikasından ve ayçiçeği tarla atığı da Bursa yakınlarından alınmıştır. Bu çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri laboratuarda kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır. Hammadde bileşenlerinden lignin ve selüloz Sigma Aldrich, ksiloz Acros Organics firmasından temin edilmiştir.
- Öğütülen hammaddeler, sekiz farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenerek ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.
- Hammaddenin yığın yoğunluğu, nem, uçucu madde, kül miktarı, holoselüloz, lignin, yağ ve ekstraktif tayinleri Çizelge 6.1'de verilen standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.
- Hammaddenin ısıl bozunmasını incelemek amacıyla termogravimetrik analizi (TGA) gerçekleştirilmiştir.
- İçerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektrumu alınmıştır.

Analizlerin gerçekleştirildiği cihazlar Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan yöntemler

Analiz	Yöntem
Nem	ASTMD 2016-74
Kül	ASTMD 1102-84
Uçucu Madde	ASTME 897-82
Yığın Yoğunluğu	ASTM E 873-82
Holoselüloz	TS 324
Yağ	TS 769
Ekstraktif	ASTMD 1105-84
Lignin	ASTMD 1106-84

Çizelge 6.2. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar

Analiz	Cihaz
Elek analizi	Retsh–Vibra Elek Seti
TGA	Setaram
FT-IR	Bruker Tensor 27

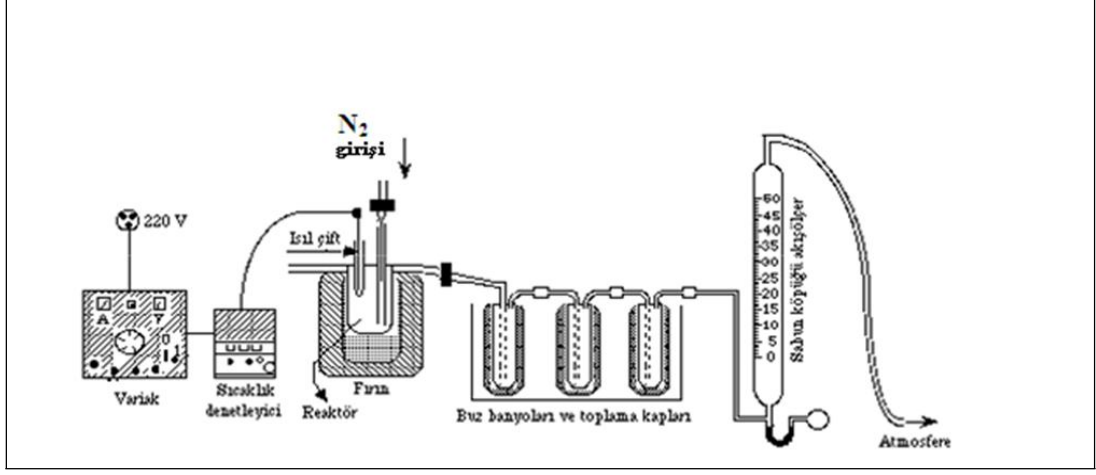
6.2. Hammadde ve Bileşenlerinin Pirolyzi

Biyokütle ve biyokütle bileşenlerinin TGA’da 1000 °C’ye kadar ısıtılarak bozundurulması sonucunda elde edilen veriler yardımıyla biyokütle ve biyokütle bileşenlerinin yüksek sıcaklıklardaki ısıl davranışları incelenmiştir. Bu amaçla 10 ±0,5mg örnek 100 µl’lik alumina krozede tartılarak 20 mL/dk azot akış hızında 1000 °C’ye 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılmıştır. Açığa çıkan gazların fonksiyonel grupları TGA-FTIR (Thermo Nicolet İzo) ile belirlenmiştir. Gaz ürünler 225 °C’de tutulan transfer hattından geçirilerek, 250 °C’de bulunan FTIR gaz hücresinde analiz edilmiştir.

Pirolyz işlemi 400 cm³ hacimli, elektrik ısıtmalı, sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Pirolyz deneyleri 10 °C/dk ısıtma hızında 550 °C pirolyz sıcaklığında ve 100 cm³/dk akış hızında azot gazı geçirilerek uygulanmıştır. Deneyler süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl-çift ile denetlenmiştir. Bunun yanı sıra deneyler süresince sistemden geçen sürükleyici gaz ve pirolyz işleminden elde edilen gaz ürün akış hızları belli aralıklarla sabun köpüğü akış ölçeri yardımıyla ölçülmüştür. Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına ayarlanmış, pirolyz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır.

Pirolyz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün–su karışımları, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürünler ise, Na₂SO₄’dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden uzaklaştırılmış ve verimleri hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürünler, doğrudan tartılarak verimleri hesaplanmıştır. Gaz ürün verimleri ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Sabit yataklı reaktörde elde edilen sıvı ürünler karakterizasyonu yapılmak üzere ayrılmıştır.



Şekil 6.1. Sabit yataklı piroliz deney düzeneği [48]

6.3. Karakterizasyon

6.3.1. Piroliz sıvı ürünleri karakterizasyonu

Sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

- C, H, N ve O miktarları elementel analiz ile belirlenmiştir.
- Sıvı ürünlerini sütun kromatografisinde alifatikler, aromatikler ve polarlar olmak üzere farklı alt fraksiyonlara ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. Bu amaçla 70–230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C de 8 saat süreyle aktive edilmiştir. Kromatografi için, 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm içi çapındaki sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun $\frac{3}{4}$ ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur. Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, sıvı üründen yaklaşık 1 g tartılmış ve 200 mL n-pentanda 24 saat bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü 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

konmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak 150'şer mL n-pentan, toluen ve metanol eklenmiştir. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son da polar bileşikler alınmıştır.

- Sıvı ürün ve sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları ve GC-MS kromatogramları alınmıştır.
 - Sıvı ürünlerin ısıl bozunma davranışları ve bozunmaları sırasında açığa çıkan gaz ürünlerin fonksiyonel grupları TGA-FTIR ile belirlenmiştir.
- Kullanılan cihazlar Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Hammadde ve bileşenlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar

Analiz	Cihaz
TGA-FTIR	Setaram-Thermo Nicolet İZ10
FT-IR	Bruker Tensor 27
GC-MS	HP 6890 Gaz Kromatografisi-Agilent 5973Kütle Spektroskopisi/ Kolon: HP5 (30m x 0,32mm x 0,25µm)

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada, hammadde olarak üç farklı biyokütle ve saf lignin, selüloz, hemiselüloz kullanılmıştır. Biyokütle olarak orman atığı olan fıstık çamı kozalağı, endüstriyel atık olan pirina ve tarımsal biyokütle olarak olan ayçiçeği tarla atığı seçilmiştir. Bu hammaddelerin sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca hammaddelerin ısı bozunma davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla termogravimetrik analiz yöntemi ile de piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra TGA'dan elde edilen veriler yardımıyla piroliz işlemine ait kinetik sabitler hesaplanmıştır.

Bu bölümde sırasıyla hammaddelerin özellikleri, TGA'da gerçekleştirilen ısı bozunma işlemi ve ısı bozunma kinetikleri, sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işleminin ürün verimleri ve sıvı ürünün karakterizasyonu verilecektir.

7.1. Hammadde ve Bileşenlerin Özellikleri

Hammadde olarak seçilen biyokütellerin ortalama parçacık boyutları fıstık çamı kozalağı, pirina ve ayçiçeği tarla atığı için sırasıyla 0,936mm, 1,116mm ve 0,787mm olarak belirlenmiştir. Biyokütellere ve bileşenlerine uygulanan yığın yoğunluğu deneylerine göre, fıstık çamı kozalağı, pirina, ayçiçeği tarla atığı, ksiloz, selüloz ve lignin için yığın yoğunlukları sırasıyla 364,0 kg/m³, 380,0 kg/m³, 111,0 kg/m³, 769,5 kg/m³, 333,8 kg/m³, 444,6 kg/m³ olarak bulunmuştur. Hammadde bileşenlerinin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri belirlenirken, biyokütle örneklerinin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ekstraktif madde, holoselüloz, ve lignin içerikleri belirlenmiş, sonuçlar Çizelge 7.1-7.2'de verilmiştir.

Biyokütle bileşenleri analiz sonuçları incelendiğinde, selüloz ve ksilozun kül içermediği görülmektedir. Aromatik yapıya sahip olan lignin ise düşük uçucu madde miktarına sahiptir (Çizelge 7.1).

Çizelge 7.2’den görüldüğü gibi biyokütleler içerisinde en düşük kül miktarına % 1,20 ile fıstık çamı kozalağı sahiptir. Pirina ve fıstık çamı kozalağı birbirlerine yakın miktarlarda uçucu madde içermektedir.

Çizelge 7.1. Biyokütle bileşenlerinin ön analiz sonuçları, ağırlıkça (%)

Analiz	Yöntem	Selüloz	Ksiloz	Lignin
Nem	ASTMD 2016-74	4,97	1,44	9,35
Kül	ASTMD 1102-84	0	0	33,46
Uçucu Madde	ASTME 897-82	91,25	91,02	40,05
Sabit karbon	Hesaplama*	3,78	7,54	17,14

*Sabit karbon= 100 - (Nem+ Kül+ Uçucu madde) eşitliğinden hesaplanmıştır.

Çizelge 7.2. Biyokütle hammaddelerin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça (%)

Analiz	Yöntem	Fıstık çamı		Ayçiçeği tarla
		kozalağı	Pirina	atığı
Nem	ASTMD 2016-74	9,23	6,31	8,19
Kül	ASTMD 1102-84	1,20	4,85	11,20
Uçucu Madde	ASTME 897-82	71,05	70,99	67,43
Sabit karbon	Hesaplama*	18,52	17,85	13,18
Holonselüloz	TS 324	57,12	58,42	64,58
Yağ	TS 769	2,35	5,78	4,50
Ekstraktif	ASTMD 1105-84	5,26	5,02	9,75
Lignin	ASTMD 1106-84	29,5	34,54	20,22

*Sabit karbon= 100 - (Nem+ Kül+ Uçucu madde) eşitliğinden hesaplanmıştır.

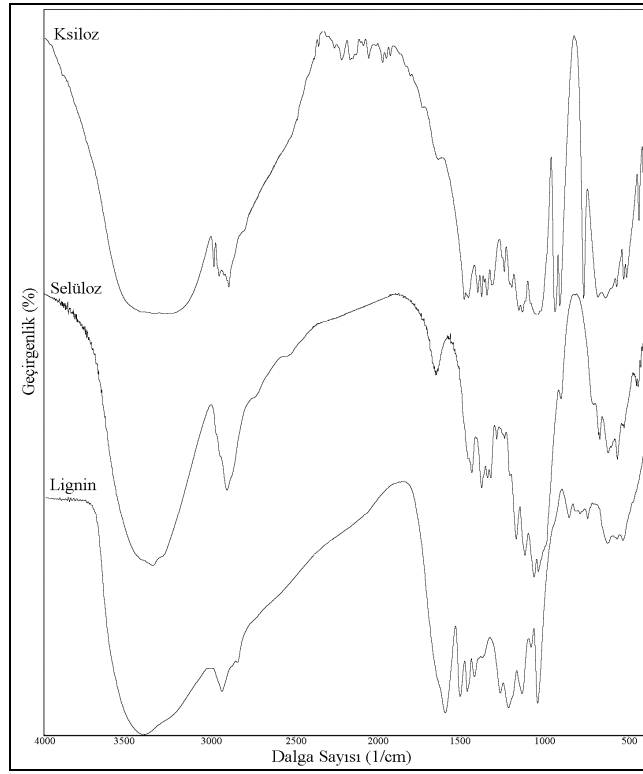
7.1.1. Hammadde ve bileşenlerinin FT-IR Spektrumları

Piroliz işlemi öncesinde hammadde ve bileşenlerine uygulanan ön analizler tamamlandıktan sonra hammadde ve bileşenlerinin sahip olduğu fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR spektrumları çekilmiştir. FT-IR spektrumları Şekil 7.1-7.2’de, sonuçları ise Çizelge 7.3-7.4’te verilmiştir.

Hammadde bileşenlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde, çok sayıda ortak fonksiyonel gruba sahip oldukları göze çarpmaktadır. 3400-3000 cm⁻¹’de görülen yayvan O-H titreşim bandı, üç bileşenin de yapısında bulunmaktadır.

Ksiloz, selüloz ve lignin yapısında bulunan C-H titreşimleri 2800-3000 cm^{-1} 'de gözlenirken, 1280-1030 cm^{-1} aralığında C-O esneme bandına rastlanmaktadır. Ligninin aromatik yapısı 1596 cm^{-1} 'de görülen şiddetli C=C titreşim bandıyla desteklenmektedir.

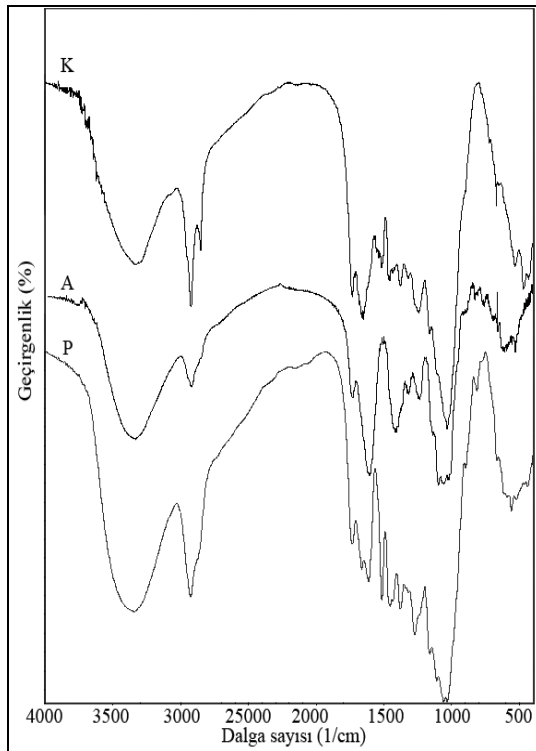
Biyokütlelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde de, birçok ortak fonksiyonel gruba sahip oldukları görülmektedir. Her üç biyokütlede 3400-3000 cm^{-1} aralığında gözlemlenen geniş ve yaygın -OH bandı: H_2O , alkol, fenol ve karboksilik asitlerin varlığını işaret etmektedir. 3000-2800 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen pikler ise C-H gerilmelerine aittir ve alifatik yapının varlığını göstermektedir. 1740-1510 cm^{-1} civarında görülen şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.1. Hammadde bileşenlerinin FT-IR spektrumları

Çizelge 7.3. Hammadde bileşenlerinin FT-IR sonuçları

Frekans aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar	Bileşik sınıfı	Ksiloz	Selüloz	Lignin
3400-3000	O-H (esneme)	Alkol, fenol, karboksilik asit	3331	3346	3400
3000-2800	C-H (esneme)	Alkanlar	2978/2889	2900	2935
1740-1600	C=O (esneme)	Ketonlar aldehitler	1632	-	1596
1620-1510	C=C (esneme)	Olefinik, aromatik	-	-	1506
1460-1325	C-H (eğilme)	Alifatik	1476/1395/1373/1312	1432/1372/1336	1421/1374
1280-1030	C-O (esneme)	Alkoller, Fenol, ester, eter	1150/1128/1040	1165/1113/1032	1266/1217/1135/1042
900-750	C-H (eğilme)	Aromatik yapılar	904/760	897	856/743



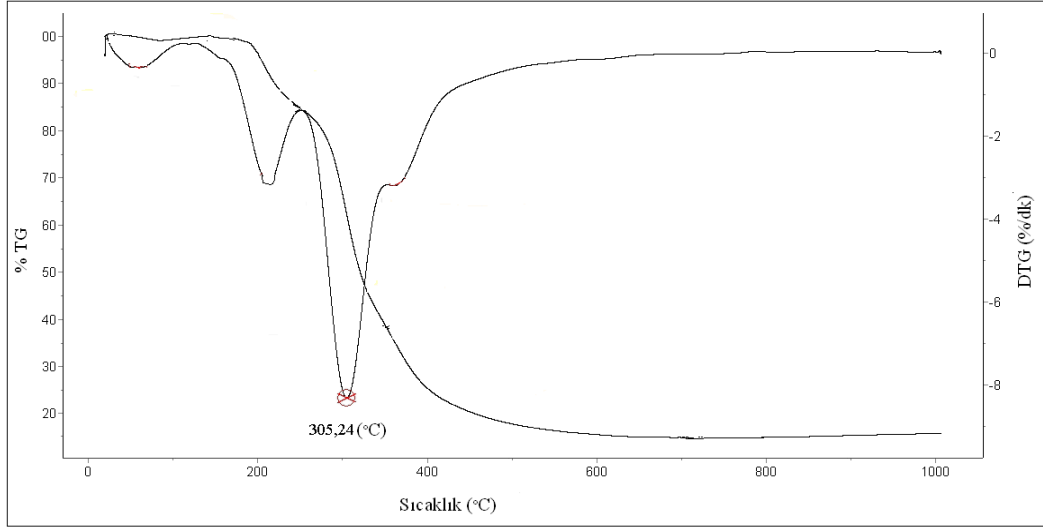
Şekil 7.2. Hammaddelerin FT-IR spektrumları (K: Fıstık çamı kozalağı; A: Ayçiçeği tarla atığı; P: Pirina)

Çizelge 7.4. Hammaddelerin FT-IR sonuçları

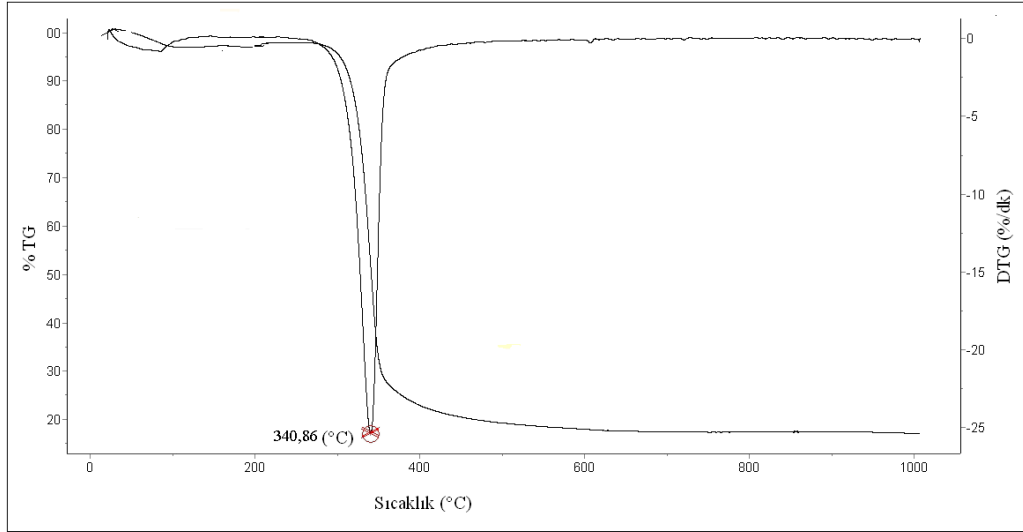
Frekans aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar	Bileşik sınıfı	Fıstık Çamı Kozalağı	Ayçiçeği Atığı	Pirina
3400-3000	O-H (esneme)	Alkol, fenol, karboksilik asit	3345	3340	3336
3000-2800	C-H (esneme)	Alkanlar	2928	2928	2925/2854
1740-1600	C=O (esneme)	Ketonlar, aldehitler	1734/1663	1737	1732/1660
1620-1510	C=C (esneme)	Olefinik, aromatik	1611/1511	1612	1538/1516
1460-1325	C-H (eğilme)	Alifatik	1454/1379	1423/1323	1455/1378
1280-1030	C-O (esneme)	Alkoller Fenol ester, eter	1272/1163	1243/1101	1244/1163/1033
900-750	C-H (eğilme)	Aromatik yapılar	895	833/768	755

7.1.2. Hammadde ve bileşenlerinin termogravimetrik analizi

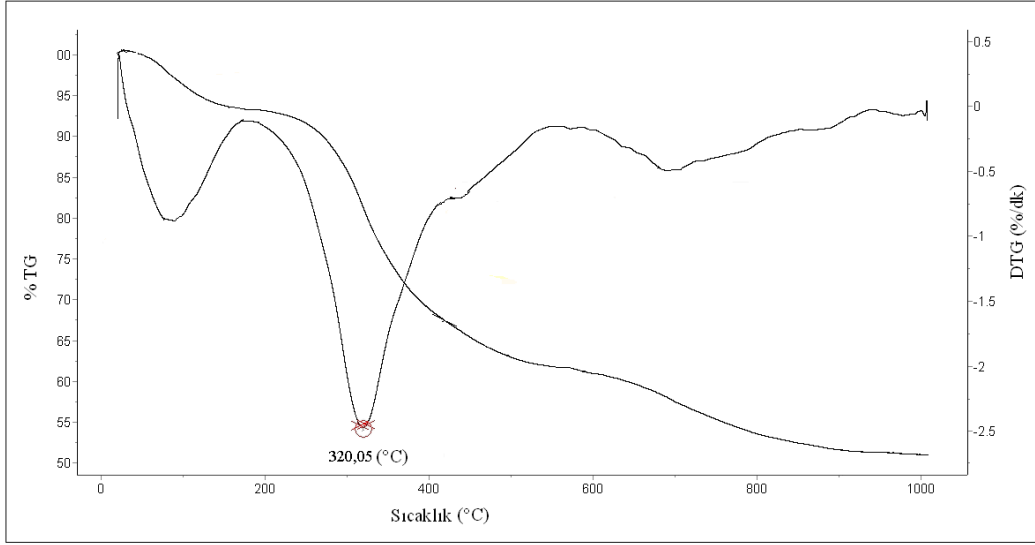
Bu çalışmada hammadde ve bileşenlerinin piroliz işlemi, TGA cihazında oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 20 mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.3'te görüldüğü gibi ksiloz bozunması yaklaşık 160 °C'de başlamaktadır. Ksilozun kütle kaybı selülozdan daha düşük sıcaklıklarda başlamakta ve daha yavaş ilerlemektedir. Selülozun bozunması ise 200-340 °C civarında ve tek bir adımda gerçekleşmektedir (Şekil 7.4). Lignin; ksiloz ve selüloza göre çok daha geniş bir bozunma sıcaklık aralığına (200-900 °C) sahiptir ve kütle kaybı diğer iki bileşenle karşılaştırıldığında oldukça yavaş gerçekleşmektedir (Şekil 7.5). Dönüşüm oranı da ksiloz ve selüloza göre daha düşüktür ve bu nedenle kalan katı miktarı oldukça yüksektir. Ligninin yapısında bulunan aromatik yapıların varlığı, ısıl bozunma sırasında daha az uçucu maddelerin uzaklaşmasına ve dolayısıyla kalan katı ürün miktarının artmasına neden olmaktadır [72-73].



