

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SERA ATIKLARINDAN HIZLI PİROLİZ İLE ELDE EDİLEN BİYOYAĞIN
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

Cantekin ÇORBACIOĞLU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2020

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**SERA ATIKLARINDAN HIZLI PİROLİZ İLE ELDE EDİLEN BİYUYAĞIN
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

Cantekin ÇORBACIOĞLU

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OCAK 2020

ANTALYA

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

**SERA ATIKLARINDAN HIZLI PİROLİZ İLE ELDE EDİLEN BİYOYAĞIN
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU**

**Cantekin ÇORBACIOĞLU
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından FYL-2019-
4433 nolu proje ile desteklenmiştir.**

OCAK 2020

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SERA ATIKLARINDAN HIZLI PİROLİZ İLE ELDE EDİLEN BİYOYAĞIN
CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Cantekin ÇORBACIOĞLU

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 15/01/2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Hasan MERDUN (Danışman)

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGİN

ÖZET

SERA ATIKLARINDAN HIZLI PİROLİZ İLE ELDE EDİLEN BİYOYAĞIN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Cantekin ÇORBACIOĞLU

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Ocak 2020; 66 sayfa

Biyokütleden hızlı piroliz ile biyoyağ elde etme sırasında biyoyağ verim ve kalitesine etkili olan çeşitli parametreler söz konusudur. İstenilen miktar ve kalitede biyoyağ elde etmek için bu parametrelerin en uygun değerlerinin bilinmesi ekonomik olarak enerji üretimi açısından önemlidir. Bu doğrultuda, bu tez çalışması kapsamında, biyokütle kaynağı olarak seçilen domates, biber ve patlıcan sera atıklarının karışımından oluşan biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile yüksek verim ve kalitede biyoyağ üretilmesi için uygun işletme koşullarının araştırılması amaçlanmıştır. Hızlı piroliz işletme parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla cevap yüzey yöntemi (CYY) merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılarak deneysel tasarım oluşturulmuştur. Biyoyağ kalitesine katalizörün etkisini araştırmak amacıyla optimum koşullarda potasyum karbonat (K_2CO_3), bakır oksit alümina (CuO), ZSM-5 ve alüminyum oksit (Al_2O_3) katalizörleri ile katalitik hızlı piroliz deneyleri yürütülmüştür.

Sera atıkları karışımından oluşan biyokütlenin hızlı pirolizi için optimum proses işletme koşulları 400°C sıcaklık, 1,5 mm partikül boyutu ve 300-350 mL/dk azot gazı akış hızı olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması sonucu hızlı piroliz prosesi ile elde edilen biyoyağ verimi yaklaşık %49'a ulaşmıştır. İki farklı gaz akış hızında (300 ve 350 mL/dk) elde edilen biyoyağ numunelerinin bileşenleri incelendiğinde ise hızlı pirolizin 300 mL/dk akış hızında uygulanması sonucunda biyoyağın daha fazla hidrokarbon ve asit içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda farklı katalizör kullanılarak katalitik hızlı piroliz uygulaması sonucunda seçilen katalizörlerin biyoyağ miktarını önemli derecede etkilemediği belirlenmiştir. Ancak, optimum koşullarda hızlı piroliz sonucu elde edilen H/C oranının artması ve O/C oranının azalması katalizör olarak K_2CO_3 kullanımıyla mümkün olmuştur. Katalizörlerin etkisi biyoyağ bileşenleri açısından değerlendirildiğinde katalizör olarak K_2CO_3 kullanımının hidrokarbon üretimini arttırdığı belirlenmiştir. Diğer katalizörlerin kullanımı ise asetik asit üretiminin artmasını sağlamıştır. Genel olarak farklı katalizörlerin kullanımı farklı kimyasal bileşiklerin elde edilmesini sağlamıştır.

ANAHTAR KELİMELE: Sera atıkları, hızlı piroliz, cevap yüzey yöntemi, biyoyağ, katalizör.

JÜRİ: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF BIO-OIL OBTAINED FROM FAST PYROLYSIS OF GREENHOUSE WASTES BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Cantekin ÇORBACIOĞLU

MSc Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Hasan MERDUN

January 2019; 66 pages

Different parameters are effective on bio-oil yield and quality during the production of bio-oil from biomass through fast pyrolysis. Knowing the optimum values of these parameters is important to obtain bio-oil in the desired yield and quality and therefore economic production of energy. Therefore, the objective of this thesis study is to investigate the optimum process conditions during high yield and quality bio-oil production from biomass (the mixture of wastes of greenhouse vegetables such as tomato, pepper, and eggplant) through fast pyrolysis. Experimental design was formed by using the response surface methodology (RSM) with central composite design (CCD) in order to optimize the process parameters of fast pyrolysis. In optimum conditions, catalytic fast pyrolysis experiments were conducted by using catalysts such as potassium carbonate (K_2CO_3), copper oxide alumina (CuO), aluminum oxide (Al_2O_3), and ZSM-5 to investigate the effects of these catalysts on bio-oil quality.

The optimum process parameters for fast pyrolysis of biomass from the mixture of greenhouse vegetable wastes were determined as 400°C temperature, 1.5 mm particle size, and 300-350 mL/min nitrogen gas flowrate. Bio-oil yield obtained from optimum fast pyrolysis condition was found about 49%. When chemical compounds of bio-oil samples obtained under two different nitrogen gas flowrates (300 and 350 mL/min) were analyzed, bio-oil had higher hydrocarbon and acid contents in case of 300 mL/min. The catalysts used in this study had no significant effect on bio-oil yield. However, H/C increased and O/C decreased during the application of K_2CO_3 . When the effects of catalysts on bio-oil compounds were considered, the use of K_2CO_3 increased hydrocarbon production. On the other hand, the other catalysts increased the production of acetic acid. In general, the application of different catalysts produced different chemical compounds.

KEYWORDS: Greenhouse wastes, fast pyrolysis, response surface methodology, bio-oil, catalyst.

COMMITTEE: Prof. Dr. Hasan MERDUN

Prof. Dr. İsmail TOSUN

Assoc. Prof. Dr. Aslı Seyhan ÇİĞGIN

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans çalışmalarında deney ve tez aşamasında araştırmalarımın tecrübelerini esirgemeyerek destek veren sayın Doç. Dr. Aslı Seyhan ÇIĞGIN'a, Öğr. Gör. İsmail Veli SEZGİN'e ve Zakari BOUBACAR LAOUGE'ye,

Bugünlere gelmemde olduğu gibi, tezimin her aşamasında maddi ve manevi destekleriyle bana yardımcı olan canım annem Ayşegül ÇORBACIOĞLU, babam Sıdkı ÇORBACIOĞLU ve ağabeyim Aslan ÇORBACIOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
AKADEMİK BEYAN	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Enerji.....	3
2.1.1. Dünya’da enerji.....	3
2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları	5
2.2. Biyokütle Enerjisi.....	6
2.2.1. Biyokütle bileşenleri	6
2.2.2. Biyokütle kaynakları	8
2.3. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	9
2.4. Biyokimyasal Dönüşüm Prosesleri.....	10
2.4.1. Biyogaz üretimi.....	10
2.4.2. Biyoetanol üretimi.....	10
2.4.3. Biyodizel üretimi.....	11
2.5. Termokimyasal Dönüşüm Prosesleri.....	11
2.5.1. Yakma	12
2.5.2. Piroliz	12
2.5.3. Gazlaştırma	13
2.5.4. Sıvılaştırma	14
2.6. Piroliz.....	14
2.6.1. Piroliz ürünleri	15
2.6.2. Piroliz türleri	16
2.6.3. Piroliz ürün verimi	18
2.7. Hızlı Piroliz	19
2.7.1. Hızlı pirolizin prensipleri	19

2.7.2. Hızlı pirolizde kullanılan reaktör teknolojileri	20
2.7.3. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler	20
2.7.4. Hızlı piroliz ile üretilen biyoyağın özellikleri	24
2.8. Biyokütlenin Hızlı Pirolizine Yönelik Çalışmalar	24
3. MATERYAL VE METOD	27
3.1. Materyal	27
3.1.1. Sera atıkları.....	27
3.1.2. Katalizör	28
3.2. Metod.....	29
3.2.1. Cevap yüzey yöntemi (CYY)	29
3.2.1.1. Merkezi kompozit tasarım (MKT)	30
3.2.1.2. Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu	31
3.2.1.3. CYY analizi.....	31
3.2.2. Hızlı piroliz deneylerinin yürütülmesi	33
3.2.3. Biyokütle katalitik hızlı pirolizi	34
3.2.4. Analizler	34
3.2.4.1. Biyokütle ön analizleri.....	34
3.2.4.2. Biyokütlenin bileşen analizleri.....	35
3.2.4.3. Hızlı piroliz ürün analizleri	36
3.2.4.4. Katalizör analizleri.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Biyokütle Karakterizasyonu.....	37
4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)	38
4.3. Hızlı Piroliz Prosesinin Optimizasyonu.....	41
4.3.1. MKT modeli	42
4.4. Katalitik Hızlı Piroliz.....	46
4.5. Analizler.....	46
4.5.1. Biyoyağ analizleri	46
4.5.2. Katalizör analizleri.....	54
5. SONUÇLAR.....	59
6. KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