Şekil 7.3. Ksiloz ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği



Şekil 7.4. Selüloz ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği

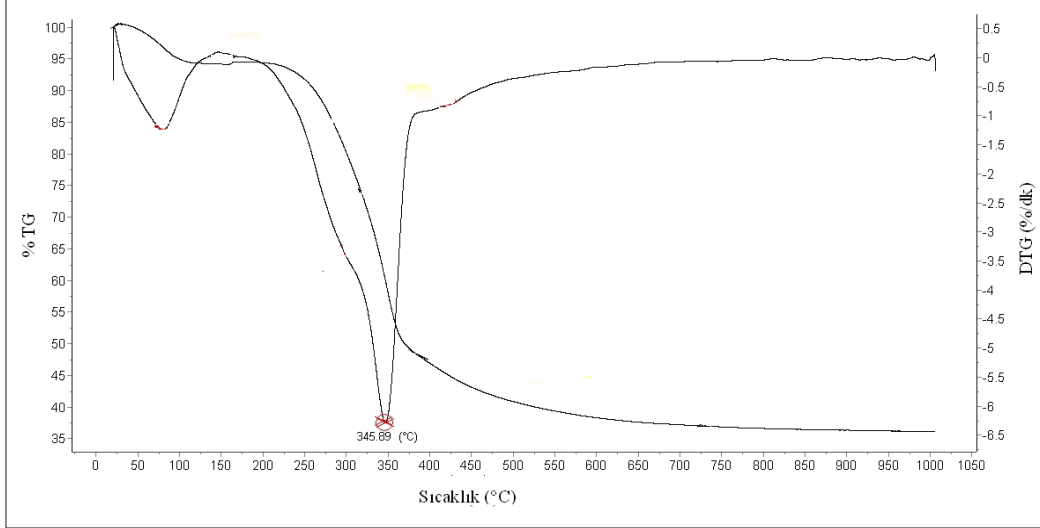


Şekil 7.5. Lignin ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği

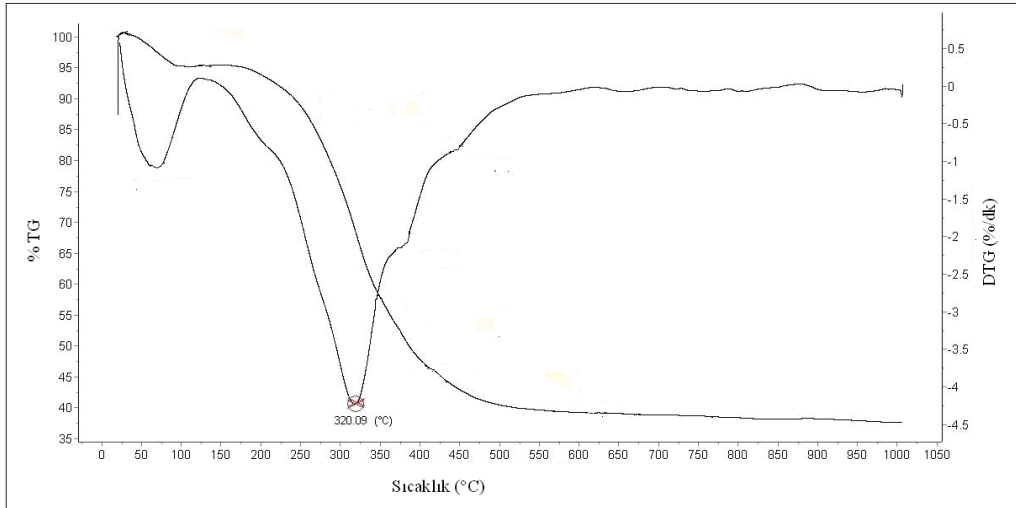
Şekil 7.6-7.8’de verilen ısıl bozunma eğrileri incelendiğinde, biyokütlelerin tamamında benzer bozunmalar gerçekleştiği görülmektedir. TGA eğrilerinde ilk aşamada biyokütlelerin içerdikleri nemlerin uzaklaştırıldığı, daha sonra piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ve artan sıcaklıkla birlikte uçucuların uzaklaştığı görülmektedir. Piroliz reaksiyonları biyokütlelere göre farklılık göstermektedir. Ancak genel olarak 150-200 °C arasında başlamaktadır. Burada kütle kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. İlk olarak selüloz ve ksiloz polimerleri parçalanarak ortamdan uzaklaşmakta ve ani kütle kaybı 350-450 °C sıcaklıkları arasında sonlanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlamakta ve 500-600 °C civarında neredeyse sabitlenmektedir. Bu yavaş bozunma lignine aittir. Lignin, bozunması oldukça zor olan karmaşık bir yapıya sahip olduğu için, bileşenler içinde en son bozunmaktadır. Katı ürün oluşumunda etkilidir. Kütle kaybının 500-600 °C civarında sabitlenmesi yapıdan uzaklaşacak herhangi bir bileşiğin kalmayıp, geriye sadece kül ve katı ürün (char) kalmış olmasından kaynaklanmaktadır [70-71].

Hammadde ve bileşenlerin termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 7.5’te verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi nem kaybından sonra tüm biyokütlelerin bozunması üç ana basamakta gerçekleşmektedir. Uçucu madde

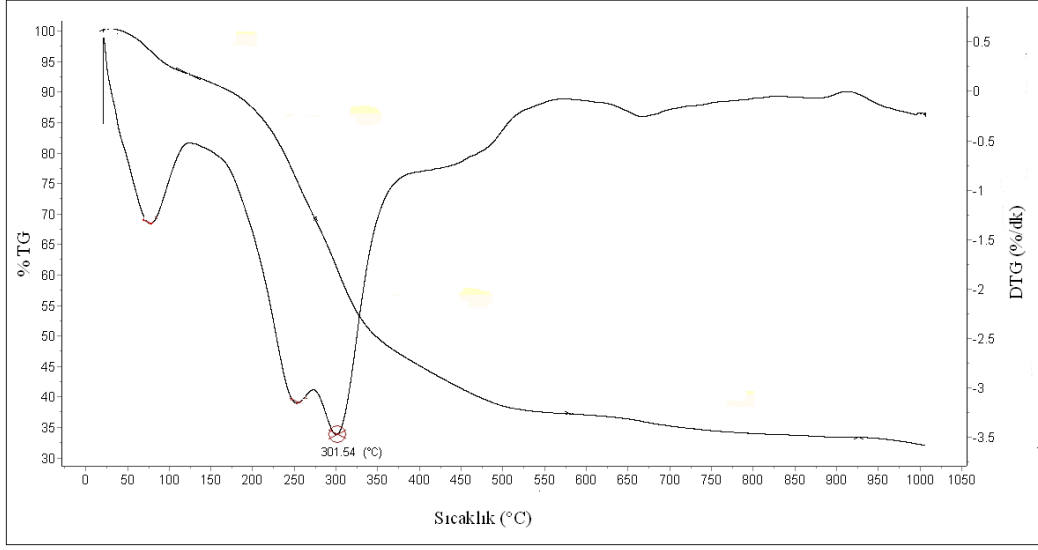
oranı yüksek olan selüloz ve hemiselülozda yüksek miktarda kütle kaybı gözlenirken, ağırlıkça % 40,05 uçucu madde içeren ligninde toplam kütle kaybı yaklaşık % 50 olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.6. Fıstık çamı kozalağı ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği



Şekil 7.7. Pirina ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği



Şekil 7.8. Ayçiçeği tarla atığı ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği

Çizelge 7.5.Hammadde ve bileşenlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Örnek	Nem kaybı		1. Basamak		2. Basamak		3. Basamak		Toplam kütle kaybı
	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)	
Ksiloz	25-130	0,17	173-249	15,74	258-355	46,31	360-690	23,25	85,47
Selüloz	25-130	3,17	291-395	80,0	-	-	-	-	83,17
Lignin	25-100	7,12	170-420	25,96	420-495	4,35	495-835	12,05	49,48
Fıstık çamı kozalağı	25-140	6,13	210-310	20,34	310-380	25,92	380-750	11,40	63,79
Pirina	25-130	5,39	188-350	40,14	350-410	8,79	410-620	7,27	61,59
Ayçiçeği tarla atığı	25-125	7,54	160-275	21,60	275-380	27,91	380-520	4,30	61,347

7.1.3. Hammadde ve bileşenlerinin TGA-FTIR analizi

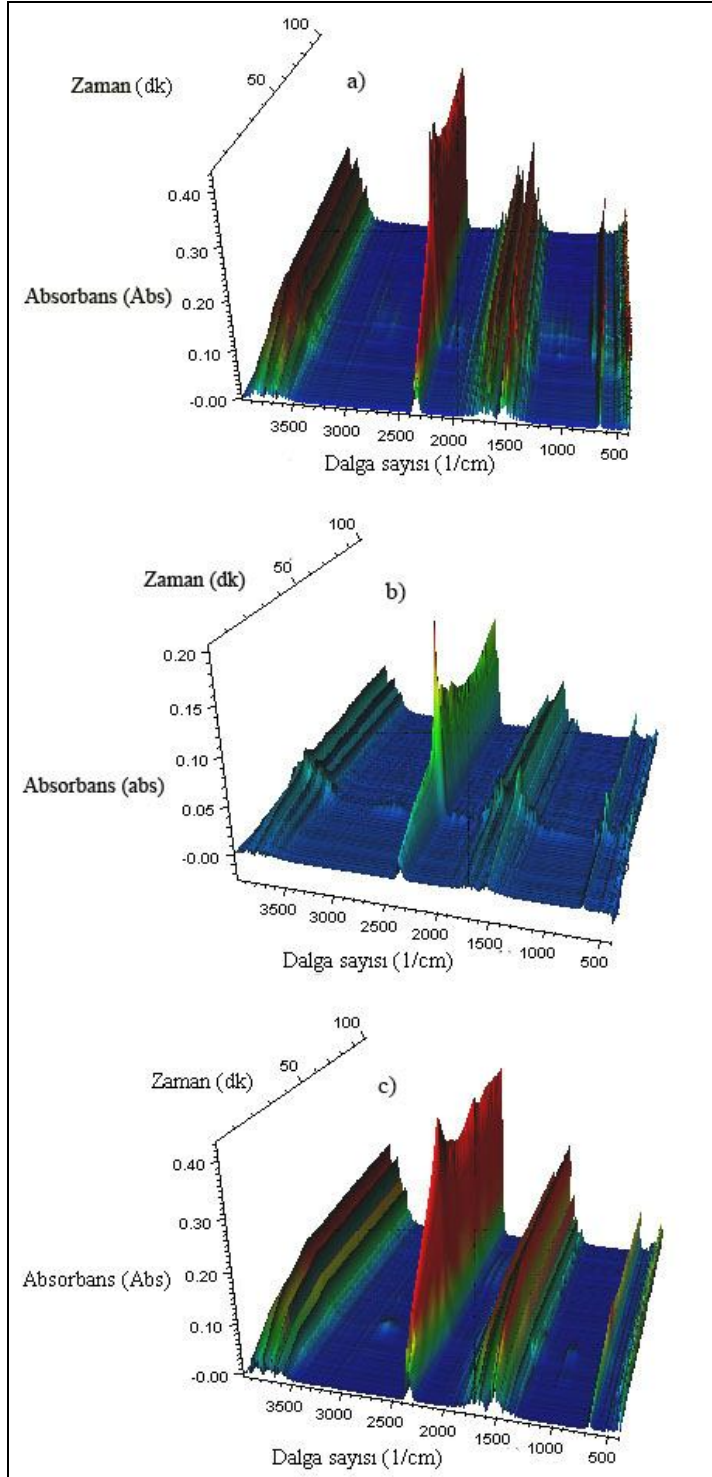
Hammadde ve bileşenlerinin bozunmaları sırasında açığa çıkan gaz ürünlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla TGA-FTIR yöntemi kullanılmıştır.

Şekil 7.9-7.10'da verilen hammadde ve bileşenlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 3400-3900 cm^{-1} civarında (O-H) bantları görülmektedir. Bunlar buharlaşan su, alkol, fenol ve karboksilik asit varlığını göstermektedir. 2400-2200 cm^{-1} ve 2240-2060 cm^{-1} civarında görülen (C-O ve C=O) titreşim bantları ise karbon dioksit ve karbon monoksit oluşumuna işaret etmektedir. Su buharları, karbon dioksit ve karbon monoksit hammadde bileşenlerinin pirolizi sırasında oluşan küçük moleküllü gazlardır. 2850-3200 cm^{-1} spektral bölgeleri (C-H) gerilmelerine aittir. Oluşan uçucu ürünler dikkate alındığında bu bölgede görülen pikler CH_4 'e ait olmaktadır. 1650-1850 cm^{-1} civarında görülen esnek (C=O) titreşim bantları, daha çok selüloz ve hemiselüloz pirolizi sırasında oluşan, aldehit ve ketonların varlığından kaynaklanmaktadır. 1130-1300 cm^{-1} ve 1085-960 cm^{-1} civarında görülen (C-O) ve (O-H) gerilme bantları asitlerin (formik asit) ve alkollerin (metanol) varlığına işaret etmektedir.

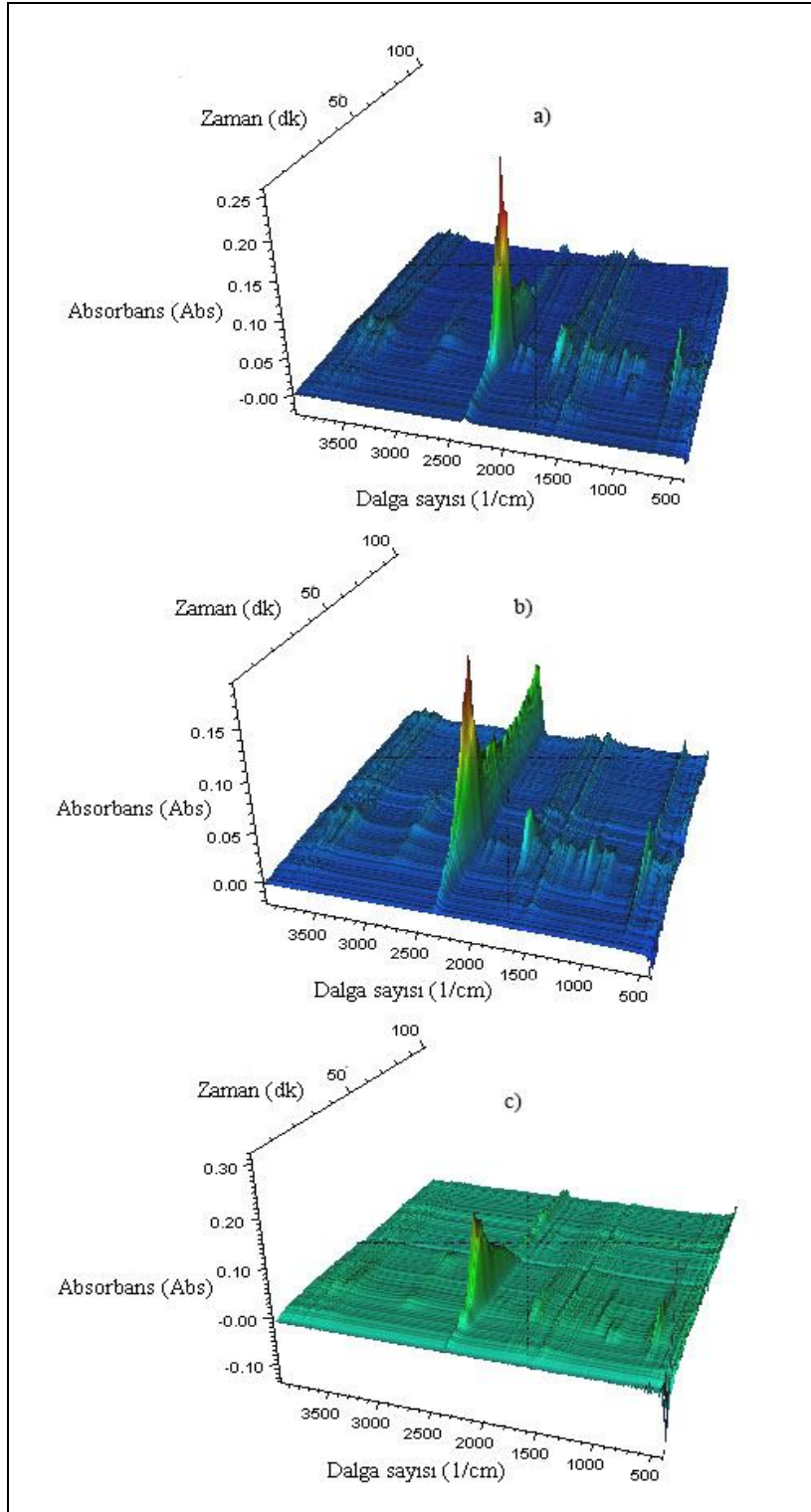
Şekil 7.11 incelendiğinde, ksilozun TGA'da pirolizi sırasında oluşan ana ürünler su buharı, karbon dioksit, aldehit ve ketonlar iken, selülozun ana uçucu ürünlerinin su buharı ve karbon dioksit olduğu görülmektedir. Ligninin bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenler de yine su buharı ve karbon dioksit olmaktadır. Ancak lignin yapısal olarak diğer iki bileşenden farklı olduğu için bozunma sırasında oluşan metan, karbon monoksit ve alkolün daha şiddetli olduğu görülmektedir. Ayrıca aldehit ve keton oluşumu da gözlenmemektedir (Şekil 7.13).

Şekil 7.14 incelendiğinde fıstık çamı kozalağının ve pirinanın bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenlerin su buharı, karbon dioksit, aldehitler ve ketonlar olduğu gözlenmektedir. Pirina yağlı bir biyokütle olduğu için oluşan asit miktarı diğer iki biyokütleyle göre daha yüksektir (Şekil 7.15). Bu sonuç GC-MS kromatogram sonuçları ile uyum içerisindedir. Ayçiçeği tarla atığının bozunması

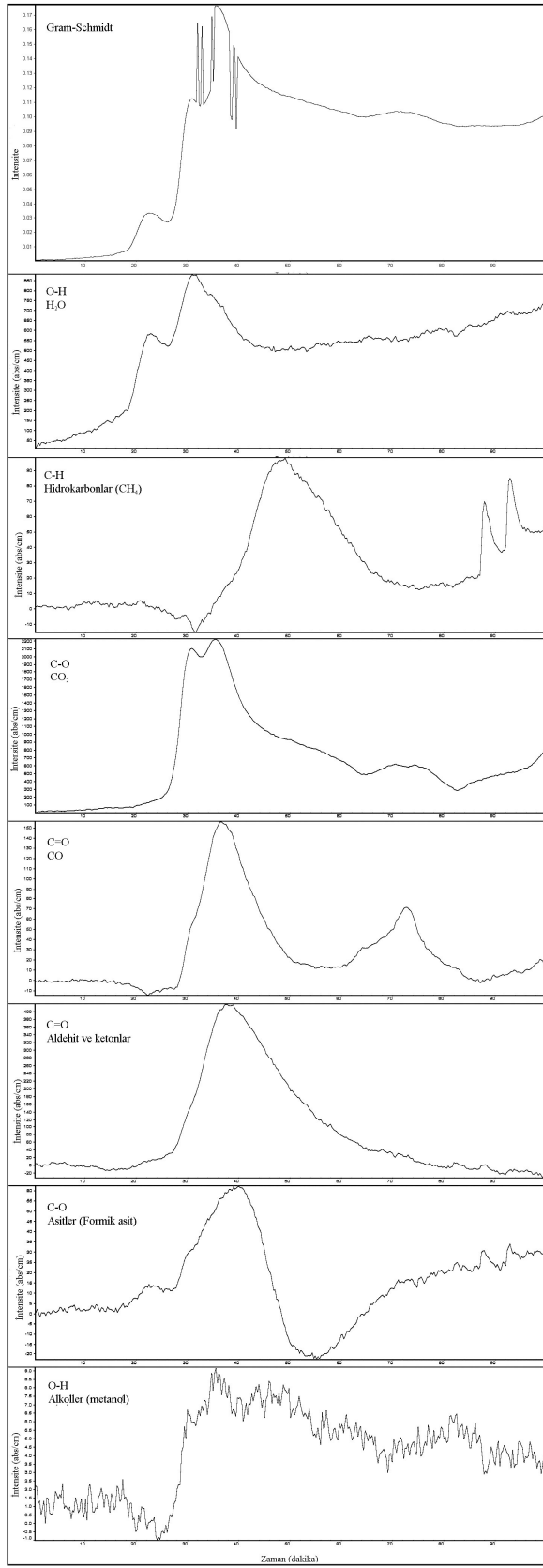
sonucu oluşan ana uçucu bileşen karbon dioksittir. Su buharı, hidrokarbonlar, aldehit ve ketonların oluşumu da göze çarpmaktadır (Şekil 7.16).