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

15/01/2020

Cantekin ÇORBACIOĞLU



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat derece
cm ³	: Santimetre küp
dk	: Dakika
F	: Varyans oranı
Gj	: Gigajul
gr	: Gram
K	: Kelvin
kg	: Kilogram
L	: Litre
m	: Metre
m ³	: Metreküp
MJ	: Megajul
mL	: Mililitre
MPa	: Megapaskal
Nm ³	: Nanometre küp
Q	: Debi
R ²	: Regresyon katsayısı
s	: Saniye
sa	: Saat
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
V	: Hacim
τ	: Buhar kalış süresi

Kısaltmalar

AID	: Alt Isıl Değer
BKA	: Belediye Katı Atıkları
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	: Gaz Kromatografisi - Kütle Spektroskopisi
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarım
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik Analiz
ÜİD	: Üst Isıl Değer
XRD	: X-ışınları Kırınım Metodu

Bu tezde ondalık ayırıcı olarak virgül kullanılmıştır.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Dünya 1990-2015 yılları arasında birincil enerji tüketimi (BP 2019)	3
Şekil 2.2. 2017 yılı verilerine göre dünya genelinde tüketilen enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı (BP 2019)	4
Şekil 2.3. 2017 yılı verilerine göre Türkiye’de tüketilen enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı (BP 2019).....	4
Şekil 2.4. Lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd. 2006).....	7
Şekil 2.5. Biyokütle dönüşümünde kullanılan biyolojik ve kimyasal prosesler (Basu 2010)	9
Şekil 2.6. Termokimyasal proseslerinin temel adımları (Basu 2010)	11
Şekil 2.7. Bir biyokütle parçacığında piroliz (Basu 2010).....	14
Şekil 2.8. Piroliz tesisinin basitleştirilmiş yerleşimi (Basu 2010).....	15
Şekil 2.9. Odun pirolizi için reaksiyon yollarının gösterimi (Venderbosch 2010)	20
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan sera atıkları a) domates; b) biber; c) patlıcan	27
Şekil 3.2. a) Kırıcıda atık ufalama; b) Değirmende atık öğütme	27
Şekil 3.3. Öğütülmüş ve elenmiş biyokütle örnekleri	28
Şekil 3.4. Katalizör örnekleri	28
Şekil 3.5. Hızlı piroliz deney düzeneği.....	33
Şekil 4.1. Domates biyokütlesinin TGA ve DTG eğrileri	39
Şekil 4.2. Biber biyokütlesinin TGA ve DTG eğrileri.....	39
Şekil 4.3. Patlıcan biyokütlesinin TGA ve DTG eğrileri.....	40
Şekil 4.4. Karışım biyokütlesinin TG ve DTG eğrileri	40
Şekil 4.5. Optimize edilmiş hızlı piroliz proses şartlarındaki biyoyağ verimi.....	41
Şekil 4.6. Model ile tahmin edilen ve ölçülen biyoyağ verimleri	42
Şekil 4.7. Proses bağımsız değişkenlerinin biyoyağ verimine etkilerini gösteren cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; a) sıcaklık-partikül boyutu; b) sıcaklık-partikül boyutu; c) sıcaklık-taşıyıcı gaz akış hızı; d) sıcaklık-taşıyıcı gaz akış hızı; e) partikül boyutu-taşıyıcı gaz akış hızı; f) partikül boyutu-taşıyıcı gaz akış hızı	44