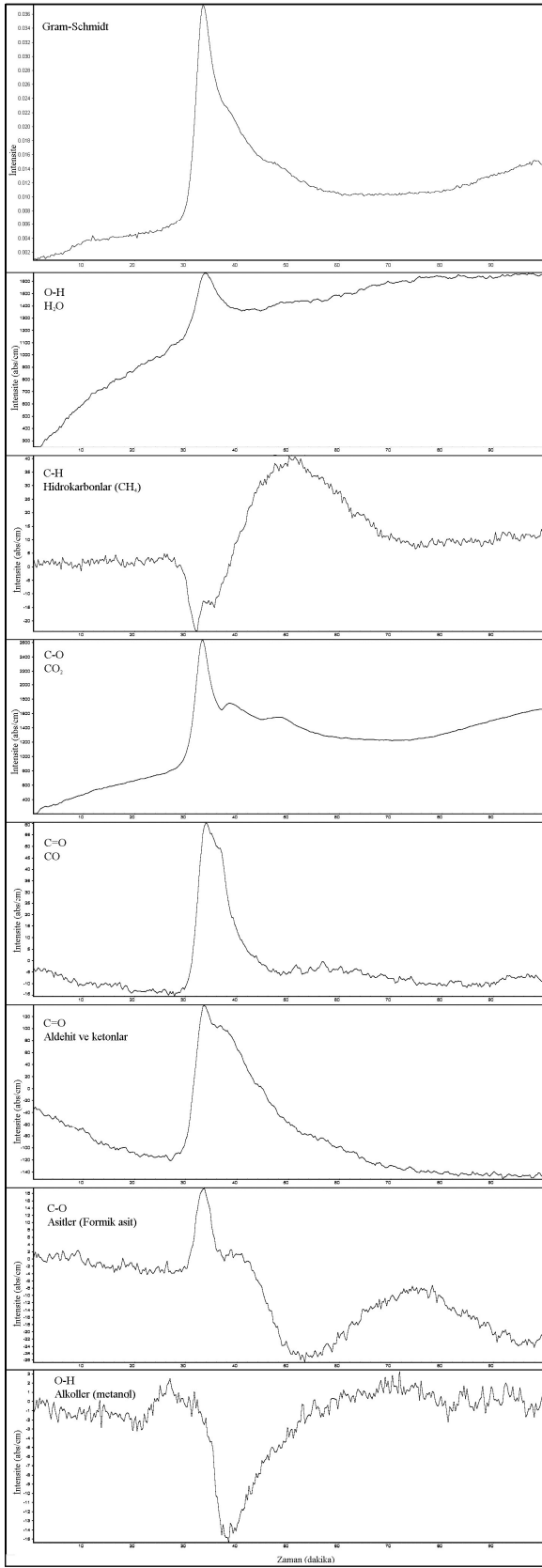
Şekil 7.9.Hammadde bileşenleri TGA-FTIR spektrumları: a)Ksiloz, b) Selüloz, c) Lignin



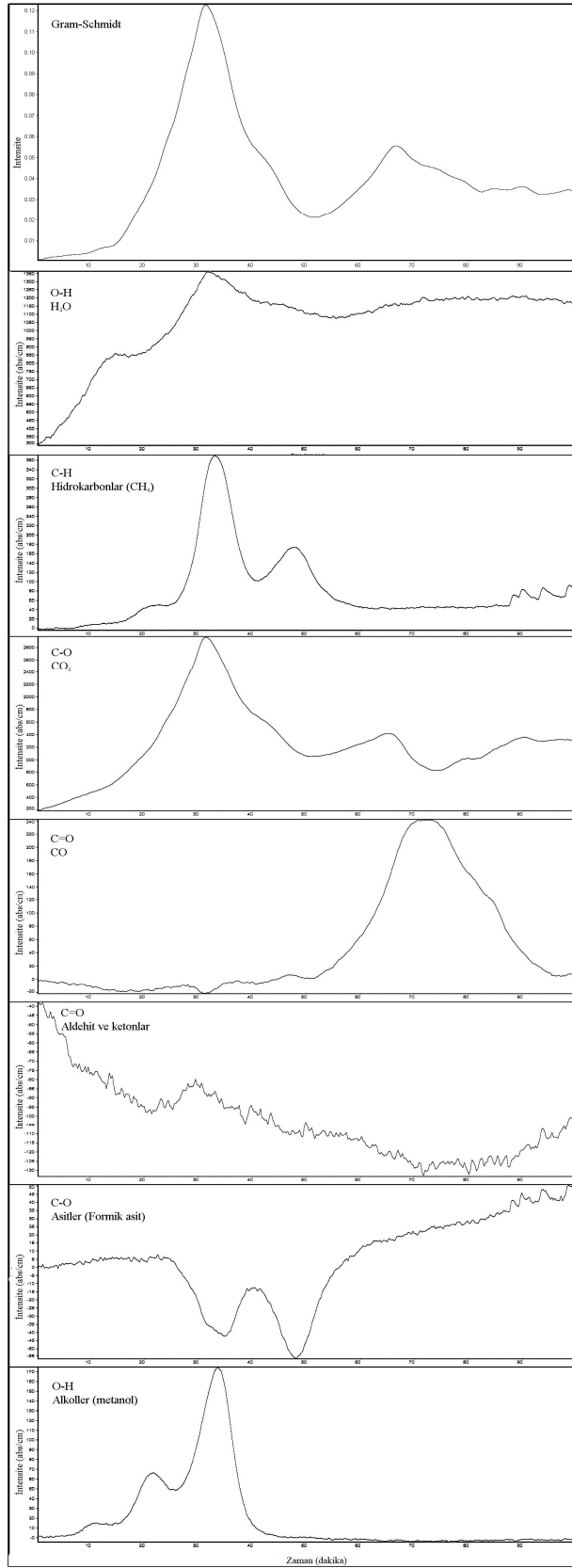
Şekil 7.10. Hammadde TGA-FTIR spektrumları: a)Fıstık çamı kozalağı, b) Pirina, c) Ayçiçeği tarla atığı



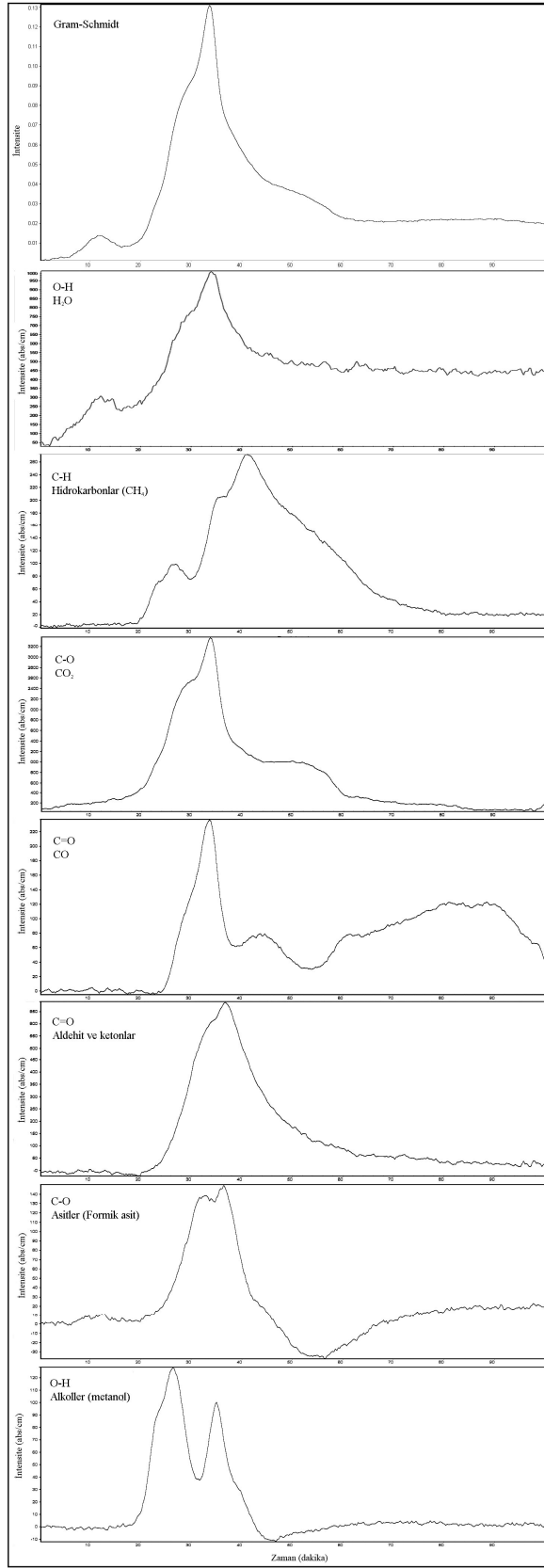
Şekil 7.11. Ksilozun ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



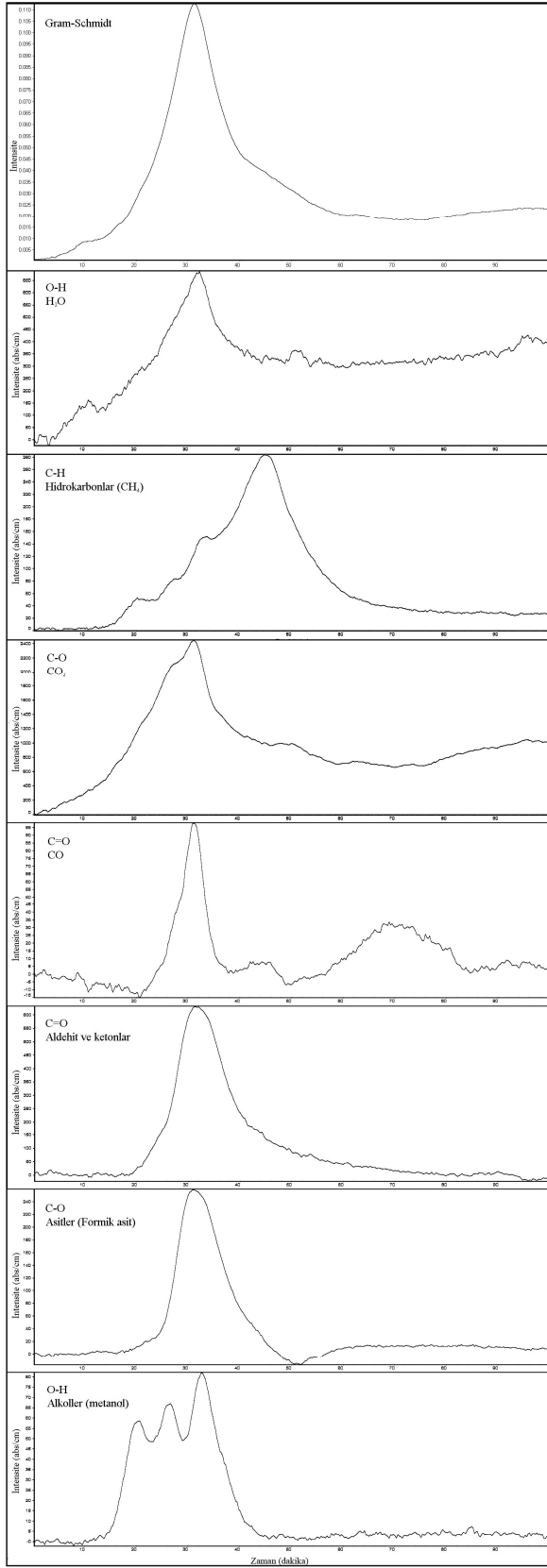
Şekil 7.12. Selülozun ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



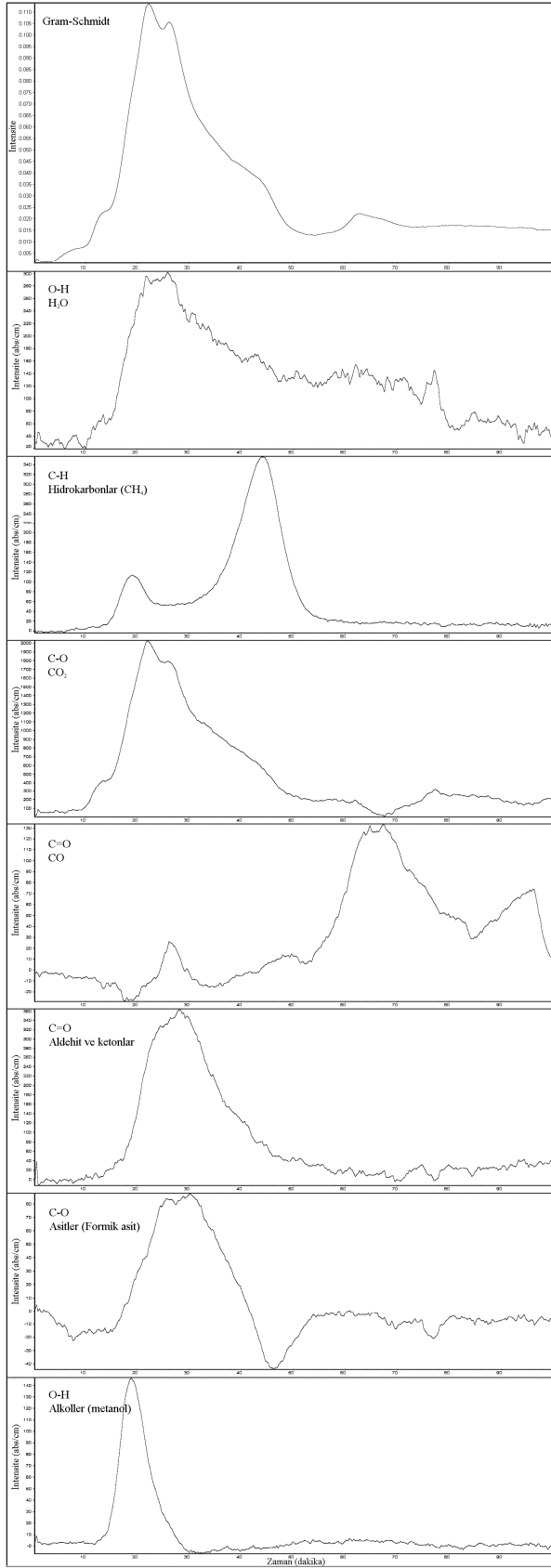
Şekil 7.13. Ligninin ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



Şekil 7.14. Fıstık çamı kozalağının ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



Şekil 7.15. Pirinanın ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



Şekil 7.16. Ayçiçeği tarla atığının ısı bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler

7.2. Kinetik İfadelerin Türetilmesi

TGA analizi sonucunda elde edilen veriler yardımıyla çizilen ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri ve $\ln(-\ln(1-x)/T^2)$ 'ye karşılık $1/T$ grafikleri incelendiğinde, biyokütle ve biyokütle bileşenlerinin farklı bozunma sıcaklığına ve süresine sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum, hammaddelerin sahip oldukları yapısal farklılıklar ile açıklanmaktadır.

$\ln(-\ln(1-x)/T^2)$ 'ye karşılık $1/T$ eğrileri, meydana gelen ağırlık kayıpları da dikkate alınarak, biyokütleyi oluşturan ana bileşenlerin bozunmaları doğrultusunda alt gruplara ayrılmıştır. Piroliz süresince oluşan 1. mertebeden olduğu varsayılan tepkimeler için dönüşüm sıcaklıkları ve Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü sonuçları Çizelge 7.5'te verilmiştir.

Biyokütle örnekleri için piroliz sürecinin genel olarak üç ana basamaktan oluştuğu belirlenmiştir. Biyokütlerde bulunan nemin uzaklaşması ilk kütle kaybını oluşturmaktadır ve bu kısım hesaplamalarda dikkate alınmamıştır. Piroliz işleminde sırasıyla hemiselüloz, selüloz ve lignin bozunmalarının gerçekleştiği görülmüştür. Biyokütle bileşenlerinden ksiloz ve ligninin bozunması üç basamakta gerçekleşirken selülozun bozunmasının bir basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir.

Çizelge 7.6 incelendiğinde, biyokütle örneklerinin ısı bozunmalarının başlayabilmeleri için gerekli olan aktivasyon enerjisinin $53-94 \text{ kJ mol}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. Genel olarak, biyokütle örneklerinin büyük kısmının bozunmasının $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca R^2 değerlerinin 1'e çok yakın çıkması 1.dereceden reaksiyonlara ait eğrilerin lineer olduğunu, dolayısıyla yapılan çalışmanın doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 7.6.Piroliz kinetik sabitleri

Örnek	Sıcaklık Aralığı (°C)	E (kJ mol ⁻¹)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ksiloz	173-249	104,57	5,700 x10 ⁹	0,8979
	258-355	52,13	6,560 x10 ³	0,9748
	360-690	10,11	0,106x10 ¹	0,9545
Selüloz	291-352	252,87	2,288 x10 ²¹	0,9989
Lignin	210-416	56,05	5,021x10 ³	0,9614
	416-490	5,02	2,083x10 ⁻²	0,9716
	672-874	24,28	0,421x10 ¹	0,9790
Prina	188-350	52,80	3,110 x10 ⁴	0,9969
	350-410	25,81	0,310 x10 ¹	0,9956
	410-535	15,05	0,130 x10 ¹	0,9813
Fıstık Çamı Kozalağı	210-310	93,52	3,960 x10 ⁸	0,9842
	310-380	63,31	2,360 x10 ⁵	0,9841
	380-620	6,46	0,980 x10 ¹	0,9910
Ayçiçeği	160-275	56,45	4,630 x10 ⁴	0,9880
	275-380	24,66	1,990 x10 ¹	0,9485
	380-520	8,94	0,060 x10 ¹	0,9894

7.3. Sabit Yataklı Rektör Piroliz Sonuçları

Sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri 10 °C/dakika ısıtma hızında, 550 °C son sıcaklıkta, 100 cm³/dakika akış hızında azot gazı geçirilerek uygulanmıştır. Deneyler sırasında sürükleyici gaz kullanılmasının nedeni ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemek ve sıvı ürün verimini arttırmaktır. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı, gaz ürünler ile oluşan su verimleri hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Biyokütle bileşenleri için hesaplanan sıvı ürün verimleri en düşükten yükseğe lignin, ksiloz, selüloz pirolizi ile elde edilmiştir. Yapılan çalışmada, pirinanın sıvı ürün veriminin (% 32,36) diğer hammaddelerle karşılaştırıldığında fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, pirinanın yağlı bitki olması ile açıklanmaktadır. Fıstık çamı kozalağı odunsu bir yapıya sahip olup, %18,88 ile en düşük sıvı ürün verimi bu hammaddeden elde edilmiştir. Katı ürün verimleri incelendiğinde ise % 31,20 ile en yüksek verimin lignin içeriği yüksek olan fıstık çamı kozalağından elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 7.7. Piroliz ürün verimleri

Biyokütle	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su (%)	Gazürün verimi (%)
Ksiloz	20,50	18,23	26,86	34,41
Selüloz	18,29	24,28	18,83	38,60
Lignin	42,25	11,46	21,22	25,07
Fıstık çamı kozalağı	31,20	18,88	18,65	31,27
Prina	26,62	32,36	13,83	27,19
Ayçiçeği tarla atığı	27,58	22,57	22,68	27,17

7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi

Sabit yataklı reaktörde uygulanan piroliz sonrasında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz, FT-IR, TGA-FTIR, GC-MS ile karakterizasyonları yapılmış ve sonuçlar bu bölümde sunulmuştur.

7.4.1. Sıvı ürünlerin elementel analizi

Seçilen üç biyokütle ve bileşenlerinin sabit yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere öncelikle elementel analiz uygulanarak C, H, N ve O içeriği belirlenmiş ve üst ısıl değerleri Du-long eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır (Çizelge 7.8).

Sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri 22,01 ile 32,06 MJ/kg arasında değişmektedir. Hidrojen/karbon oranlarının ksiloz ve selüloz sıvı ürünüde 1,20-1,30; ayçiçeği tarla atığı, fıstık çamı kozalağı ve pirina sıvı ürünlerinde ise 1,40-1,60 civarında olduğu görülmüştür. Sıvı ürünlerin oksijen içeriklerinin yüksek olması, iyileştirme yapılmadan doğrudan kullanılmalarına engel olmaktadır.

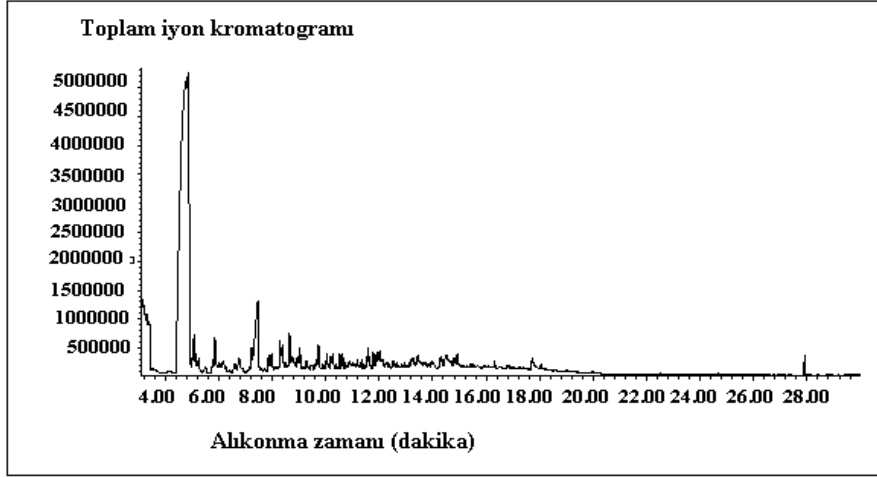
Çizelge 7.8. Farklı biyokütlelerden ve bileşenlerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları, üst ısıl değerleri ve molar gösterimleri

Sıvı ürün	Bileşen(% ağırlıkça)					
	C	H	N	O*	Üst Isıl değeri(MJ/kg)	Moleküler formül
Ksiloz	58,131	6,045	0,186	35,385	22,010	CH _{1,24} N _{0,002} O _{0,46}
Selüloz	55,456	6,073	0,241	38,230	20,630	CH _{1,30} N _{0,003} O _{0,52}
Lignin	64,962	7,658	1,903	25,477	23,37	CH _{1,40} N _{0,025} O _{0,29}
Fıstık çamı kozalağı	63,750	7,796	0,795	28,659	27,310	CH _{1,46} N _{0,01} O _{0,33}
Prina	67,860	8,965	1,919	21,256	32,060	CH _{1,57} N _{0,02} O _{0,23}
Ayçiçeği tarla atığı	66,505	7,850	3,200	22,445	29,780	CH _{1,41} N _{0,04} O _{0,25}

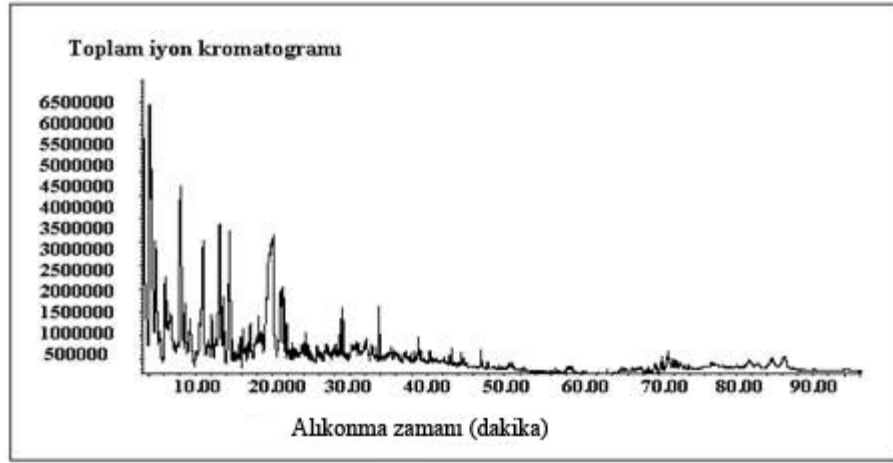
*Farktan hesaplanmıştır.

7.4.2. Sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları

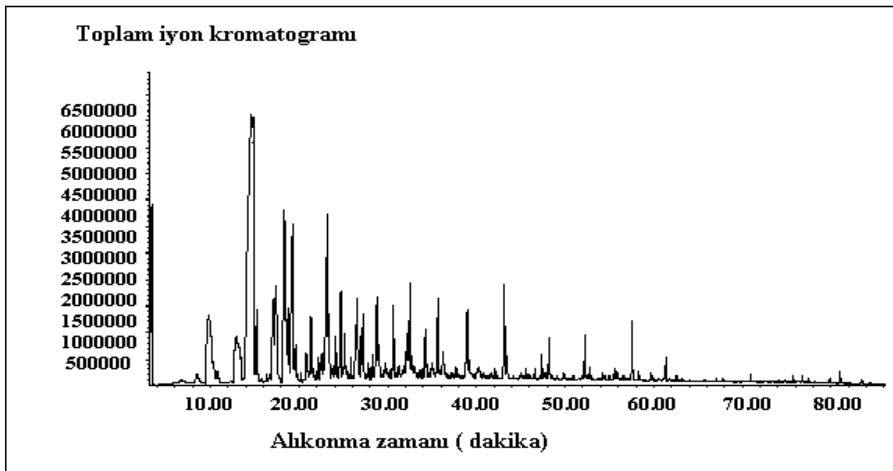
Biyokütle bileşenlerine ait sıvı ürünlerin hidrokarbon dağılımları GC-MS ile belirlenmiştir. Ksiloz, selüloz ve ligninden elde edilen sıvı ürünlerin kromatogramları Şekil 7.17-7.19’da verilmiş olup, sonuçları Çizelge 7.9’da karşılaştırılarak incelenmiştir. Ksilozdan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramında dikkat çeken pikler furfural bileşikleridir. Formilfuran %67’lik alan ile ksiloz sıvı ürününün büyük kısmını oluşturmaktadır. Selülozdan elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramında dikkat çeken piklerin furanlar olduğu görülmüştür. 2-furan karboksaldehit, 2-etil furan, 1,2-furanil etanon, 5-metil-2-furan karboksaldehit dikkat çeken piklerdir. Kromatogramlar arasında diğerlerinden kolaylıkla ayrılan lignin sıvı ürününe ait olanıdır. Lignin aromatik yapısı ile diğerlerinden oldukça farklıdır. Bu sıvı üründe en şiddetli pikleri fenolik bileşikler oluşturmaktadır. 2,4-dimetil fenol, 2-metoksi- fenol (guaiac), 2-metoksi-4-metilfenol en çok dikkat çeken bileşiklerdir.



Şekil 7.17. Ksiloz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 7.18. Selüloz sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 7.19. Lignin sıvı ürünü GC/MS kromatogramı

Çizelge 7.9. Biyokütle bileşenleri sıvı ürün GC/MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alınma Süresi(dakika)			Alan (%)		
		Ksiloz	Selüloz	Lignin	Ksiloz	Selüloz	Lignin
<u>Aldehitler</u>							
2-Furankarboksaldehit	C ₅ H ₄ O ₂	-	4,03/4,17	-	-	13,39	-
2-Furankarboksaldehit, 5-metil-	C ₆ H ₆ O ₂	-	7,92/8,03/8,12	-	-	8,83	-
2-Furankarboksaldehit	C ₆ H ₆ O ₃	-	21,17/21,26/	-	-	2,13	-
Benzaldehit, 4-hidroksi-3-metoksi-	C ₈ H ₈ O ₃	-	-	28,78	-	-	1,84
Benzaldehit, 3,4-dimetoksi-	C ₉ H ₁₀ O ₃	-	-	32,17	-	-	0,93
<u>Asitler</u>							
Hekzadekanoik asit,	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6,18	-	-	0,83	-	-
Benzenasetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	34,25/34,37/ 38,98	-	-	2,79
<u>Alkenler</u>							
2-Penten, 3,4-dimetil-	C ₇ H ₁₄	-	6,71	-	-	1,35	-
1-Octen, 3,3-dimetil	C ₉ H ₁₈	-	17,75	-	-	0,81	-
<u>Alkoller</u>							
1,4-Benzendiol	C ₆ H ₆ O ₂	-	8,61/8,71	-	-	1,9	-
<u>Aromatikler</u>							
Furan, 2-etil-	C ₆ H ₈ O	-	4,73/4,85/4,94	-	-	4,29	-
Furfural, formilfuran	C ₅ H ₄ O ₂	4,77/4,81/4,89	-	-	67	-	-

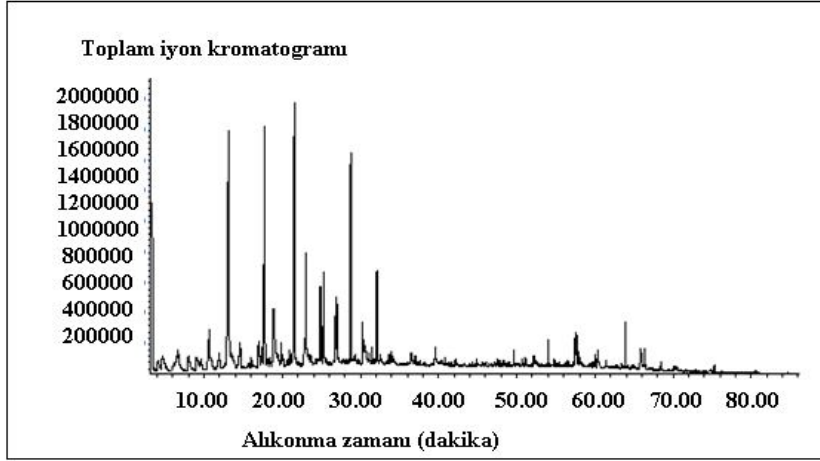
Çizelge 7.9. (Devam) Biyokütle bileşenleri sıvı ürün GC/MS sonuçları

2-Furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂	5,07	-	-	1,59	-	-
Benzofuran, 2-metil	C ₁₀ H ₁₀ O	8,95/9,03	-	-	1,32	-	-
Benzen, 1,2-dimetoksi	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	17,13	-	-	2,34
5-Hidroksimetilfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	-	20,81	-	-	1,63	-
2,3-Dimetoksi-toluen	C ₉ H ₁₂ O ₂	-	-	21,34	-	-	1,19
1,1'-Bifenil	C ₁₂ H ₁₀	-	-	27,28	-	-	0,89
<i>Ketonlar</i>							
Etanon, 1-(2-furanil)	C ₆ H ₆ O ₂	5,86	6,04/6,17	-	1,46	3,51	-
2-Siklopenten-1-one, 3-metil	C ₆ H ₈ O ₂	5,77/6,77/7,88 8,80/9,28	-	-	2,86	-	-
2-Siklopenten-1 on, 2,3 dimetil	C ₇ H ₁₀ O	7,98	-	-	0,86	-	-
2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	C ₆ H ₈ O ₂	-	10,59/11,01/11,10/ 14,74	-	-	6,83	-
3,4-Dihidroksi-6-metil 2H-piran-2-on	C ₆ H ₈ O ₂	-	14,44	-	-	4,35	-
1H-Inden-1-on, 2,3-dihidro -3-metil	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	-	21,49	-	-	1,20	-
Etanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)	C ₉ H ₁₀ O ₃	-	-	32,58/35,03	-	-	2,84
Etanon, 1-(3,4-dimetoksifenil)	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	-	-	35,03/35,70	-	-	1,82
<i>Fenoller</i>							
Fenol	C ₆ H ₆ O	7,24	9,09/9,28	9,81/9,85	0,87	2,13	4,57
Fenol, 2-metil-	C ₇ H ₈ O	8,30	-	12,91	1,02	-	1,36
Fenol, 3-metil-	C ₇ H ₈ O	8,65	-	-	1,29	-	-
Fenol, 2-4-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	9,74/10,04	16,17/17,18	15,22/17,41	1,41	2,05	4,13
Guaiakol	C ₇ H ₈ O ₂	-	-	14,33/14,61/14,6 14,74/14,85	-	-	30,09
Fenol, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metil	C ₁₅ H ₂₄ O	14,51	-	-	1,29	-	-
Fenol, 3-5-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	-	18,21	18,55/19,43	-	1,14	1,29

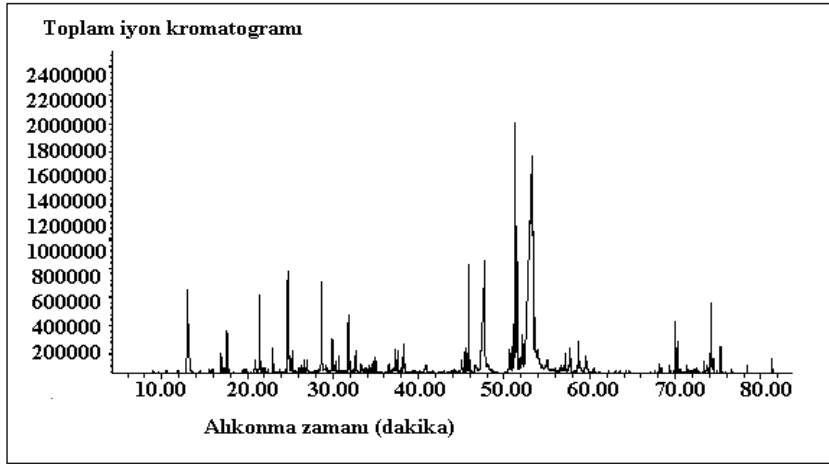
Çizelge 7.9. (Devam) Biyokütle bileşenleri sıvı ürün GC/MS sonuçları

2-Metoksi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	18,45/18,79/ 19,29	-	-	9,64
Fenol, 2,4,6-trimetil	C ₉ H ₁₂ O	-	-	19,61/20,81/ 22,78	-	-	1,09
Fenol, 4-etil-2-metoksi	C ₉ H ₁₂ O ₂	-	-	23,04/23,21/23,2 6	-	-	6,15
4-vinil-2-metoksi-fenol	C ₉ H ₁₂ O ₂	-	-	24,71	-	-	1,65
Fenol 2-metoksi-4-(1-propenil)-	C ₈ H ₈ O ₂	-	-	30,66/31,25	-	-	1,76
<i>Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar</i>							
Naftalen, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	11,79/12,02/ 13,27/13,45	-	23,42/24,13	2,09	-	2,04
Naftalen	C ₁₀ H ₈	-	21,81/22,51/22,73	18,30	-	1,16	4,02
Naftalen, 2,6-dimetil	C ₁₂ H ₁₀	-	-	28,28/28,92/ 29,05	-	-	1,47
Atresen	C ₁₅ H ₁₂	-	-	43,17/43,46/ 48,21	-	-	3,19
Fenantren, 3,6-dimetil	C ₁₆ H ₁₄	-	-	52,25/57,58	-	-	1,58
<i>Diğerleri</i>							
3,6-Dianhidro-alfa-d-glukopiranos (levoglukosan)	C ₆ H ₈ O ₄	-	19,39/19,49/19,51/ 19,70/19,95/20,10	-	-	17,90	-

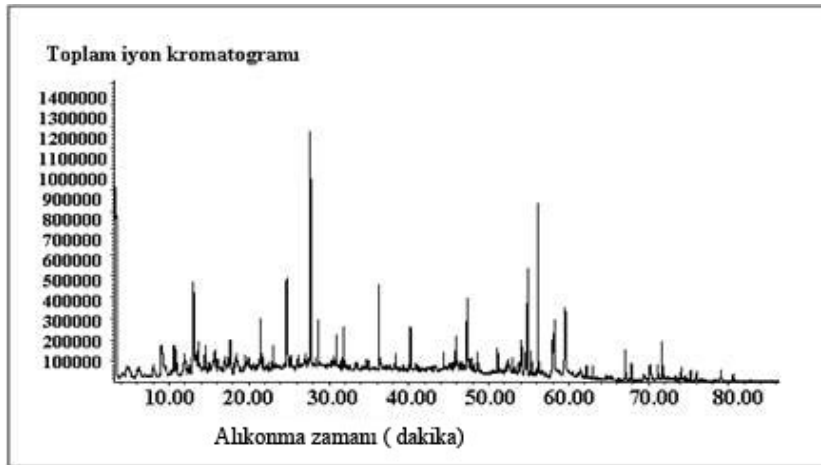
Sıvı ürünlerin hidrokarbon dağılımları GC-MS ile belirlenerek üç farklı biyokütleden elde edilen kromatogramlar Şekil 7.19-7.21’de verilmiştir. Çizelge 7.10’da kütüphane taraması sonuçları karşılaştırılmış olup, hammadde bileşiminin sıvı ürüne etkileri incelenmiştir. Fıstık çamı kozalağından elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramında dikkat çeken piklerin fenolik bileşikler olduğu görülmektedir. 2-metoksifenol (guaiak), 4-etil-2-metoksi-fenol, 4-vinil-2-metoksi-fenol bileşikleri çam kozalağı sıvı ürününün büyük kısmını oluşturmaktadır. Ayçiçeği tarla atığından elde edilen sıvı ürün çam kozalağı sıvı ürününe benzer bir kromatograma sahiptir. Bu katranda da en şiddetli pikleri yine fenolik yapılar oluşturmaktadır. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürününde en çok dikkat çeken bileşikler 2-metoksifenol, 2-metoksi-4-(1propenil)-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol ve hegzadekanoik asittir. Kromatogramlar arasında diğerlerinden kolaylıkla ayrılan pirina sıvı ürününe ait olandır. Pirina hammadde olarak da diğerlerinden oldukça farklıdır. Bu katranda en şiddetli pikleri karboksilik asitler oluşturmaktadır. Hekzadekanoik asit (Palmiti), oktadekanoik asit ve metil stearat en çok dikkat çeken bileşiklerdir.



Şekil 7.20. Fıstık çamı kozalağı sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 7.21. Pirina sıvı ürünü GC/MS kromatogramı



Şekil 7.22. Ayçiçeği tarla atığı sıvıürünü GC/MS kromatogramı

Çizelge 7.10. Biyokütle sıvı ürünleri GC/MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alkonma Süresi (dakika)			Alan (%)		
		Fıstık çamı kozalağı	Pirina	Ayçiçeği tarla atığı	Fıstık çamı kozalağı	Pirina	Ayçiçeği tarla Atığı
<u>Aldehitler</u>							
Benzaldehit,4-hidroksi-3-metoksi-	C ₈ H ₈ O ₃	26,80	-	-	2,24	-	-
<u>Asitler</u>							
Hekzadekanoik asit, metil ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	45,90	-	-	3,10	-
Hekzadekanoik asit, Palmiti	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	47,77	47,29	-	13,01	5,68
9,12-Oktadekanoik asit, metil	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	-	51,05	-	-	1,56	-
9-Oktadekanoik asit, metil ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	-	51,33 52,08	-	-	59,48	-
Naftalenkarboksilik asit	C ₂₁ H ₃₂ O ₂	-	-	54,72	-	-	6,25
Kaur-16-en-19-oik asit	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	-	-	54,88	-	-	8,09
Benzenasetik asit	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	57,43	-	-	1,14	-	-
Fenantrenkarboksilik asit	C ₂₉ H ₂₈ O ₂	57,78	-	-	1,02	-	-
Kaurenenoik asit	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	-	-	59,58	-	-	8,80
Dehidroabietik asit,metil ester	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	63,92	-	-	1,52	-	-
<u>Alkanlar</u>							
2,6,10,14,18,22-Tetrakosaheksan	C ₃₀ H ₆₂	-	70,04	-	-	1,63	-
<u>Alkoller</u>							
1,2-Benzendiol	C ₆ H ₆ O ₂	18,90/22,86	-	-	6,81	-	-
2-Propan-2-di-ol	C ₃ H ₈ O ₂	-	-	58,21	-	-	5,49

Çizelge 7.10. (Devam) Biyokütle sıvı ürünleri GC/MS sonuçları

<u>Aromatikler</u>							
2,3-Dimetoksitoluen	C ₉ H ₁₂ O ₂	19,88	-	-	0,74	-	-
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	24,88			2,11		
Naftalin (PAH)	C ₁₄ H ₂₀	-	29,93	-	-	1,03	-
1-metil-7-(1-metiletil)-fenantren (PAH)	C ₁₈ H ₁₈	54,04	-	-	0,86	-	-
<u>Ketonlar</u>							
2-Siklopenten-1-on,2-hidroksi	C ₆ H ₈ O ₂	10,71	-	-	3,09	-	-
2-Siklopenten-1-on,3- etil,2 hidroksi-	C ₇ H ₁₀ O ₂	14,62	-	-	2,39	-	-
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)etanon	C ₉ H ₁₀ O ₃	30,30	-	-	1,14	-	-
<u>Fenoller</u>							
Fenol, 2-metoksi-	C ₇ H ₈ O ₂	13,16	13,02	13,04	19,16	3,46	14,89
Fenol,3-metil-	C ₈ H ₁₀ O	17,00	-	-	1,92	-	-
2-metoksi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	17,36	17,63	-	0,75	1,95	-
Fenol,4-etil-2metoksi	C ₉ H ₁₂ O ₂	21,57	21,45	21,45	13,54	2,85	4,33
4-vinil-2-metoksi-fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	23,04	-	-	4,40	-	-
Fenol,-2,6-dimetoksi-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	24,73	24,71	-	3,52	6,25
2-metoksi-4-propil-fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	25,28	-	-	3,08	-	-
Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	26,98	28,66	28,66	12,07	3,12	3,76
<u>Diğerleri</u>							
Kaleren	C ₁₅ H ₂₄	-	-	27,68	-	-	17,08
5-Asetoksimetil-3-(1,1-dimetilalil)-2-metoksikromon				56,18			13,34
2H-1, 4a-Etanonaftalen-1-ol	C ₁₂ H ₂₀ O	32,10			4,08		
2,4-Dimetil-3-(3'-metilbüta-1'2'-dienil) anilin	C ₁₃ H ₁₇ N	-	-	36,27	-	-	6,03

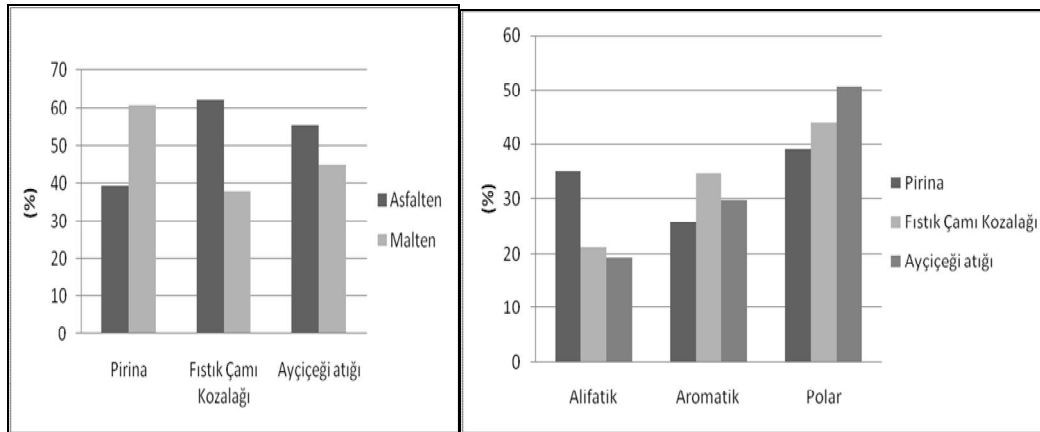
7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Hammaddelerden sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlere uygulanan sütun kromatografisi ile alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonların verimi belirlenmiştir (Şekil 7.23).