Şekil 4.8. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki Al_2CO_3 katalizörünün SEM görüntüleri	54
Şekil 4.9. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki CuO katalizörünün SEM görüntüleri	55
Şekil 4.10. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki K_2CO_3 katalizörünün SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.11. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki ZSM-5 katalizörünün SEM görüntüleri	56
Şekil 4.12. Farklı katalizörlerin SEM-EDX analizi: a) Al_2O_3 , b) CuO , c) K_2CO_3 ve d) ZSM-5	57
Şekil 4.13. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında Al_2O_3 katalizörünün XRD görüntüleri	57
Şekil 4.14. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında CuO katalizörünün XRD görüntüleri	58
Şekil 4.15. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında K_2CO_3 katalizörünün XRD görüntüleri	58
Şekil 4.16. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında ZSM-5 katalizörünün XRD görüntüleri	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Farlı bitki atıklarındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri (Mc Kendry 2002)	7
Çizelge 2.2. Biyokütle enerji kaynakları.....	9
Çizelge 2.3. Biyokütlenin etanole dönüşümü için biyokimyasal ve termokimyasal yöntemlerin karşılaştırılması	10
Çizelge 2.4. Termokimyasal dönüşüm proseslerinin karşılaştırılması (Demirbaş 2009)	12
Çizelge 2.5. Farklı yakıtların C/H oranı (Basu 2010).....	13
Çizelge 2.6. Yakıtlar ve AID'leri	16
Çizelge 2.7. Piroliz çeşitleri ve bazı özellikleri (Basu 2010).....	17
Çizelge 2.8. Hızlı piroliz reaktör teknolojilerine genel bakış (Bridgewater 2012)	21
Çizelge 2.9. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına etkileri (van de Velden vd. 2010)	22
Çizelge 3.1. Hızlı piroliz deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri	31
Çizelge 3.2. Hızlı piroliz prosesi optimizasyon deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen CYT deney setleri	32
Çizelge 4.1. Biyokütle karakterizasyon analizi sonuçları	37
Çizelge 4.2. ANOVA testi	43
Çizelge 4.3. Hızlı piroliz prosesi optimizasyonu sırasında model ile tahmin edilen ve ölçülen değerler	45
Çizelge 4.4. Hızlı piroliz prosesinde katalizör uygulamasının biyoyağ verimine etkisi	46
Çizelge 4.5. Biyoyağ elementel analizi	47
Çizelge 4.6. Optimum hızlı piroliz koşullarında ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında elde edilen biyoyağın GC-MS analizi	48
Çizelge 4.7. Optimum hızlı piroliz koşullarında ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında elde edilen biyoyağın GC-MS analizi	49
Çizelge 4.8. Al ₂ O ₃ uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi	50
Çizelge 4.9. Al ₂ O ₃ uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi	50

Çizelge 4.10. CuO uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi.....	51
Çizelge 4.11. CuO uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi.....	51
Çizelge 4.12. K ₂ CO ₃ uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi.....	52
Çizelge 4.13. K ₂ CO ₃ uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi.....	52
Çizelge 4.14. ZSM-5 uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi.....	53
Çizelge 4.15. ZSM-5 uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi.....	53

1. GİRİŞ

Teknoloji ve sanayi alanlarındaki gelişmeler, tüm dünyada temel enerji kaynağı olarak kullanılan fosil kaynakların hızla tüketilmesine yol açmaktadır. Fosil kaynakların azalması ve çevresel etkileri nedeniyle, bu enerji kaynaklarına alternatif olarak kullanılabilecek çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelik çalışmalar artarak devam etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı teknolojiler, kaynakların sürdürülebilir olmaları nedeniyle sınırsız kullanım sağlamanın yanı sıra temiz emisyon değerleri ile sera gazı sorununa karşı da çözüm oluşturmaktadır.

Yenilebilir enerji kaynaklarından biyokütle; biyolojik yaşam var olduğu sürece tükenmez bir kaynak olması, kolay ulaşılabilir ve bol olması, özellikle kırsal alanlarda sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağıdır. *Biyokütle*, yakıt ve tüketim mallarının çoğunun üretiminde önemli bir bileşen olan karbonlu yenilenebilir kaynak olarak tanımlanabilir. Biyokütle, dünyadaki hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ekonomiler için modern toplumların enerji ihtiyacına katkıda bulunma potansiyeli en yüksek olan yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Biyokütle yandığında oluşan karbondioksit (CO_2) doğal döngü içerisinde fotosentez ile tekrar biyokütleyle dönüşmektedir. Fosil yakıtların tersine biyokütle, atmosferden CO_2 'in azaltılması ve yenilenmesi döngülerine olan etkisinden dolayı sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir.

Biyokütle biyolojik, kimyasal ve termokimyasal gibi çeşitli dönüşüm teknikleri ile ekonomiye kazandırılabilir. Özellikle teknolojinin ilerlemesi ve yeni proseslerin keşfedilmesi ile biyokütleden enerji yoğunluğu arttırılmış katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilebilmektedir. Biyokütlenin nitelikli katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi için yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört temel termokimyasal dönüşüm yöntemi uygulanmaktadır. Biyokütlenin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesinde kullanılan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan hızlı piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulması sonucu geleneksel akaryakıtın yaklaşık yarısı kadar ısıl değere sahip bir sıvıya (biyoyağ) dönüştürüldüğü bir prosestir. Biyokütleden hızlı piroliz ile biyoyağ elde etme sırasında biyoyağ verim ve kalitesine etkili olan çeşitli parametreler söz konusudur. Bu parametreler, biyokütle partikül boyutu, piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızıdır. İstenilen miktar ve kalitede biyoyağ elde etmek için bu parametrelerin en uygun değerlerinin bilinmesi ekonomik olarak enerji üretimi açısından önemlidir.

Literatürde, çeşitli biyokütle kaynaklarından (buğday, arpa, mısır koçanı, yulaf samanı, çam talaşı gibi) hızlı piroliz yöntemi ile nitelikli sıvı ürün elde edilmesine yönelik çalışmalar mevcuttur. Biyokütle kaynağı olarak kullanılabilecek sera atıklarının piroliz ve özellikle de hızlı piroliz yöntemi ile biyoyağ elde edilmesi ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe daha da artan bir öneme sahip olmaktadır. Yerel ölçekte Antalya İl'inin seracılık ile tarım yapılan il olma özelliği bulunmaktadır. İl genelinde 17.252 ha cam ve plastik sera alanından her yıl yaş bazda yaklaşık olarak 1.182 bin ton, kuru bazda ise 176 bin ton bitkisel biyokütle atığı oluşmaktadır. Bu değerler Türkiye sera alanlarından çıkan atıkların yaklaşık olarak %70'ine tekabül etmektedir (Karaca 2017). Antalya'da örtüaltı sebze yetiştiriciliği kapsamında en fazla üretimi yapılan ve bitkisel biyokütle artığı oluşturan ürünlerin belirlenmesine yönelik olarak yürütülen çalışma sonucunda

Antalya’da serada yetiştirilen domates, biber ve patlıcan bitkilerinden yıllık kuru bazda 202 053 ton biyokütle atığı olduğu belirlenmiştir (Karaca 2017).

Bu doğrultuda, bu tez çalışması kapsamında, biyokütle kaynağı olarak sera atıklarından domates, biber ve patlıcan atıkları karıştırılarak oluşturulan biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile yüksek verim ve kalitede biyoyağ üretilmesi için uygun işletme koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, çalışmanın ilk aşamasında biyokütle kaynaklarının ısı davranışlarının analizi amacıyla termogravimetrik analiz (TGA) yapılmıştır.

Domates, biber ve patlıcan atıklarının eşit oranda karıştırılmasıyla oluşturulan biyokütlenin hızlı pirolizi sonucu yüksek biyoyağ üretim verimi elde etmek için incelenecek hızlı piroliz prosesi işletme parametreleri partikül boyutu, taşıyıcı (azot) gaz akış hızı ve sıcaklık olarak seçilmiştir. Hızlı piroliz işletme parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesi amacıyla cevap yüzey yöntemi (CYY) merkezi kompozit tasarım (MKT) kullanılarak deneysel tasarım oluşturulmuştur. Oluşturulan deneysel tasarıma göre hızlı piroliz deneylerinin yürütülmesinin ardından optimum işletme koşulları belirlenmiş ve optimum koşullarda elde edilebilecek maksimum biyoyağ miktarı doğrulama deneyleri ile kontrol edilmiştir. Cevap yüzey yöntemine kullanılarak oluşturulan model yardımıyla, proses işletme parametrelerinin biyoyağ verimine etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise, belirlenen optimum hızlı piroliz proses parametreleri kullanılarak farklı katalizörlerin biyoyağ kalitesine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, katalitik hızlı piroliz deneyleri potasyum karbonat (K_2CO_3), bakır oksit alümina (CuO), ZSM-5 ve alüminyum oksit (Al_2O_3) katalizörleri ile belirlenen optimum koşullarda yürütülmüştür. Katalizörlerin biyoyağ kalitesine etkisinin belirlenmesi amacıyla biyoyağ bileşenlerinin gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile belirlenerek katalizörsüz hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağ bileşenleri ile karşılaştırılmıştır.