Fıstık çamı kozalağı için pentanda çözünen kısım % 37,88, çözünmeyen kısım (asfaltenler) ise % 62,12 olarak bulunmuştur. Ardından pentanda çözünenler silikajel ile hazırlanan kolona yüklenmiş ve alifatik, aromatik ve polar alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Sıvı ürünün % 21,33 oranında alifatik fraksiyon içerdiği görülmüştür.

Pirinanın pirolizinden elde edilen sıvı ürün için pentanda çözünen kısım % 60,66, çözünmeyen kısım ise % 39,34 olarak bulunmuştur. Sütun kromatografisi ile sıvı ürünün % 35,15 alifatik, % 25,74 aromatik ve % 39,11 polar fraksiyon içerdiği görülmüştür.

Ayçiçeği tarla atığından elde edilen sıvı ürün için pentanda çözünen kısım % 56,84, çözünmeyen kısım ise % 43,16 olarak bulunmuştur. Sütun kromatografisi sonrasında sıvı ürünün % 19,4 alifatik fraksiyon içerdiği görülmüştür.

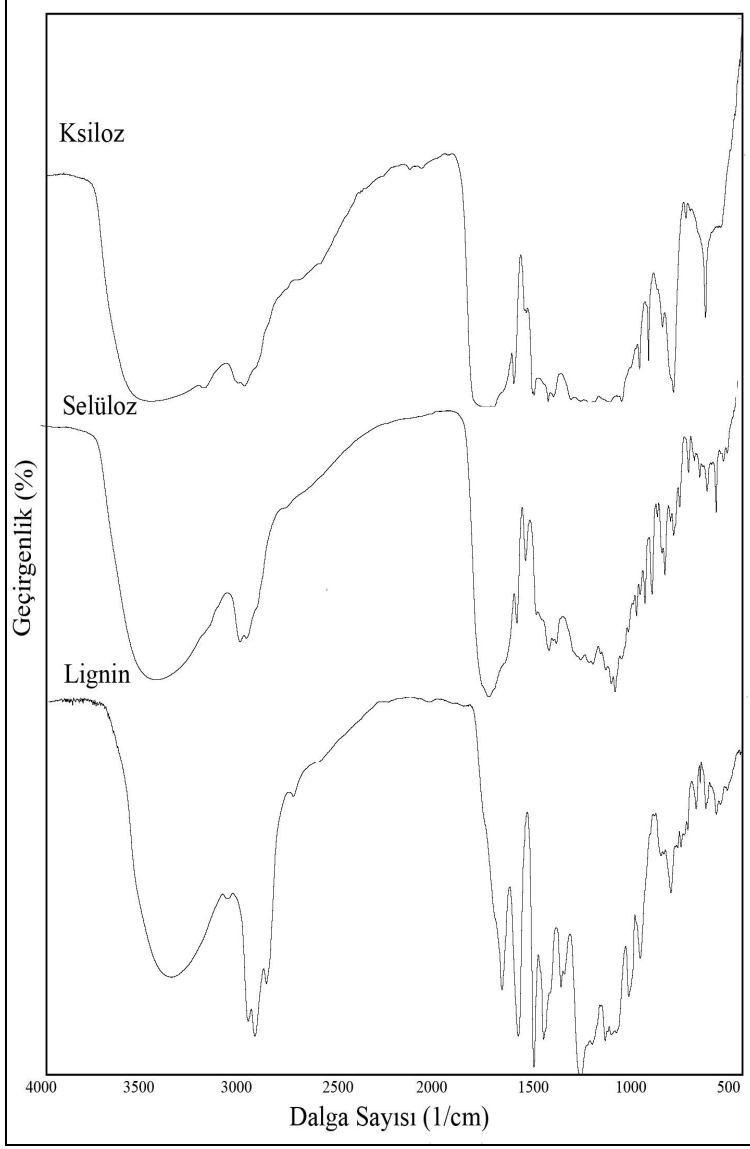


Şekil 7.23. Sütun kromatografisi sonuçları

7.4.4. Piroliz sıvı ürünleri ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları

Ksiloz, selüloz, lignin sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları Şekil 7.24'te ve sıvı ürünler için fonksiyonel gruplar çizelge 7.11'de verilmiştir.

Hammadde bileşenleri sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, birçok ortak fonksiyonel gruba sahip oldukları görülmektedir. 3450-3200 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş ve yaygın -OH gerilim titreşimleri ile hidroksil gruplarının, 3010-2900 cm^{-1} arasında görülen gerilim titreşimleri ile alifatik hidrojenlerin (C-H) varlığı görülmüştür. 1650-1750 cm^{-1} gözlenen titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığını göstermiştir. 1590, 1510, 1460 ve 1360 cm^{-1} civarında aromatik C=C bandı ve 1280-1010 cm^{-1} 'de eter bantları görülmüştür. Alkenlerin varlığı ise 1500-1620 cm^{-1} ve 810-980 cm^{-1} civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılmıştır.



Şekil 7.24. Hammadde bileşenleri sıvı ürün FT-IR spektrumları

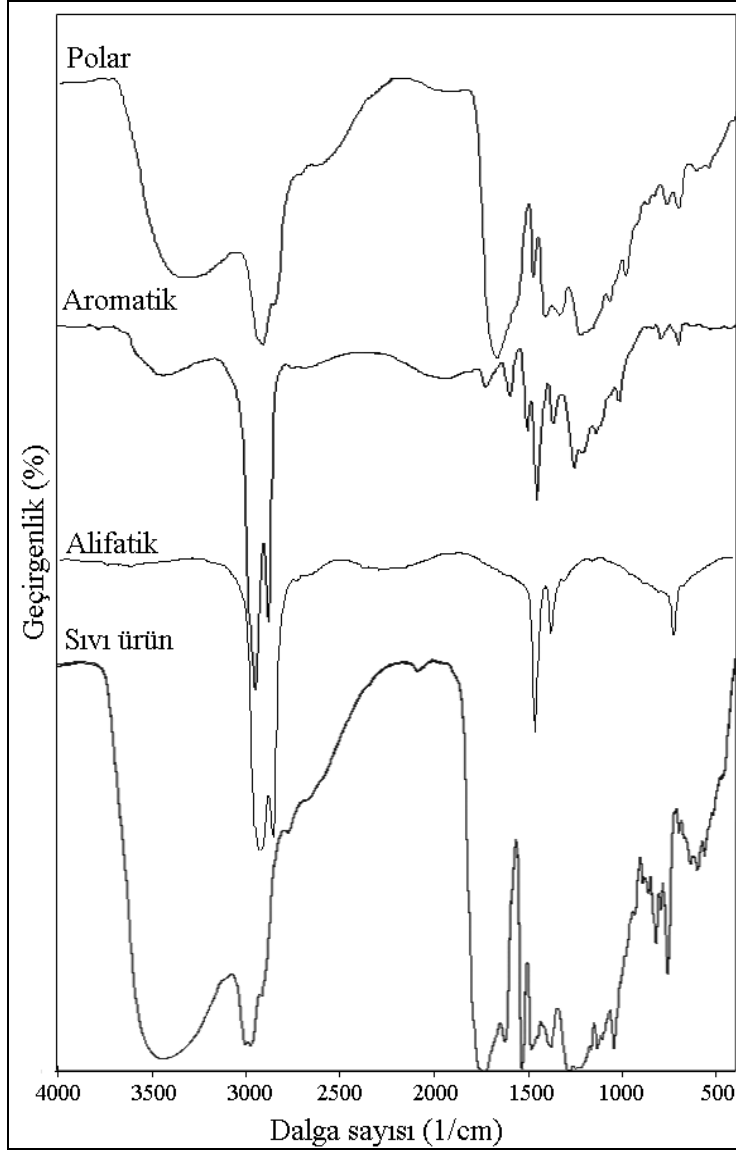
Çizelge 7.11. Hammadde bileşenleri sıvı ürün FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Ksiloz	Selüloz	Lignin
O-H gerilim titreşimleri	3400-3200	3412	3393	3354
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri	3010-2900	2936	2968/2935	2963/2930
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri	2900-2700	2936	2935	2871
Alken gerilim titreşim bandı (C-C)	1700-1400	1567	1562/1519	1593/1513
Ketonun karbonil titreşim bandı	1750-1650	1712	1705	1675
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1480-1325	1464/1366	1399/1362	1464/1375
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1390-1370	1366	1362	1376
C-O gerilim titreşim bandı	1270-1240	1277/1180	1239/1064	1272/1031
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1170-1100	1140	1176	1120

Sıvı ürünler ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 7.25 – 7.27’de verilmiştir. Çizelge 7.12 – 14’te yine sıvı ürünler ve alt fraksiyonları için fonksiyonel gruplar verilmiştir.

Sıvı ürünlere ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, 3400-3200 cm⁻¹ dalga boyu civarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimleri ile hidroksil gruplarının varlığı, bunu takiben 3010-2850 cm⁻¹ arasında görülen gerilim titreşimleri ile –CH₂, -CH₃ fonksiyonel gruplarından kaynaklanan (C-H) varlığı görülmüştür. 1650-1750 cm⁻¹ arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehytlerin varlığını göstermiştir. 1610, 1510 ve 1460 cm⁻¹’de aromatik C=C bandı ve 1280-1010 cm⁻¹’de eter bantları görülmüştür. Alkenlerin varlığı ise 1500-1620 cm⁻¹ ve 810-995 cm⁻¹ civarlarında görülen titreşimlerden

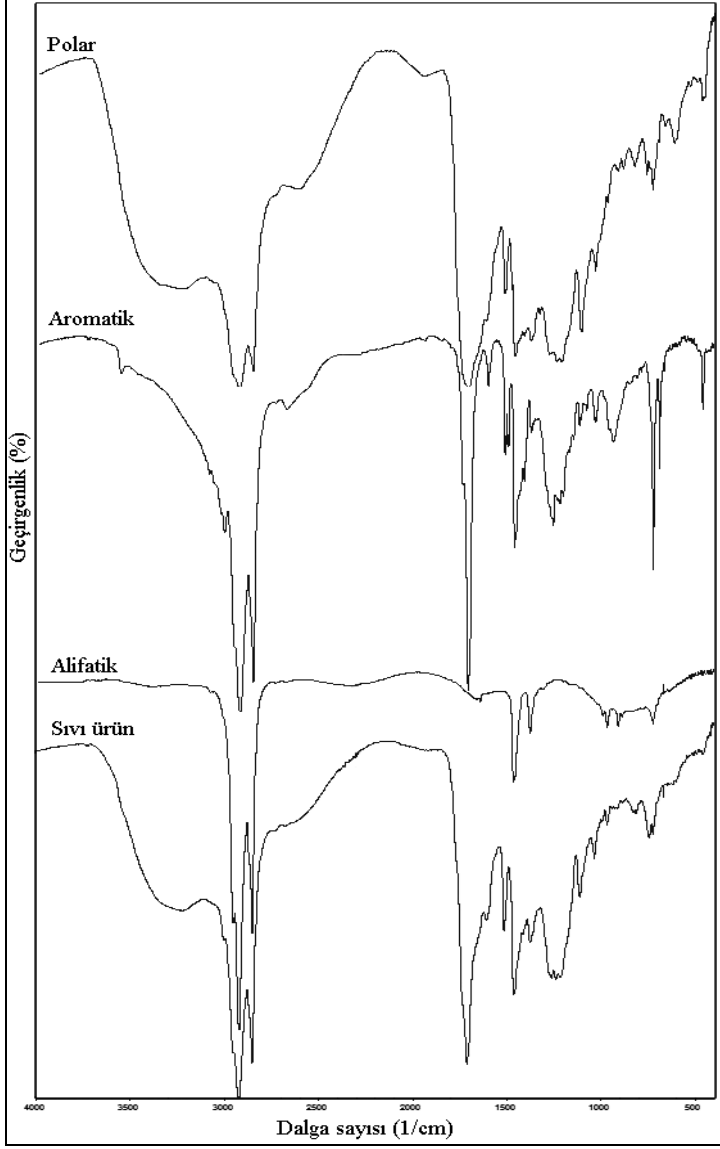
anlaşılmıştır. FT-IR spektrumlarında en çok dikkat çeken alifatik alt fraksiyonda O-H titreşim bantlarının olmaması ve bu fraksiyonda yalnızca alkan ve alken varlığının gözlenmiş olmasıdır. Alifatik alt fraksiyonlar sıvı ürünün oksijenli bileşikler içermeyen, standart dizele benzer özellik gösteren kısımlarıdır [43].



Şekil 7.25. Fıstık çamı kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları

Çizelge 7.12. Fıstık çamı kozalağı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

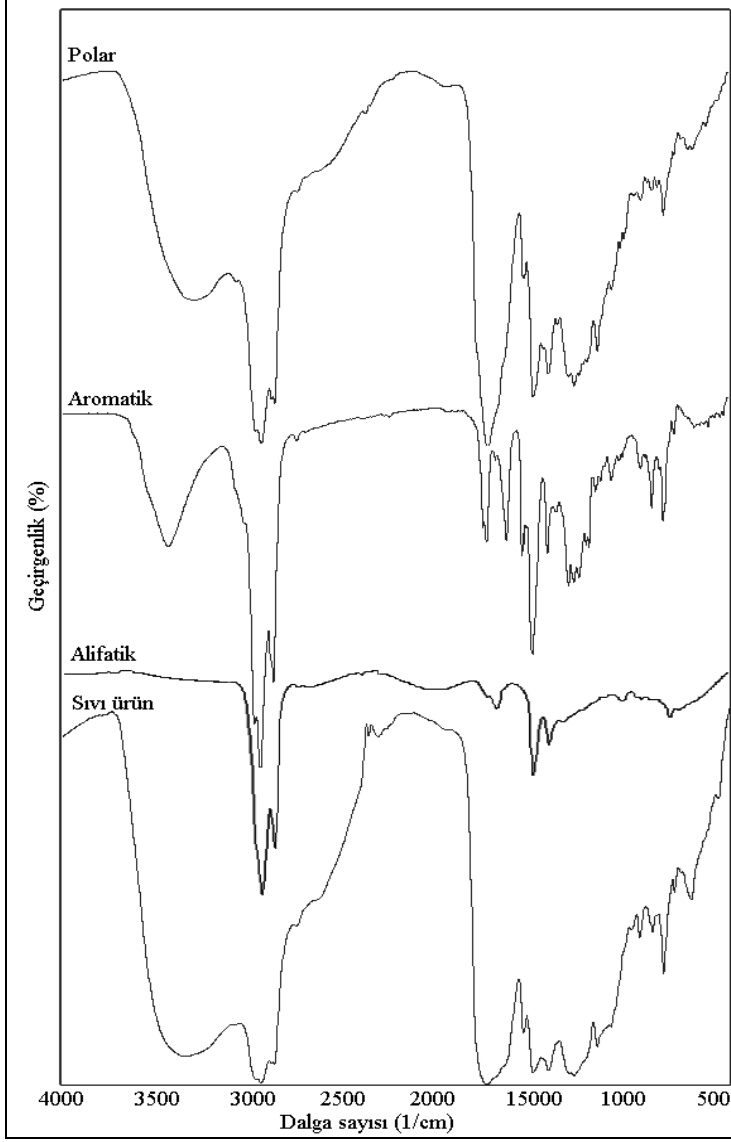
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (1/cm)	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3400-3200	3394	-	3400	3343
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri	3010-2900	2961/2935	2922	2923	2931
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri	2900-2700	2850/2736	2854	2854	2860
Alken gerilim titreşim bandı (C-C)	1700-1400	1601	-	1602/1511	1514
Ketonun karbonil titreşim bandı	1750-1650	1711	-	1724	1707
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1480-1325	1465	1463	1461	1455
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1390-1370	1363	1376	1375	1379
C-O gerilim titreşim bandı	1270-1240	1267/1234	-	1267	1270
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1170-1100	1154/1122	-	1152	1032



Şekil 7.26. Pirina sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları

Çizelge 7.13. Pirina sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3400-3200	3233	-	3555	3234
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetricC-H titreşimleri	3010-2900	3003/2926	2954/2924	3006/2924	2927
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetricC-H	2900-2700	2854	2853	2854/2676	2855
Alken gerilim titreşim bandı (C=C)	1700-1400	1608	1464	1604	1516/1481
Ketonun karbonil titreşim bandı	1750-1650	1711	1659	1710	1712
Alifatik CH ₂ gruplarınınmakaslama titreşimbandı	1480-1325	1464	1464	1464	1463
Alifatik CH ₃ gruplarının simetricC-H bükülme titreşim	1390-1370	1377	1377	1377	1378
C-O gerilim titreşim bandı	1270-1240	1264/1240	-	1261	1240
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1170-1100	1113	-	1039	1108



Şekil 7.27. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR spektrumları

Çizelge 7.14. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürün ve alt fraksiyonları FT-IR sonuçları

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı	Sıvı Ürün	Alifatik alt fraksiyon	Aromatik alt fraksiyon	Polar alt fraksiyon
O-H gerilim titreşimleri	3400-3200	3343	-	3424	3293
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının asimetrik C-H titreşimleri	3010-2900	2928	2924	2926	2928
CH ₃ ve CH ₂ gruplarının simetrik C-H titreşimleri	2900-2700	2872/2855/ 2736	2855	2854	2855
Alken gerilim titreşim bandı (C=C)	1700-1400	1512	1658	1596/1513	1513
Ketonun karbonil titreşim bandı	1750-1650	1708	1710	1703	1703
Alifatik CH ₂ gruplarının makaslama titreşim bandı	1480-1325	1460	1460	1456	1460
Alifatik CH ₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bandı	1390-1370	1378	1376	1377	1378
C-O gerilim titreşim bandı	1270-1240	1239	-	1263/1234	1272
Karbonil gruplarının bükülme titreşim bandı	1170-1100	1113	-	1118/1333	1169/1112

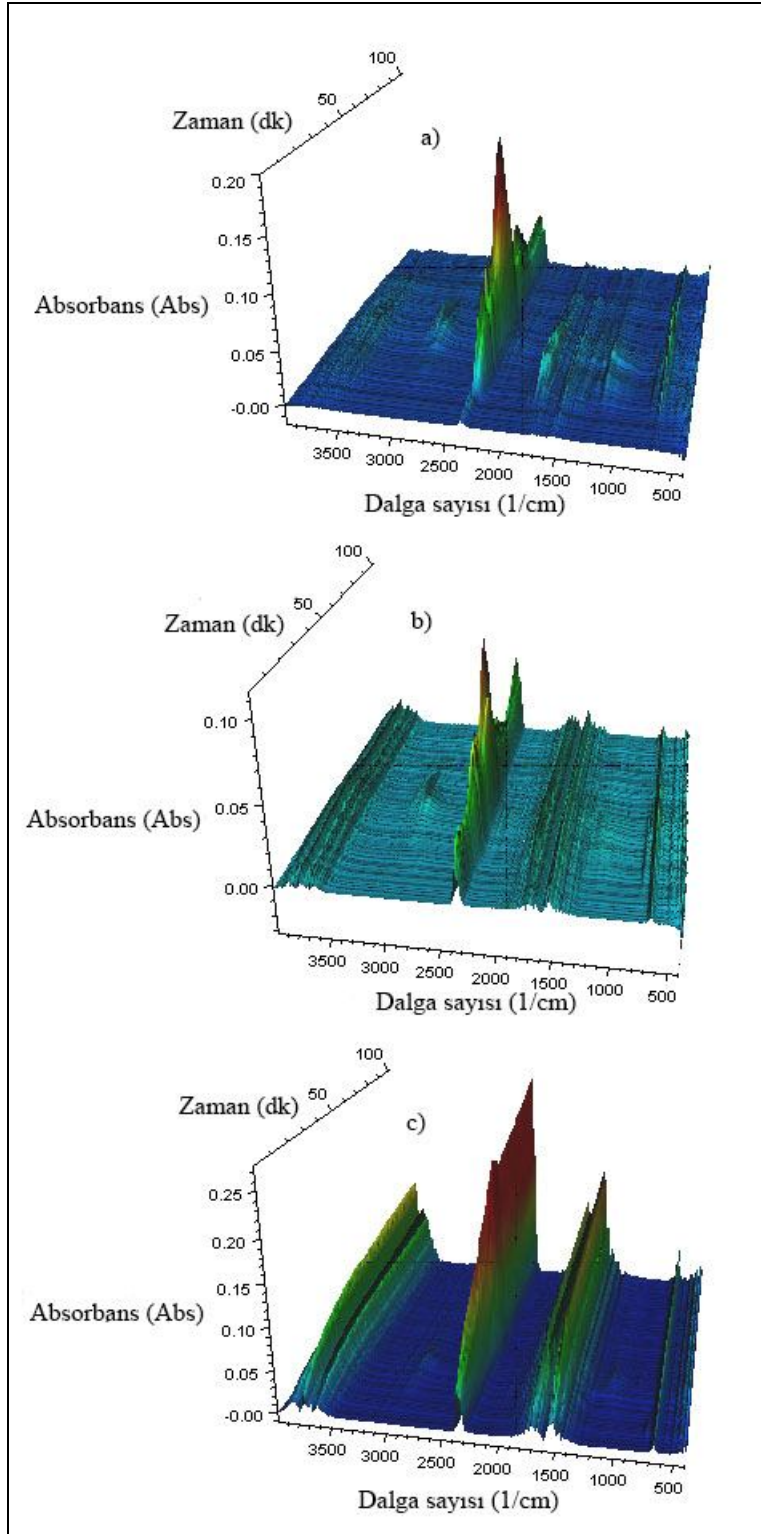
7.4.5. Piroliz sıvı ürünlerinin TGA-FTIR analizi

Sabit yataklı reaktörde uygulanan piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünlerin yapısının aydınlatılması amacıyla TGA-FTIR yöntemi kullanılarak ısıl bozunma sırasında oluşan uçucu ürünler belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 7.28-7.35).

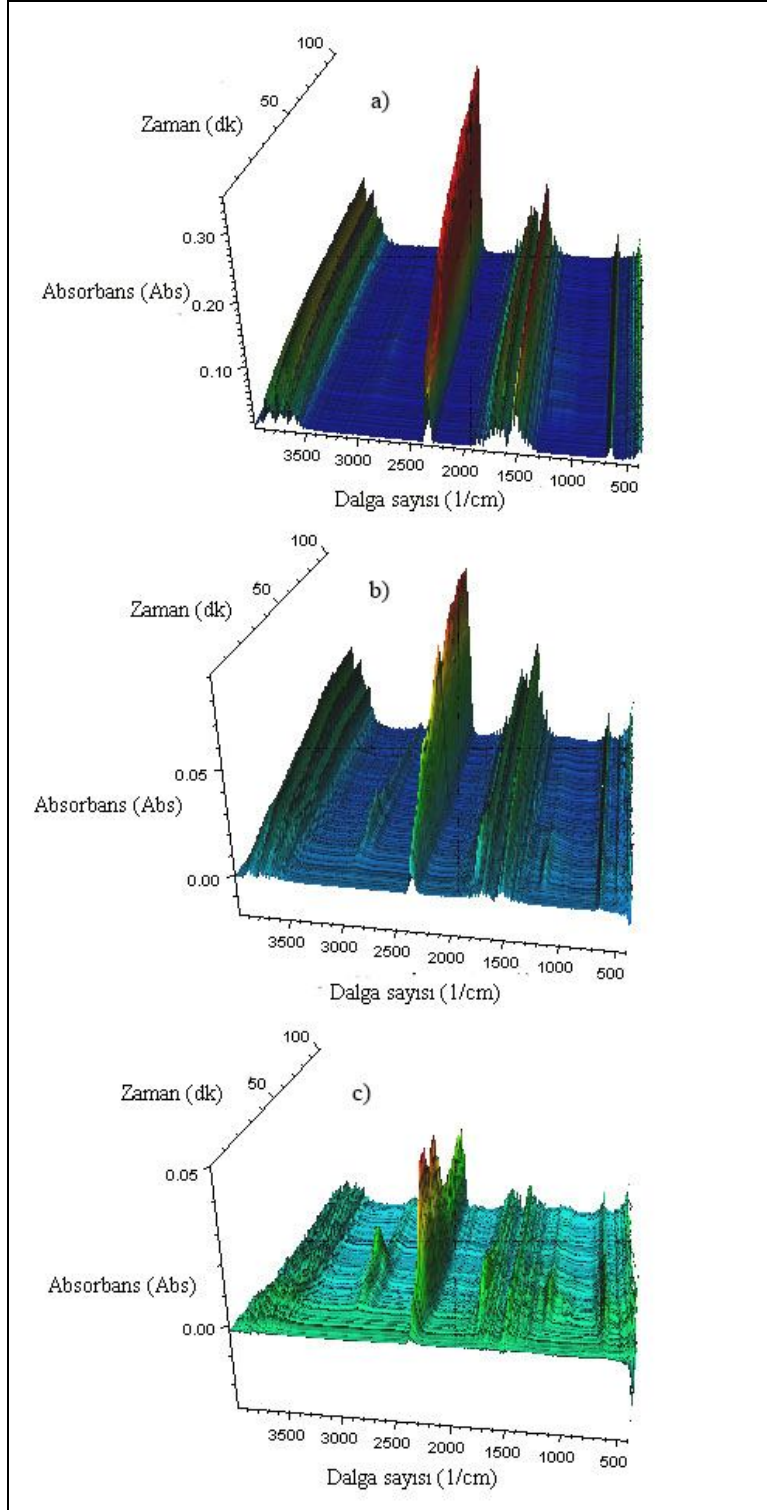
Şekil 7.28-7.32'de verilen hammadde bileşenlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde $3400-3900\text{ cm}^{-1}$ civarındaki (O-H) bantları görülmektedir. Bunlar buharlaşan suyun varlığını göstermektedir. $2400-2200\text{ cm}^{-1}$ ve $2240-2060\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen (C-O ve C=O) titreşim bantları ise karbon dioksit ve karbon monoksit oluşumuna işaret etmektedir. $2850-3200\text{ cm}^{-1}$ spektral bölgeleri (C-H) gerilmelerine aittir ve hidrokarbonların varlığını göstermektedir. $1650-1850\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen esnek (C=O) titreşim bantları, daha çok selüloz ve hemiselüloz pirolizi sırasında oluşan, aldehit ve ketonların varlığından kaynaklanmaktadır. $1130-1300\text{ cm}^{-1}$ ve $1085-960\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen (C-O) ve (O-H) gerilme bantları asitlerin (formik asit) ve alkollerin (metanol) varlığına işaret etmektedir.

Ksiloz sıvı ürününün TGA'da pirolizi sırasında oluşan ana uçucu ürünler karbon dioksit, aldehit, ketonlar ve hidrokarbonlar iken, selüloz sıvı ürünü ana uçucu ürünlerinin su buharı ve karbon dioksit olduğu görülmektedir (Şekil 7.30).

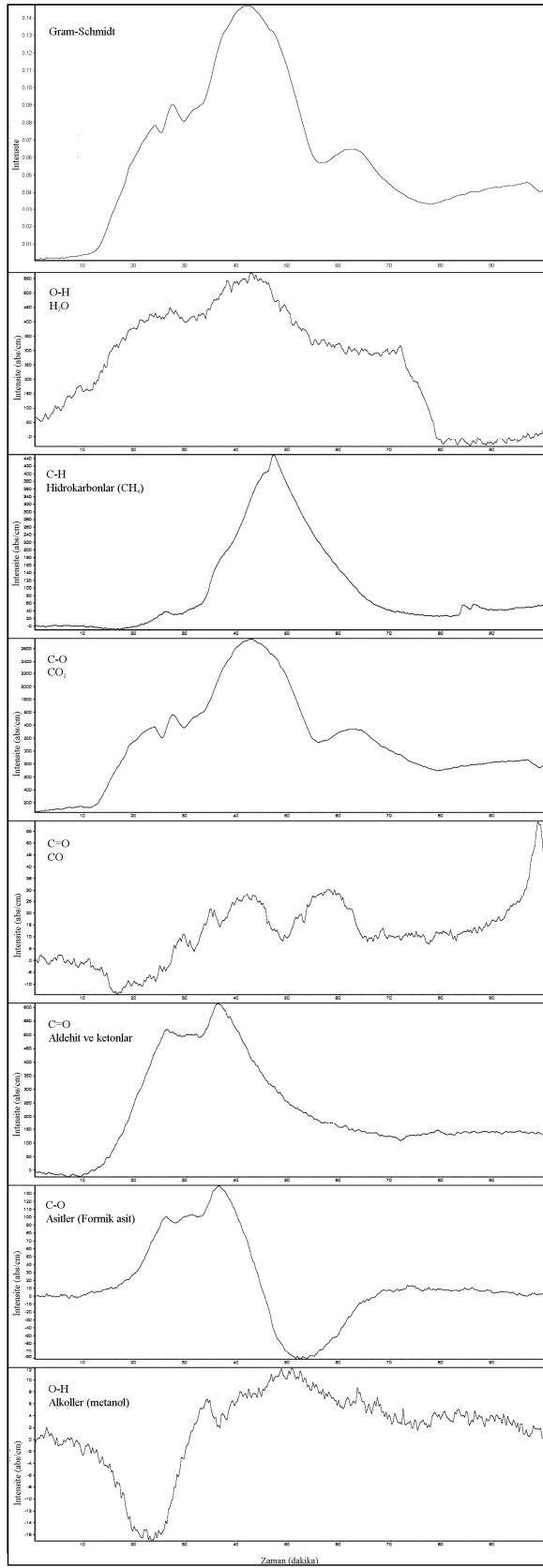
Şekil 7.33 incelendiğinde fıstık çamı kozalağı ve pirina sıvı ürünlerinin bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenlerin su buharı ve karbon dioksit olduğu görülmektedir. Pirina sıvı ürününün ısıl bozunması ile açığa çıkan asit miktarı diğer iki biyokütle göre daha yüksektir. Bu sonuç GC-MS kromatogram sonuçları ile uyum de içerisindedir. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürünü bozunması sonucu oluşan ana uçucu bileşenler, hidrokarbonlar, karbon dioksit ile aldehit ve ketonlardır.



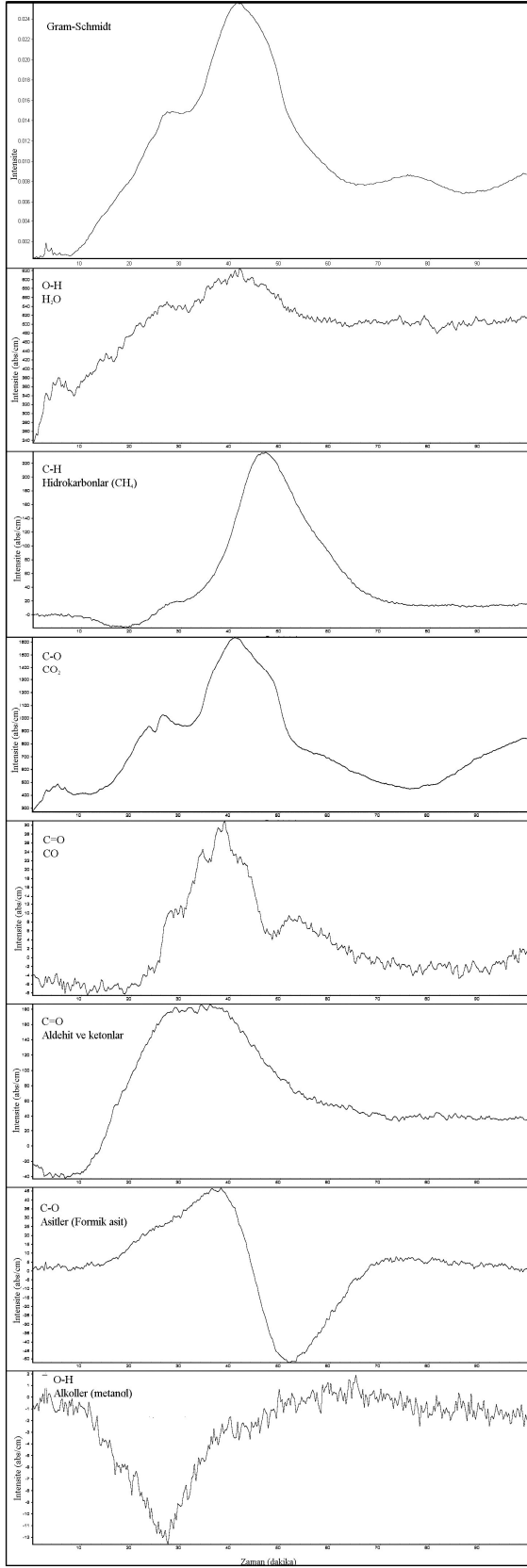
Şekil 7.28. Hammadde bileşenleri sıvı ürünleri TGA-FTIR spektrumları: a) Ksiloz, b) Selüloz, c) Lignin



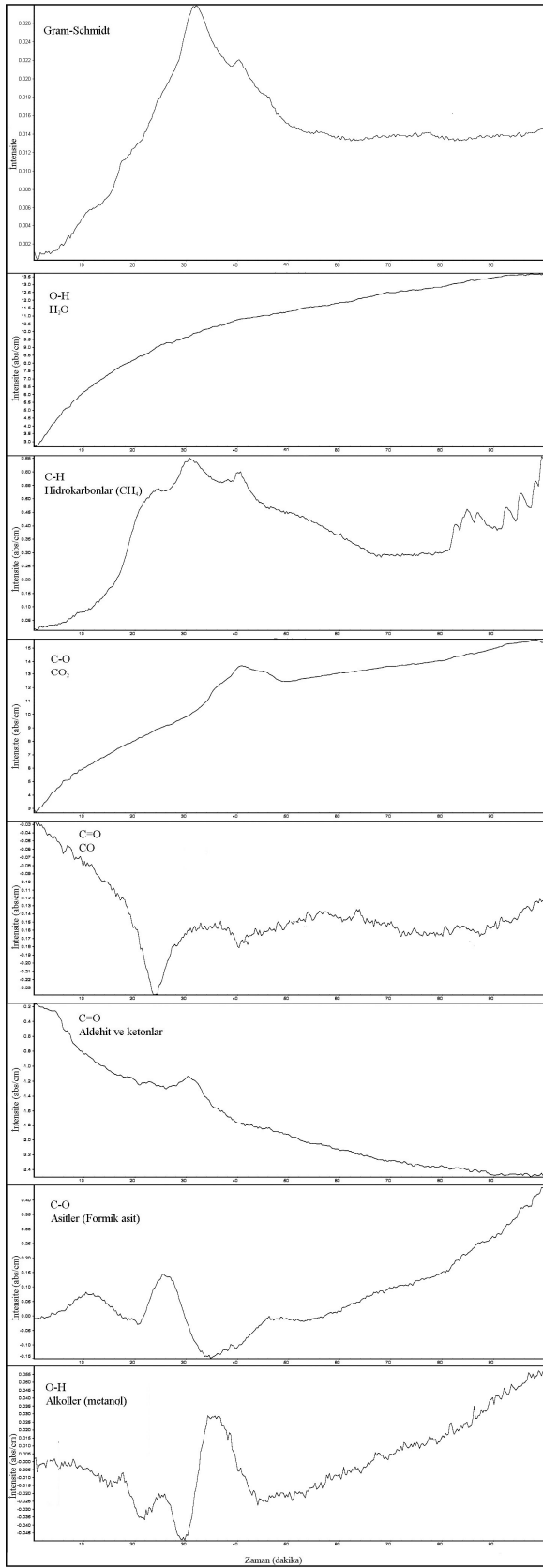
Şekil 7.29. Hammadde sıvı ürünleri TGA-FTIR spektrumları: a) Fıstık çamı kozalağı, b) Pirina, c) Ayçiçeği tarla atığı



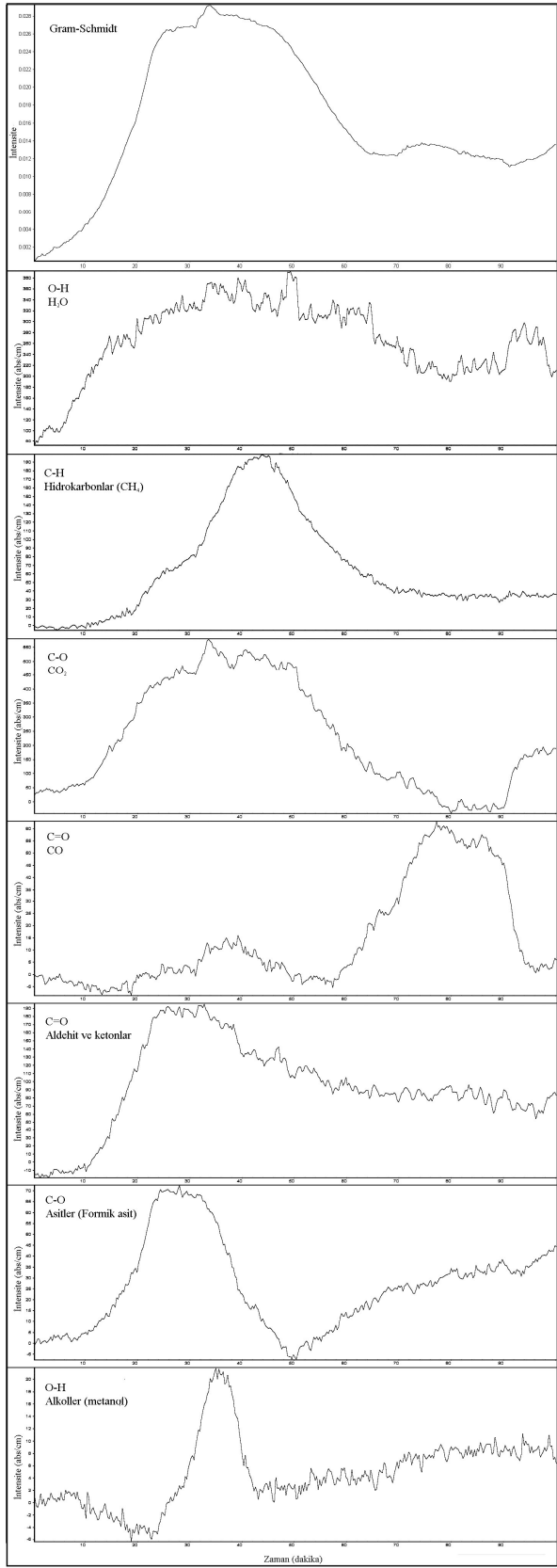
Şekil 7.30. Ksiloz sıvı ürünü ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



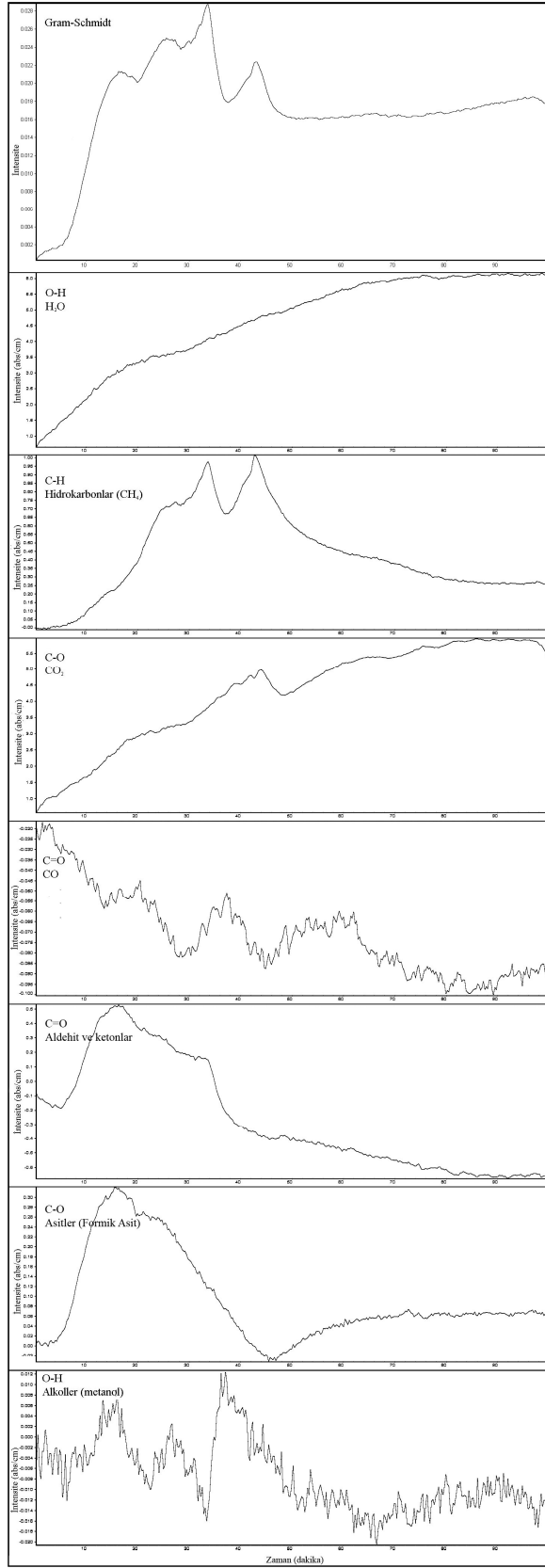
Şekil 7.31. Selüloz sıvı ürünü ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



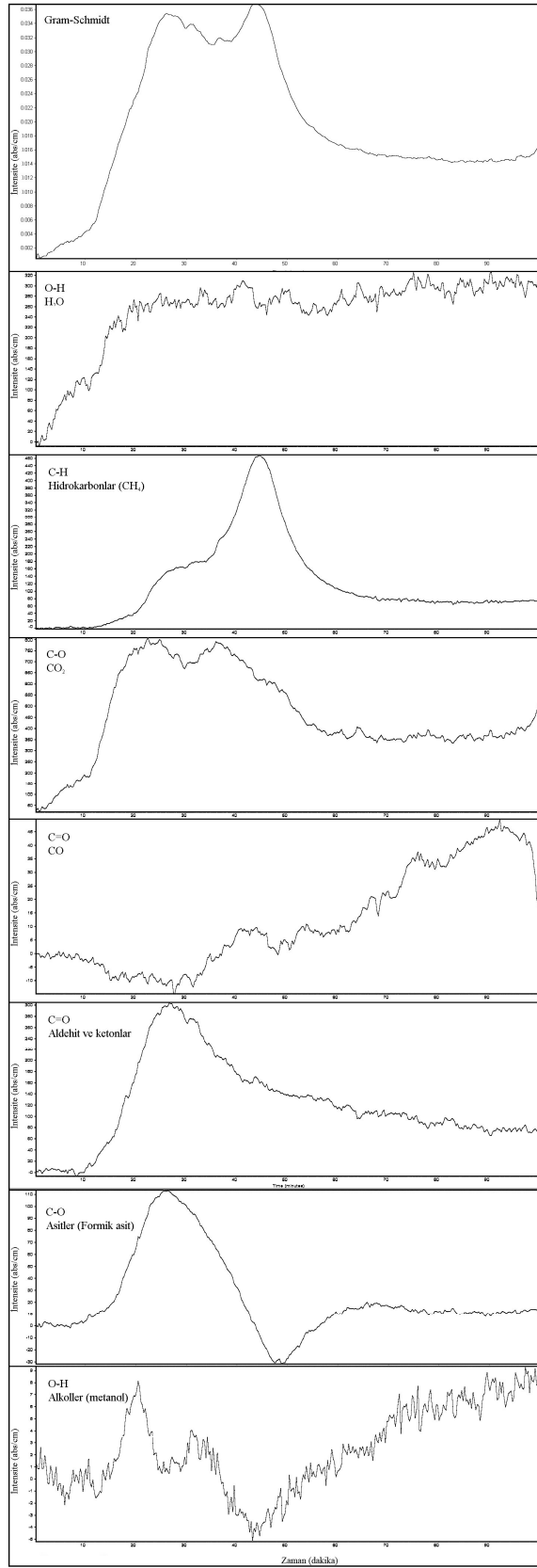
Şekil 7.32. Lignin sıvı ürünü ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



Şekil 7.33. Fıstık çamı kozalağı sıvı ürünü ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



Şekil 7.34. Pirina sıvı ürünü ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler



Şekil 7.35. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürünü ısıl bozunması sırasında açığa çıkan uçucu maddeler

7.4.6. Piroliz sıvı ürünleri alt fraksiyonları GC-MS kromatogramları

Fıstık çamı kozalağı alifatik alt fraksiyonu GC-MS kromatogramı Şekil 7.36-a'da verilmiştir. Alifatik alt fraksiyon olması nedeniyle alkan ve alkenlerden oluştuğu belirlenmiştir. Görülen şiddetli piklerin 13 ile 15 karbonlu düz zincirli alkanlar olduğu tespit edilmiştir. Düz zincirli alkan ve alkenlerin C_{12} - C_{28} arasında dizildikleri toplam iyon kromatogramından belirlenmiştir.