Katalizörlerin biyoyağ kalitesine etkilerini araştırmak amacıyla katalitik hızlı piroliz deneyleri sonrasında katalizörlerin taramalı elektron mikroskop (SEM), taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlı X-ışını analizi (SEM-EDX) ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri hizmet alımı ile yapılmıştır. SEM analiz sonuçları ile katalitik hızlı pirolizin katalizörlerin yüzey özelliklerine etkileri incelenmiştir. SEM-EDX analiz sonuçlarına göre katalitik hızlı piroliz deneyleri sonrası katalizörlerin yüzeyinde biriken elementler incelenmiştir. XRD analizleri ise katalizör yüzeylerinin kimyasal bileşimine hızlı piroliz koşullarının etkisinin belirlenmesini sağlamıştır.

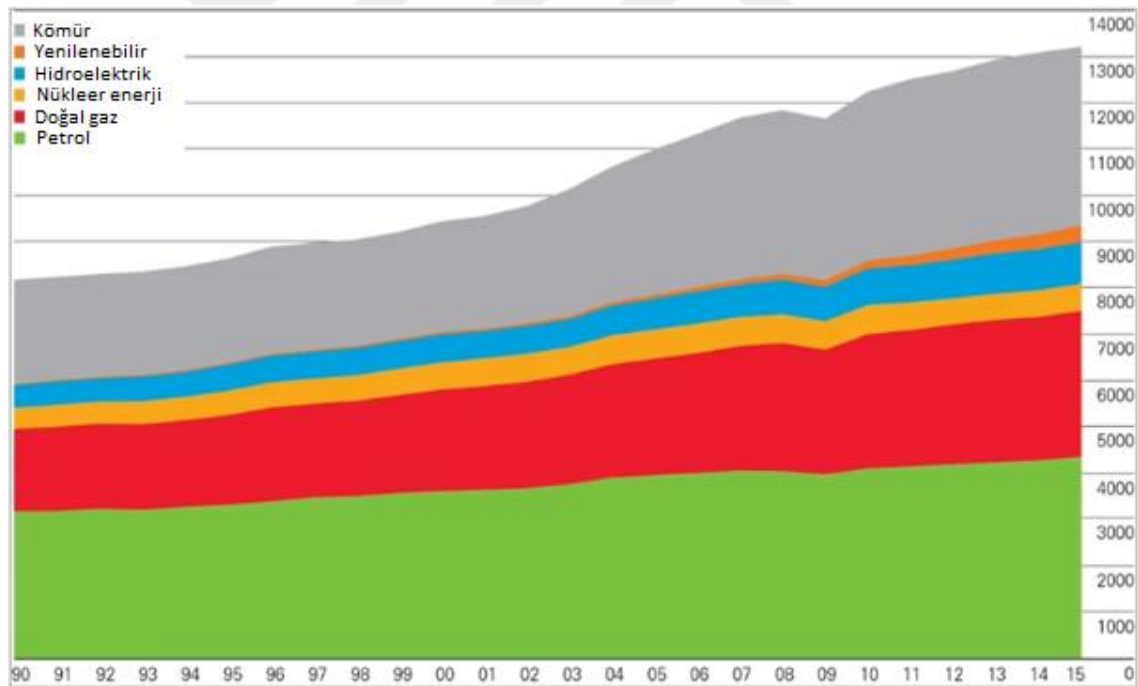
2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji

Yaklaşık 400 bin yıl önce ateşi sürtünme kuvveti yoluyla bulan insanoğlu günümüze kadar çeşitli işlemler için yanabilen maddelere gereksinim duymuştur. Yanma işlemi ile ortaya çıkan ısı enerjisi, ilk zamanlarda ısınma ve pişirme gibi ihtiyaçlar doğrultusunda kullanılmıştır. Daha sonra sanayileşme ile enerjinin iş yapabilme özelliği keşfedilmiş fakat bu enerji dönüşümleri %100 oranda kullanılamamıştır. Bugün ise iyileştirilen sistemler sayesinde enerji dönüşümleri arasındaki kayıplar en aza indirilmektedir. 18. yüzyılda gerçekleşen sanayi devrimiyle tüm dünyada enerji ihtiyacı artmıştır. Artan enerji ihtiyacı sonucu birincil enerji kaynakları olarak kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanımı yaygınlaşmıştır.