Pirina alifatik alt fraksiyonunda düz zincirli alkan ve alkenler C_{10} - C_{31} arasında dağılmış olup, C_{12} - C_{18} ve C_{26} - C_{31} arasında alifatik bileşikler daha yoğun olarak gözlenmiştir (Şekil 7.37-a).

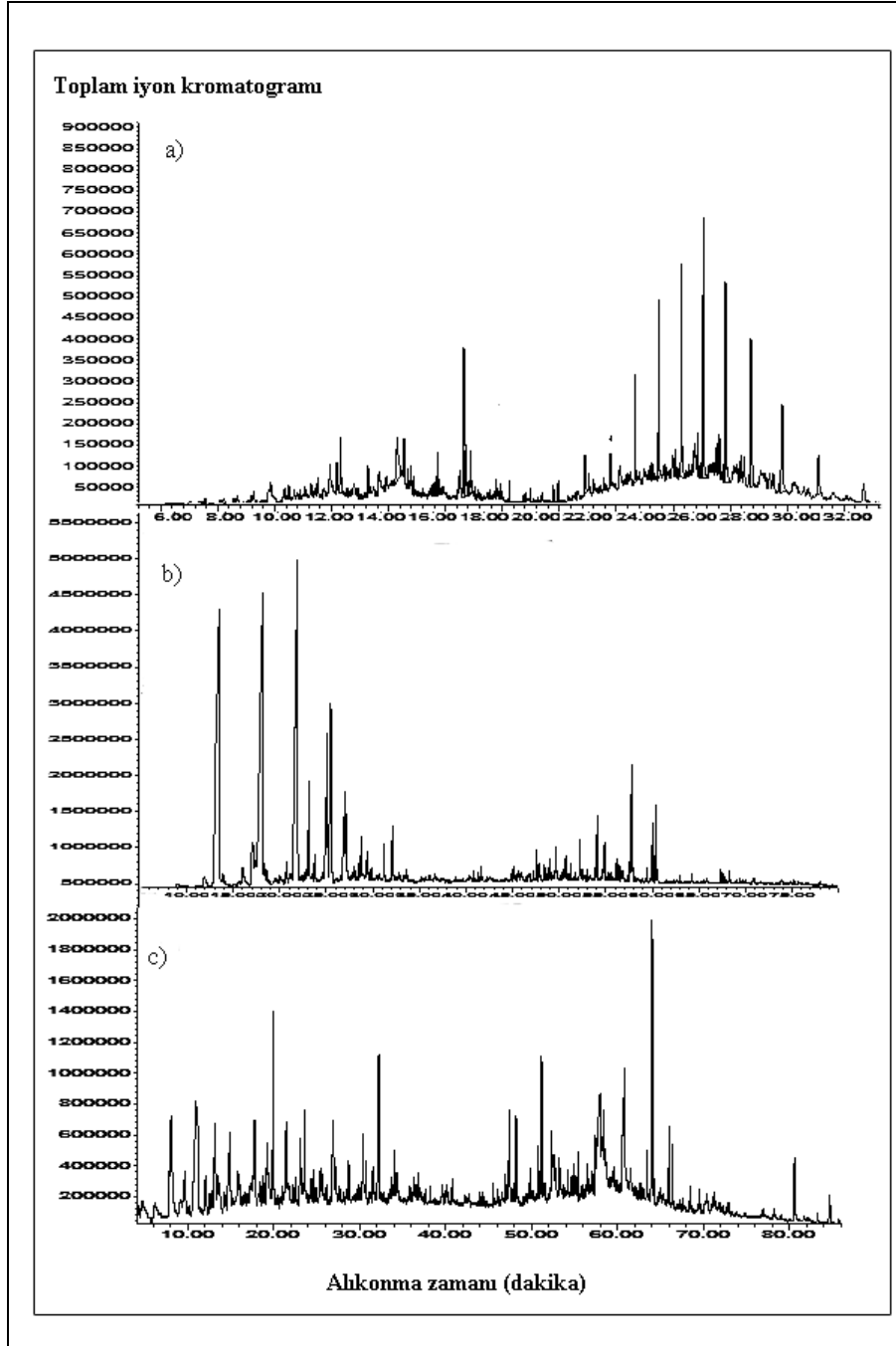
Ayçiçeği tarla atığı alifatik alt fraksiyonunda en şiddetli pikler C_{13} - C_{18} ve C_{27} - C_{31} 'e ait olup düz zincirli alkan ve alkenlerin C_{13} - C_{31} arasında dizildikleri saptanmıştır (Şekil 7.38-a).

Şekil 7.36-b'de fıstık çamı kozalağı aromatik alt fraksiyonunun kromatogramı incelendiğinde hidrokarbon dağılımının C_{14} - C_{60} arasında olup, C_{14} - C_{28} ve C_{54} - C_{60} arasında fenolik bileşiklerin daha yoğun olduğu belirlenmiştir.

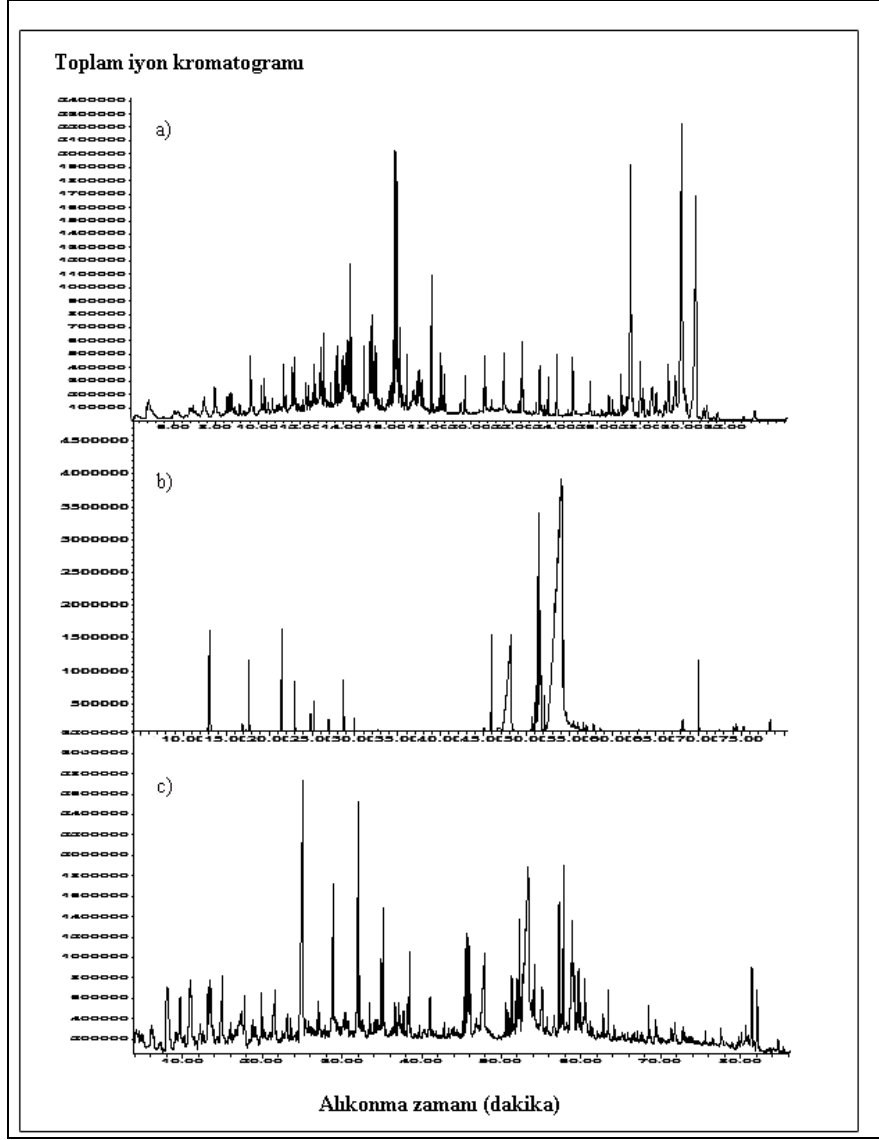
Pirina aromatik alt fraksiyonunda en şiddetli pikler C_{13} - C_{22} ve C_{45} - C_{55} 'e ait olup oik asitlerin C_{13} arasında dizildikleri saptanmıştır (Şekil 7.37-b).

Ayçiçeği tarla atığı aromatik alt fraksiyonu GC-MS kromatogramı Şekil 7.38-b'de verilmiştir. Bu alt fraksiyonda ketonlar C_{30} - C_{57} arasında dağılmış olup, en şiddetli piklerin C_{45} - C_{57} arasında gözlenmiştir.

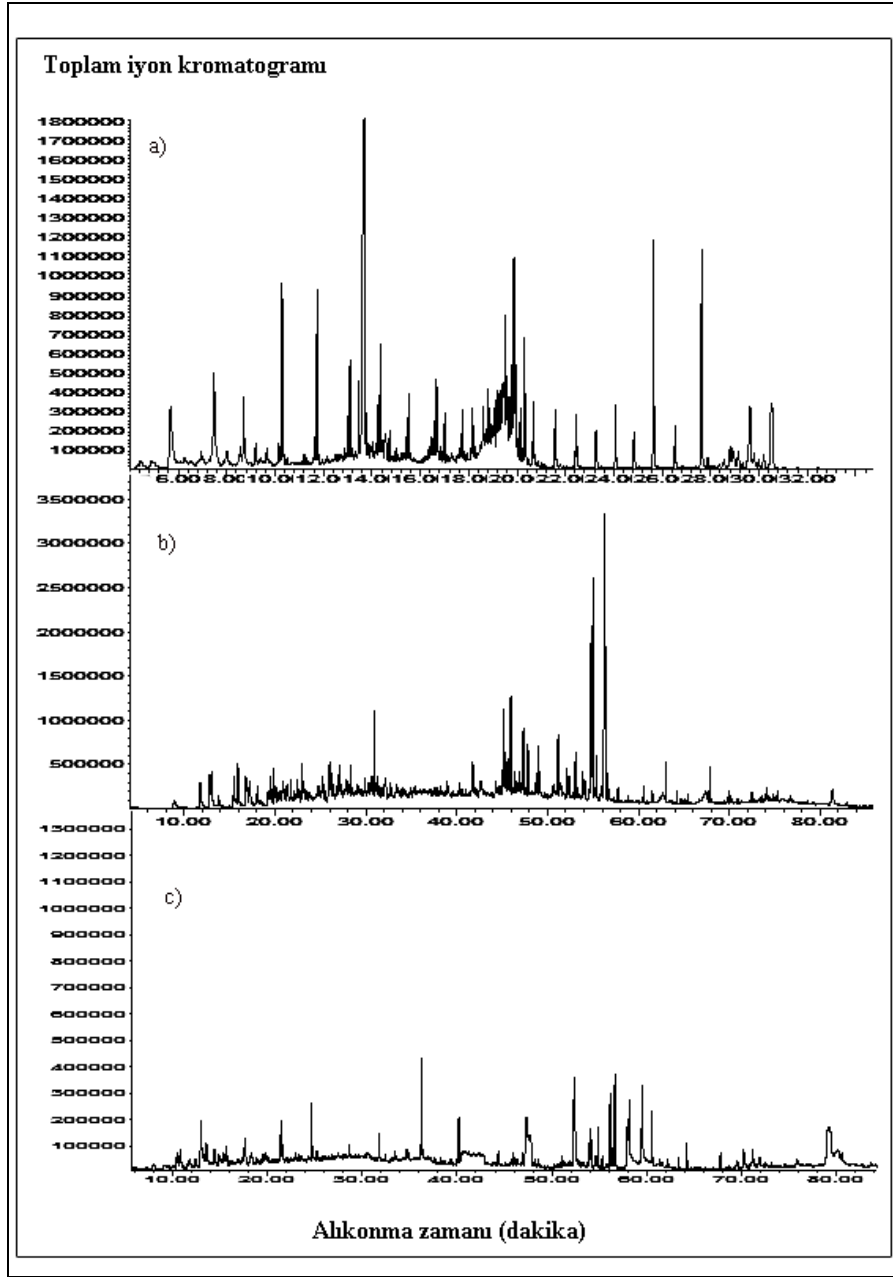
Şekil 7.36-c), 7.37-c) ve 7.38-c) incelendiğinde fıstık çamı kozalağı polar alt fraksiyonunda en şiddetli piklerin C_{19} - C_{33} ve C_{47} - C_{67} 'ye, pirina polar alt fraksiyonunda en şiddetli piklerin C_{25} - C_{38} ve C_{45} - C_{63} 'e, ayçiçeği tarla atığı polar alt fraksiyonunda görülen en şiddetli piklerin ise C_{35} - C_{41} ve C_{52} - C_{60} 'a ait olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.36. Fıstık çamı kozalağı sıvı ürünü alt fraksiyonları GC/MS kromatogramları: (a) alifatik, (b) aromatik, (c) polar



Şekil 7.37. Pirina sıvı ürünü alt fraksiyonları GC/MS kromatogramları: (a) alifatik, (b) aromatik, (c) polar



Şekil 7.38. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürün alt fraksiyonları GC/MS kromatogramları: (a) alifatik, (b) aromatik, (c) polar

Çizelge 7.16. Alifatik alt fraksiyon GC-MS sonuçları

Bileşen	Formül	Ablıkonna Süresi (dakika)			Alan (%)		
		Fıstık çamı kozalağı pentan eluatu	Pirina pentan eluatu	Ayçiçeği tarla atığı pentan eluatu	Fıstık çamı kozalağı pentan eluatu	Pirina pentan eluatu	Ayçiçeği tarla attığı pentan eluatu
Limonen	C ₁₀ H ₁₆	-	-	7,48	-	-	4,24
Undekan	C ₁₁ H ₂₄	-	-	8,70	-	-	1,25
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	-	-	10,29	-	-	2,64
Trideken	C ₁₃ H ₂₆	-	11,62		-	2,18	
Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	-	-	11,74	-	-	2,09
1,5- Sikloundekadien	C ₁₄ H ₂₂	-	12,26	-	-	0,74	-
1-Tetradeken	C ₁₄ H ₂₈	-	12,98	-	-	1,98	-
Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	-	13,08	13,10		1,13	1,39
Aristolen	C ₁₅ H ₂₄	-		13,46		-	1,01
Kaleren	C ₁₅ H ₂₄	-	13,62	13,67	-	0,72	29,14
Siklododekan	C ₁₅ H ₃₀	-	14,18	-		1,59	-
1-Pentadeken	C ₁₅ H ₃₀	-	14,25	-	-	1,03	-
3-Metilheneikosan	C ₂₂ H ₄₆	14,33	-	-	2,36	-	-
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	-	14,36	14,35	-	2,37	1,39
Sikloheksan	C ₉ H ₁₈	-	15,00	-	-	0,86	-
Hekzadeken	C ₁₆ H ₃₂	-	15,31/15,45	-	-	34,55	-
Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄	15,53	15,54	-	1,92	0,80	-
6,9-Heptadekadien	C ₁₇ H ₃₂	-	16,36	-	-	1,28	-
Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄	16,43	16,45/16,60		13,43	12,54	-
Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	16,67	16,68	16,67	3,33	1,55	0,80
3-Tetradeken	C ₁₄ H ₂₈	-	17,01	-	-	0,88	-
Neofitadien	C ₂₀ H ₃₈	-	18,17	-	-	2,09	-
Nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	-	-	18,78	-	-	1,17
1-Nonadeken	C ₁₉ H ₃₈	-	-	19,70	-	-	1,04
Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	28,90	-	19,76	3,54	-	1,64
Kauren	C ₂₀ H ₃₂	-	-	20,36	-	-	1,00

Çizelge 7.16. (Devam) Alifatik alt fraksiyon GC-MS sonuçları

Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	20,69	20,77	20,70	1,95	0,86	4,32
Dokosan	$C_{22}H_{46}$	21,59	21,60	21,59	2,10	1,73	0,82
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	22,45	22,46	22,46	3,80	1,28	0,78
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	23,28	-		6,49	-	
Pentakosan	$C_{25}H_{52}$	24,08	24,08	24,09	9,95	1,20	0,94
Siklotetrakosan	$C_{24}H_{48}$	-	24,82	-	-	1,54	-
Hekzakosan	$C_{26}H_{54}$	24,85	-		12,39	-	-
Heptakosan	$C_{27}H_{56}$	25,63	25,64	25,65	12,11	0,84	3,64
Oktakosan	$C_{28}H_{58}$	26,53	-	26,54	9,80	-	0,97
Nonakosan	$C_{29}H_{60}$	27,60	-	27,64	7,49	-	5,02

Çizelge 7.17. Aromatik alt fraksiyon GC-MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alınma Süresi (dakika)			Alan (%)		
		Fıstık çamı kozalağı toluen eluatu	Pirina toluen eluatu	Ayçiçeği tarla atığı toluen eluatu	Fıstık çamı kozalağı toluen eluatu	Pirina toluen eluatu	Ayçiçeği tarla atığı toluen eluatu
Fenol, 2-metil	C ₇ H ₈ O	-	-	11,78	-	-	1,63
Fenol, 3-metil	C ₇ H ₈ O	-	-	12,77	-	-	2,31
Fenol,2-metoksi- Guaiak	C ₇ H ₈ O ₂	13,21	13,10	13,01	20,98	4,07	2,37
Fenol,2-etil	C ₈ H ₁₀ O			15,47		-	1,82
Fenol,2,4-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	16,02	-	15,89	0,76	-	3,14
Fenol,4-etil-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	16,79/16,89		-	2,71
2-metoksi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	17,10	17,67		22,36	1,82	-
Fenol, 3-etil-5-metil	C ₉ H ₁₂ O	-	-	19,45/19,87	-	-	2,72
Naftalen, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	-	-	21,76	-	-	1,03
Fenol,4-etil-2-metoksi	C ₉ H ₁₂ O ₂	21,93	21,51		21,17	2,82	
4-vinil-2-metoksi-fenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	23,17	23,00	22,97	2,23	1,12	1,15
Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	25,09	-		5,21	-	-
Benzen, 1,3,5-trimetil-2-(1,2-propil)	C ₁₂ H ₄	-	-	25,25		-	1,59
Fenol,2-metoksi-4-propil	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	25,49	-	-	4,71	-	-
1H-Indole, 3-metil	C ₉ H ₉ N	-	-	26,01			1,55
Naftalen, 2,6-dimetil	C ₁₂ H ₁₂	-	-	27,04	-	-	1,97
Fenol,2-metoksi-4-(1-propenil)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	27,11	28,68		1,73	1,06	-
.Beta-Bisabolen-12ol	C ₁₅ H ₂₄ O	-	-	30,99	-	--	3,08
Benzenasetik aist, 4-hidroakai-3-metil	C ₉ H ₁₀ O ₄	32,11	-		1,44		
Antrasen, 2-metil	C ₁₅ H ₁₂	-	-	45,21	-	-	3,44
Hekzadekanolik asit,metil ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	45,95	45,94	-	2,31	3,77
Hekzadekanolik asit, Palmiti	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	47,99	-	-	12,51	-
Fenantren, 3,6-dimetil	C ₁₆ H ₁₄	-	-	48,83	-	-	2,62
8,11-Oktadekanolik asit,metil ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	-	51,08	51,07	-	1,36	2,05
9- Oktadekanolik asit,metil ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	-	51,45	51,27	-	13,05	1,99

Çizelge 7.17. (Devam) Aromatik alt fraksiyon GC-MS sonuçları

Oktadekanoik asit,metil ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	-	-	52,10	-	-	0,95
Fenantren, 2,3,5-trimetil	C ₁₇ H ₁₆	52,21	-	52,22	0,76	-	0,75
9- Oktadekanoik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	-	53,28	-	-	52,92	-
Fenantren, 1-metil-7-(1-metil)	C ₁₈ H ₁₈	54,10	-	-	1,16	-	-
Oktadekanoik asit,	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	54,36	-	-	2,19	-
Trans-1-(3S-metil-1-indaliden)-3S-metilindan	C ₂₀ H ₂₀	-	-	54,81	-	-	9,30
Metil ent-16-kauren-19-oat	C ₂₁ H ₃₄ O	-	-	55,01	-	-	10,67
(3E,5E,7E)-6-metil-8-(2,6,6-trimetil)	C ₁₈ H ₂₆ O	-	-	55,41	-	-	2,07
5-Asetoksimetil-3-(1,1-dimetilil-2-metoksikromon)	C ₁₈ H ₂₀ O ₅	-	-	56,32	-	-	17,13
Dokosanoik asit, metil ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	-	-	63,02	-	-	1,37
Tetrakosanoik asit, metil ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	-	-	67,91	-	-	1,29

Çizelge 7.18. Polar alt fraksiyon GC-MS sonuçları

Bileşen	Formül	Alınma Süresi (dakika)			Alan (%)		
		Fıstık çamı kozalağı metanol eluatı	Pirina metanol eluatı	Ayçiçeği tarla atığı metanol eluatı	Fıstık çamı kozalağı metanol eluatı	Pirina metanol eluatı	Ayçiçeği tarla atığı metanol eluatı
Metil furfural	C ₆ H ₆ O ₂	7,96	-	-	6,85	-	-
Piridin,3-etil- (CAS)	C ₇ H ₉ N	-	7,96	-	-	1,33	-
1-Hidroksi-2-pentanon	C ₅ H ₁₀ O ₂	-	9,68	-	-	1,37	-
1,2-Siklopentandion, 3-metil	C ₆ H ₈ O ₂	-	10,95	-	-	3,53	-
2-Siklopenten-1-one, 2-hidroksi-3-metil	C ₆ H ₈ O ₂	10,95	-	10,47	12,38	-	1,47
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1on	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	-	10,81	-	-	1,56
3,5-Dimetil siklopentenolon	C ₇ H ₁₀ O ₂	12,13	12,21	-	2,34	0,94	-
Fenol,2-metoksi-	C ₇ H ₈ O ₂	13,16	13,18	13,00	3,33	1,47	4,13
4-Hidroksi-3,6-dimetil-2H-piran-2-on	C ₇ H ₈ O ₃	-	-	13,57	-	-	1,73
2-siklopenten-1-one, 3-etil-2-hidroksi	C ₇ H ₁₀ O ₂	14,92	14,99	14,43	4,01	1,92	1,51
Etanon, 2-fenoksi	C ₉ H ₁₀ O ₃	-	-	15,68	-	-	1,60
Sikloheksankarboksilik asit	C ₇ H ₁₂ O ₂	-	17,39	-	-	1,37	-
2-metoksi-4-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	17,77	-	-	4,02	-	-
4-metoksi-2-metilfenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	17,80	17,63	-	1,34	3,79
Furan, 2-propil	C ₇ H ₁₀ O	19,21	-	-	0,96	-	-
2,3-Dimetoksitoluen	C ₉ H ₁₂ O ₂	-	19,91	-	-	0,98	-
3,4-Dimetoksitoluen benzen	C ₉ H ₁₂ O ₂	19,95	-	-	4,94	-	-
Fenol,4-etil-2-metoksi	C ₉ H ₁₂ O ₂	21,54	-	21,43	1,21	-	2,01
Fenol, 2,6-dimetoksi	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	25,13	24,65	-	11,47	3,10
Benzenaldehit, 4-hidroksi-3-metoksi	C ₈ H ₈ O ₃	26,89	-	-	3,13	-	-
4-siklopropil-2-metoksifenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	28,72	-	-	0,75	-	-
4-Metoksi-2-metil-1-(metiltio) benzen	C ₉ H ₁₂ O ₅	-	28,94	-	-	3,47	-
Etanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenol)	C ₉ H ₁₀ O ₃	30,39	-	-	1,85	-	-
Benzen, 1,2-dimetoksi-4-(2-propenil	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	30,72	-	-	1,13	-	--
2,3,5-Trimetoksitoluen	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	-	-	31,77	-	-	1,72

Çizelge 7.18. (Devam) Polar alt fraksiyon GC-MS sonuçları

2-metoksi-4-propil-fenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	32,21	-	-	4,18	-	-
Benzen asetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	32,23	-	-	0,77	-
Fenol,2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	-	34,93	-	-	2,89	-
1(2H)-Naftalenon	C ₁₀ H ₁₀ O	-	-	36,25	-	-	5,00
1-Bütanon,1-(2,4,6-trihidroksi-3-metilfenol)	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	-	41,03	-	-	0,75	-
Oksasikloheptadec-8-en-2-on	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	-	45,45	-	-	3,87	-
Amberttolid	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	-	45,84	-	-	2,24	-
Tetradekanoik asit, Miristik	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	47,44	-	-	3,33	-	-
Hekzadekanoik asit,Palmiti	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	47,90	47,24	-	3,62	1,25
Linoleik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-	52,01	-	-	2,41	-
Benzoik asit	C ₇ H ₆ O ₂	-	-	52,33/64,22	-	-	10,82
9,12-Oktadekadienoik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	-	52,69	-	-	1,08	-
9-Oktadekenoik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	-	53,40	79,15/79,28/ 79,34	-	12,23	11,59
N-Tetradekanoik asit amide	C ₁₄ H ₂₉ NO	-	54,17	-	-	0,96	-
Noabietik asit	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	-	-	56,33	-	-	1,59
Oktadekanoik asit, 10-okso-metil ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₃	-	57,25	-	-	2,19	-
1-Fenantrenkarboksilik asit	C ₂₁ H ₃₀ O ₂	57,82	-	-	9,34	-	-
Hekzadekanoik asit,10-hidroksi-metil ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	-	57,85	-	-	3,43	-
Pimarik asit	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	57,99	-	-	2,90	-	-
Kaur-16-en-18-oik asit	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	-	-	59,56	-	-	7,90
9- Oktadekenamid	C ₁₈ H ₃₅ NO	-	58,96	-	-	5,84	-
1,2-Benzendikarboksilik asit	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	63,45	-	-	1,08	-	-
Dehidroabietik asit	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	64,06	-	-	6,66	-	-

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- ❖ Hammadde (fıstık çamı kozalağı, pirina ve ayçiçeği tarla atığı) ve bileşenlerinin (hemiselüloz, selüloz, lignin) TGA’da gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen eğriler incelendiğinde, ksilozun bozunmasının selülozdan daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmüştür. Selülozun bozunması 200-340 °C arasında ve tek adımda gerçekleşmiştir. Lignin için ise, ksiloz ve selüloza göre daha geniş bir bozunma sıcaklık aralığına (200-900 °C) sahip olduğu gözlenmiştir. Uçucu madde oranı yüksek olan selüloz ve ksilozda yüksek miktarda kütle kaybı gözlenirken, ağırlıkça % 40,05 uçucu madde içeren ligninde toplam kütle kaybının yaklaşık % 50 olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Biyokütle örneklerinin tamamında benzer ısıl bozunmalar gerçekleştiği görülmüştür. Nem kaybından sonra tüm biyokütlelerin bozunması üç ana basamakta gerçekleşmiştir. İlk aşamada, 25-140 °C sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kayıplarının hammaddelerin yapılarında bulunan nemin uzaklaşması sonucunda meydana geldiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artırılması ile, biyokütlelerin yapısında bulunan uçucu bileşikler uzaklaşmıştır. Bu aşama, piroliz reaksiyonlarının olduğu kısımdır. Burada kütle kaybı hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. İlk olarak ksiloz ve selüloz bozunmuş ve ani kütle kaybı yaklaşık 350-450 °C arasında sonlanmıştır. Bu sıcaklıktan sonra kütle kaybı yavaşlamıştır. Bu yavaş bozunma karmaşık bir yapıya sahip olan lignine aittir.
- ❖ Yapılan TGA çalışmaları sonucunda, biyokütle örneklerinin pirolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 53-94 kJ/mol aralığında olması gerektiği belirlenmiştir. Biyokütle bileşenleri ile biyokütle örnekleri karşılaştırıldığında, biyokütle bileşenlerinin bozunması için daha yüksek aktivasyon enerjisine gerek olduğu sonucuna varılmıştır.
- ❖ Üç farklı biyokütle ve biyokütle bileşenlerine (hemiselüloz (ksiloz), selüloz ve lignin) sabit yataklı reaktörde 550°C’de piroliz işlemi uygulanmış, elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

- ❖ Yavaş piroliz deneyleri sonucunda sıvı ve katı ürün verimleri ksiloz için sırasıyla % 18,23 ve %20,50; selüloz için % 24,28 ve % 18,29; lignin için % 11,46 ve % 42,25, fıstık çamı kozalağı için % 18,88 ve % 31,20; prina için % 32,36 ve % 26,62; ayçiçeği tarla atığı için % 22,57 ve %27,58; olarak hesaplanmıştır. Biyokütle bileşenlerinin ürün verimleri incelendiğinde en yüksek katı ürün verimine lignin ile, en yüksek sıvı ürün verimine ise selüloz ile ulaşıldığı belirlenmiştir. Hammaddeler içerisinde en yüksek sıvı ürün verimi yağlı bitki olan pirinadan, en yüksek katı ürün verimi lignin içeriği yüksek olan fıstık çamı kozalağından elde edilmiştir.
- ❖ Hammaddelerden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçlarından hesaplanan üst ısıl değerlerinin, biyokütle bileşenleri sıvı ürünleri üst ısıl değerlerinin yaklaşık 1,5 katı olarak 27-32 MJ/kg arasında olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Sıvı ürünlere ait GC-MS sonuçları incelendiğinde, biyokütle katranlarının genel olarak fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitleri içerdiği belirlenmiştir. Biyokütle bileşenlerinin sıvı ürünleri incelendiğinde ise, ksiloz sıvı ürünün furfural bileşikleri, selüloz sıvı ürününün furanlar ve lignin sıvı ürününün fenolik bileşiklerce zengin olduğu görülmüştür.
- ❖ Sabit yataklı reaktörden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları alınmış, yapılarında O-H grubu içeren alkol ve fenollerin, doymuş hidrokarbonların, karbonil grubu içeren aldehit ve ketonların bulunduğu saptanmıştır.
- ❖ Sabit yataklı reaktörde uygulanan piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünlerin, TGA-FTIR yöntemi kullanılarak, ısıl bozunmaları sırasında açığa çıkan uçucu maddeler belirlenmiştir. Ksiloz sıvı ürünün TGA'da pirolizi sırasında oluşan ana uçucu ürünler karbon dioksit, aldehitler, ketonlar ve hidrokarbonlardır. Selüloz, lignin, fıstık çamı kozalağı ve prina sıvı ürünlerinin bozunması sırasında oluşan ana uçucu bileşenler ise su buharı ve karbon dioksittir. Pirina sıvı ürünü ısıl bozunması ile açığa çıkan asit miktarı diğer iki biyokütleyle göre daha yüksektir. Ayçiçeği sıvı ürününde ise bozunma sonucu oluşan ana uçucu bileşenlerin hidrokarbonlar, karbon dioksit, aldehit ve ketonlar olduğu görülmüştür.

- ❖ Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, çalışmada kullanılan biyokütle kaynaklarından elde edilen sıvı ürünlerin, petrol eşdeğeri olarak değerlendirilebileceği ve enerji sorununa bir alternatif oluşturacağı, ayrıca kimyasal hammadde olarak da kullanılabilirliği saptanmıştır.

9. KAYNAKLAR

- [1] Topal, M., Arslan, I., *Biyokütle Enerjisi ve Türkiye*, UTES, (Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu), İstanbul, 2008.
- [2] Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E., Pütün, E., “Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions”, *Fuel Processing Technology*, **87**, 25 – 32, 2005.
- [3] Apaydin, E., Pütün, E., Pütün, A.E., “Slow pyrolysis of pistachio shell,” *Fuel*, **86** 1892–1899, 2007.
- [4] Wang, S., Guo, X., Wang, K., Luo, Z., “Influence of the interaction of components on the pyrolysis behaviour of biomass”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 183-189, 2011.
- [5] Karaosmanoğlu, F., *Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları*, ENKÜS 2006- İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi, İstanbul, 22-23 Haziran, 110-125, 2006.
- [6] Anonim (2004), <http://www.vtaide.com/png/photosynthesis.htm>
- [7] Demirbas, A., “Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuel and chemicals,” *Energy Conversion and Management*, Turkey, 1357-1378, 2001.
- [8] Çağal, F.E., *Biyokütle Enerjisi Potansiyelinin Türkiye Açısından Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [9] Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., “Pyrolysis of wood /biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, **20**, 848-889, 2006.
- [10] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K, Vassileva, G., Morgan, T., “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass”, *Fuel*, **94**, 1-33, 2012.
- [11] Anonim, *Understanding biomass as a source of sugars and energy*, U.S. Department of Energy- Energy Efficiency and Renewable Energy, 2006. http://www.eere.energy.gov/biomass/printable_versions/understanding_biomass.html.

- [12] Anonim, *Thermal Degradation*, Forest Product Laboratory, 2007.
<http://www.fpl.fs.fed.us-documnts-pdf/1989-levan89a.pdf>
- [13] Dinesh, M., Charles, U., Pittman, Jr ve Philip, H., “A Critical Review: Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio oil,” *Energy and Fuels*, **20**, 848 - 889 , 2006.
- [14] Claassen, P.A.M., Vanlier, J. B., Lopez Contreras, A. M., van Nie1, E. W. J., Sijtsma, L., Stams, A. J. M., de Vries, S. S., Weusthuis, R.A., “Utilisation of biomass for supply of energy carriers”, *Applied of Microbiology and Biotechnology*, **52**, 741-755, 1999.
- [15] Anonim, *Enviromental Regulations 2004-Multi Purpose Training Centre Emmisions*, 2006
- [16] Morf, P.O., *Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion*, Doktora tezi, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich 2001.
- [17] Üner, B., “Kraft hamurundan kalıntı ligninin izole edilmesi ve yapısı,” *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, **2**, 83-100, 2003.
- [18] Güneş, G. ve Gürboy, B., Türkiye’de biyomedikal yayınlarda asitsiz kağıt kullanımı ve karşılaştırılması, 2006.
http://www.ku.edu.tr/files/library/activities/Biyomedikal_Yayinlarda_Gussun.ppt
- [19] Sahin, T., “Ağal malzemenin termal bozunma ürünleri,” *Orman Mühendisliği Dergisi*, **42**, Orman Mühendisleri Odası Yayın Organı, Ankara, 2005.
- [20] Sampath, S.S., Babu, B.V., “Energy and useful products from waste using pyrolysis: A state of the art review”, *Proceedings of International Symposium & 58th Annual Session of IChE in association with International Partners (CHEMCON-2005)*, New Delhi, 2005.
- [21] Vigouroux, R. Z., *Pyrolysis of biomass*, Doktora tezi, Kungl Tekniska Hogskolan, Royal Institute of Technology Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, 2001.
- [22] Erdogan, S., “Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye’nin Enerji Potansiyeli”, *3E Dergisi*, **110**, 2003.

- [23] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, *Bioresouce Tech.*, **83**, 37-46, 2002.
- [24] Barrier, J.W., Bulls, M.M., *Feed stoccs avability of biomass and wastes, emerging technologies for materials and chemicals from Biomass*, American Chemical Society, Washington D.C., 410-421, 1992.
- [25] Özden, H., “Umut enerjisi güneş,” *Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi*, **2**, Ankara, 21-34, 2000.
- [26] Güney, İ., Terzi, Ü.K., “Ülkemiz enerji kaynaklarının değerlendirilmesi,” *Türkiye 7. Enerji Kongresi Bildiri Kitabı*, Ankara, 351-364, 1997.
- [27] Saraçoğlu, N., “Modern enerji ormancılığı- ormanlardan biyokütle enerjisi üretimi ve çözümler”, Orman genel Müdürlüğü Toplantısı, Ankara, 2008.
- [28] Boztepe, E., Karaca, A., “Yenilenebilir enerji kaynağı olarak tarımsal atıklar”, A.Ü. Ziraat Fakültesi, Toprak Bölümü, Ankara.
- [29] Anonim, Orman Genel Müdürlüğü, <http://www.ogm.gov.tr/>, 2012.
- [30] Anonim , <http://www.agaclar.org/agac.asp?id=260>, 2012.
- [31] Şafak, İ., Okan, T., “Kekik, defne ve çam fıstığının üretimi ve pazarlanması”, *Journal of DOA*, **10**, 101-129, 2004.
- [32] Anonim, (<http://www.tariszeytinyagi.com>), 2010.
- [33] Anonim, (<http://www.tuik.gov.tr>), 2011.
- [34] Öcal, A., *Zeytinyağı atık suyu ve pirinanın bitki yetiştirilmesinde kullanım olanaklarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Adana, 2005.
- [35] Akın, S., “Biyokütle olarak pirinanın enerji üretiminde kullanılması”, Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir; <http://www.emo.org.tr/ekler/17c99c4861918e5_ek.pdf>, 15.04.2012.
- [36] Anonim, “Biyokütle olarak pirinanın enerji üretiminde kullanılması”, <<http://www.dogusprina.com/biyokutle.php>>, 15.04.2012.
- [37] Anonim, [http://ww.tarimziraat.com/yetistiricilik//endustri bitkileri yetistiriciligi/ aycicegi yetistiriciligi/](http://ww.tarimziraat.com/yetistiricilik//endustri_bitkileri_yetistiriciligi/aycicegi_yetistiriciligi/), 2012.
- [38] Anonim, <http://www.agaclar.net/forum/tarla-bitkileri/4413.htm>, 2012.
- [39] Anonim, (<http://www.tuik.gov.tr>), 2012.

- [40] Arioğlu, H. H., *Yağ Bitkileri Yetiştirme ve Islahı Ders Kitabı*, Genel Yayın No:220, Ders Kitapları Yayın No:A-70. Adana, 2000.
- [41] Bridgwater, A.V., “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, **87**, 102, 2003.
- [42] Probstein, R., F., Hicks, R., E. “*Synthetic Fuels*”, McGrawHill, 96-100, 381- 400, 1983.
- [43] Bru, K., Blin, J., Julbe, A., Volle, G., “Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel,”*J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 291-300, 2007.
- [44] Tsai, W.T., Mi, H.H., Chang, Y.M., Yang, S.Y., Chang, J.H., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction heating pyrolysis of biomass wastes,” *Bioresource Technology*, **98**, 1133-1137, 2007.
- [45] Vassilev, V. S., Baxter, D., Andersen, L. A., Vassileva, C. G., Morgan, T. J., “An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass,” *Fuel*, **94**, 1-33, 2012
- [46] Dr.Samy Sadaka, P.E., Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada, 2009. <http://bioweb.sungrant.org>, 2012.
- [47] Mckendry, P., “Energy production from biomass (Part 2): conversion technologies,” *Bioresource Technology*, **83**, 47-54, 2002.
- [48] Apaydın, E., Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [49] Rahman A. N. E., Akmal, M. A. ve Prasad, K. B. S., “Pyrolysis of solid wastes”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **60**, 52-59, 2001.
- [50] Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Zhu, X., Min, F., Tan, Z., “Catalytic effects of eighteen organic additives on pyrolysis of pine mood sawdust by microwaval heating”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 145-150, 2008.
- [51] Sunol, Z.S.G., Sunol, A.K., “Pyrolysis of coal,” *Coal Resources Properties Utilization*, (Ed: O.Kural), İstanbul, 337-351, 1994 .

- [52] French, R., Czernik, S., “Catalytic pyrolysis of biomass for bio fuels production”, *Fuel Processing Technology*, **91**, 25–32, 2010.
- [53] Bridgwater T., “Review Biomass for Energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, 1755-1768, 2006.
- [54] Yaman, S., “Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks”, *Energy Conversion and Management*, **45**, 651-671, 2004.
- [55] Bridgwater T., “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading,” *Biomass and Bioenergy*, **38**, 68-94, 2012.
- [56] Whitea, J.E., Catallo, W.J., Legendrea, B.L., “Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 1–33, 2011.
- [57] Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, F.H., Pütün, E., “Production of biocrudes from biomass in fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions”, *Fuel*, **80**, 1371–1378, 2001.
- [58] Di Blasi, C., “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 47–90, 2008.
- [59] Damartzis, Th., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A., “Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynaracardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA),” *Bioresource Technology*, **102**, 6230–6238, 2011
- [60] Hashimoto, K., Hasegawa, I., Hayashi, J., Mae, K., “Correlations of kinetic parameters in biomass pyrolysis with solid residue yield and lignin content,” *Fuel*, **90**, 104–112, 2011.
- [61] Ounas, A., Aboukas, A., El harfi, K., Bacaoui, A., Yaacoubi, A., “Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis”, *Bioresource Technology*, **102**, 11234–11238, 2011.
- [62] Zhengqi, L., Zhao, W., Meng, B., Liu, C., Zhu, Q., Zhao, G., “Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudo component models,” *Bioresource Technology*, **99**, 7616–7622, 2008.

- [63] Hu, S., Jess, A., Xu, M., “Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models,” *Fuel*, **86**, 2778–2788, 2007.
- [64] Seo, D. K., Park, S.S., Hwang, J., Yu, T.U., “Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the volved species”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**, 66-73, 2010.
- [65] Slopiecka, K., Bartocci, P., Fantozzi F., “Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis,” *Applied Energy*, **97**, 491-497, 2012.
- [66] Cheng, K., Winter, W. T., Stipanovic, A. J., “A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis /combustion,” *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 1606-1615, 2012.
- [67] Dominguez, J.C., Oliet, M., Alonso, M.V., Gilarranz, M.A., Rodriguez, F., “Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*”, *Industrial Crops and Products* , **27**, 150-156, 2008.
- [68] Zabaniotou, A.A., Kalogiannis, G., Kappas, E., Karabelas, A.J., “Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics,” *Biomass and Bioenergy*, **18**, 411–420, 2000.
- [69] Zhou, L., Luo, T., Huang, Q., “Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends,” *Energy Conversion and Management*, **50**, 705–710, 2009.
- [70] Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L., Huhnke, R. L., “Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass,” *Bioresource Technology*, **114**, 663–669, 2012.

- [71] Singh, S., Wu, C., Williams, P. T., “Pyrolysis of waste material using TGA- MS and TGA-FTIR as complementary characterization techniques,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 99–107, 2012.
- [72] Liu, Q., Zhong, Z., Wang, S., Luo, Z., “Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **90**, 213-218, 2011.
- [73] Wang, S., Guo, X., Wang, K., Luo, Z., “Influence of the interaction of components on the pyrolysis behaviour of biomass,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 183-189, 2011.