2.1.1. Dünya’da enerji

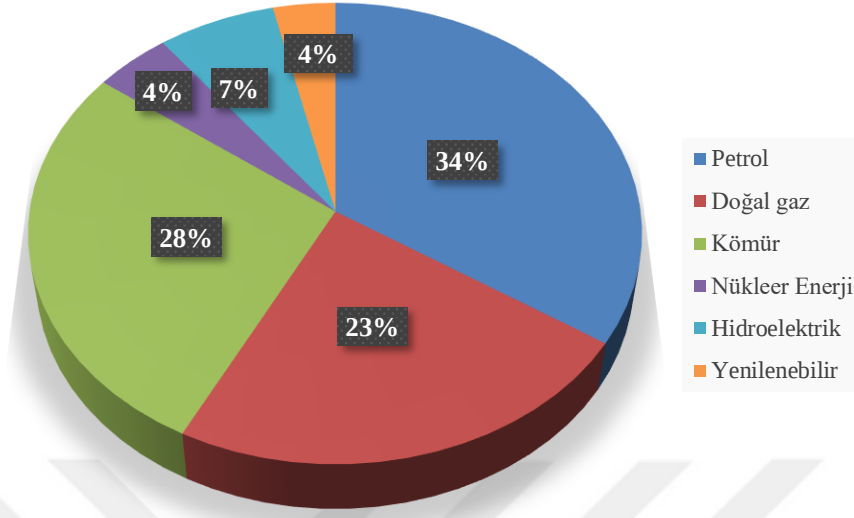
Enerji; teknoloji, eğitim, sanayileşme, sağlık vb. gelişmeler için hayati öneme sahiptir. Diğer bir deyişle, ilerleme enerji ile bağlantılıdır ve enerji talebi yalnızca gelişmiş ülkelerde değil, aynı zamanda gelişmekte olan ülkelerde de artmaktadır. Çünkü elektrik enerjisine erişimi olan dünya nüfusu 2000’de %79’dan 2012’de %85’e yükselmiş ve enerjiye erişimi olmayan hâlâ 1,1 milyar insan olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.1. Dünya 1990-2015 yılları arasında birincil enerji tüketimi (BP 2019)

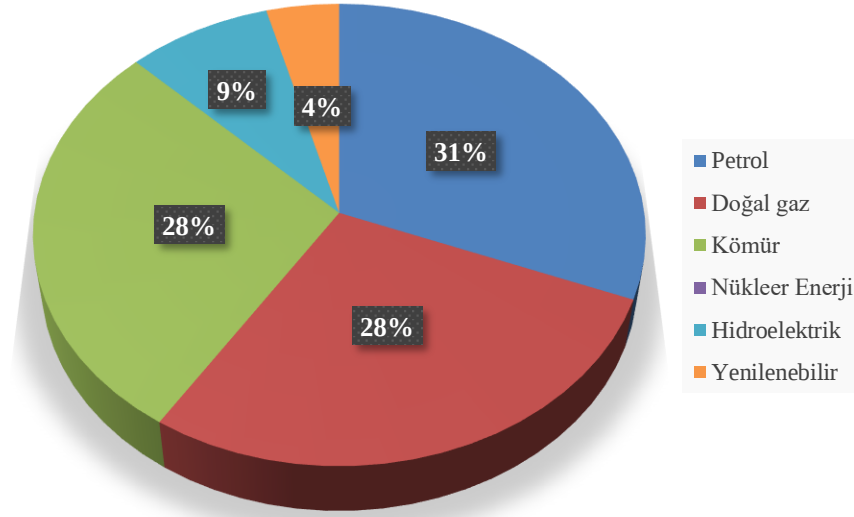
Şekil 2.1’de görülen 1990-2015 yılları arası dünya genelinde tüketilen enerji kaynakları incelendiğinde yenilenebilir enerji tüketiminde küçük bir artış olduğu açıkça görülmektedir (BP 2019). 2017 yılı itibari ile dünyadaki toplam yakıt tüketimi 13.511,2 milyon ton yakıt eş değerine ulaşmıştır. Şekil 2.2’den görüleceği üzere, dünya birincil

enerji kullanımında petrol %34, kömür %28, doğal gaz %23 ile toplam enerji kullanımının %85'ini oluşturmaktadır (BP 2019)



Şekil 2.2. 2017 yılı verilerine göre dünya genelinde tüketilen enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı (BP 2019)

Türkiye’de tüketilen enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı incelendiğinde (Şekil 2.3), ülkemizde 2017 yılında dünya geneline benzer şekilde fosil yakıt kullanımının daha yoğun olduğu görülmektedir (BP 2019). 2017 yılı itibari ile Türkiye’de toplam yakıt tüketimi 157,7 milyon ton yakıt eş değeri olmuştur. Bu kullanımın yakıt türlerine göre dağılımında ilk sırayı %31 ile petrol alırken bunu %28 ile doğal gaz ve kömür, %9 ile hidroelektrik enerji ve %4 ile yenilenebilir enerji kaynakları izlemektedir (BP 2019). Bu oranlara göre Türkiye’de toplam enerji kullanımının %86’sını fosil kaynaklı yakıtlar oluşturmaktadır.



Şekil 2.3. 2017 yılı verilerine göre Türkiye’de tüketilen enerji kaynaklarının toplam enerji tüketimindeki payı (BP 2019)

Dünyadaki enerji üretim teknolojilerinin büyük çoğunluğu fosil yakıtların kullanımına dayanmaktadır (BP 2019). Bu kaynakların tükenecek olması yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına yönelik araştırmaların yapılmasına neden olmaktadır. Ayrıca, birincil enerji kaynaklarının çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri gün geçtikçe artmaktadır. Bu yakıtların yakılması sera gazlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Başlıca sera gazlarından olan CO₂, metan (CH₄), azot oksit (NO_x), kükürt oksit (SO_x) ve kloro-floro karbonlar (CFC) gibi gazları atmosferden uzaklaştırmak uzun yıllar sürmektedir. Çünkü, bu gazlar atmosfere kolayca karışmakta ve sıcaklık ile basınç değişiminden etkilenmemektedirler. Bu nedenle fosil yakıtların neden olduğu sera gazları ısının bir kısmının atmosferde kalmasını sağlayarak küresel ısınma ve iklim değişikliğine neden olur. Ayrıca, dünyada artan enerji üretimi ve tüketimi ile birlikte CO₂ emisyon oranının artması çevre sorunlarına yol açmaktadır.

İstatistikler günümüzde toplam yenilenebilir enerji kaynaklarının küresel enerji tüketiminin yaklaşık % 14'ünü oluşturduğunu göstermektedir. Ancak, dünya nüfusunun katlanarak büyümesi nedeniyle enerjiye olan talep de katlanarak artmaktadır. Bu durum, fosil yakıtların zamanla tükenmesi ve çevresel bozulma konusunda giderek artan bilinç ile bir araya geldiğinde, gelecekteki enerji arzının yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanması gerektiğini göstermektedir.

2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji, üretimi için sürekli devam eden doğal süreçlerden faydalanan, üretim için kullanıldığı kaynakların tükenme hızından çok daha kısa sürede kendini yenileyebilen enerjidir. Yani kaynağı asla tükenmediği (sürdürülebilir olduğu) gibi, doğal süreçlerle ortaya çıktığından çevre üzerinde yarattığı etkiler önemsiz bir seviyede kalmaktadır. Güneş, rüzgâr, su (hidrolik, jeotermal, dalga) ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmada en kritik rolü üstlenmektedir.

Rüzgâr, güneşin dünya yüzeyini ısıtması ve daha sonra bu yüzeylerin soğumasıyla oluşur. Rüzgâr enerjisi de hareket halindeki havanın kinetik enerjisidir. Rüzgâr enerjisinin ilk yatırım maliyeti yüksek olsa da hızlı bir şekilde inşa edilebilmektedir. Doğal, temiz ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olan rüzgâr enerjisi diğer elektrik üretimi tekniklerine kıyasla çevreye zararlı etkisi çok azdır (Yılmaz ve Kösem 2011).

Güneş enerjisi, güneş tarafından üretilen ısıma enerjisidir. Dünyanın birçok yerinde, doğrudan güneş ısıması en önemli enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir (Banos vd. 2011). Bu enerjiden, ısıtmadan soğutmaya, ısı enerjisinin kullanılabilirdiği birçok alan ile elektrik enerjisi üretiminde faydalanılmaktadır (Anonim 2013).

Hidrolik enerji, hareket halindeki suyun enerji gücünden türetilmiştir ve çeşitli amaçlar için şekillendirilebilmektedir. Suyun yoğunluğunun havanın yoğunluğundan çok daha fazla olduğu düşünüldüğünde, yavaş bir su akışının ya da orta dereceli bir deniz dalgalanmasının bile önemli derecede enerji üretebileceği görülmektedir. Hidrolik enerji, düşen ya da akan suyun yerçekimi gücünün kullanıldığı hidroelektrik enerji ve okyanus dalgalarının taşıdığı enerji olan okyanus enerjisi şeklinde iki grupta toplanabilir (Banos vd. 2011).

Jeotermal enerji, yer kürenin daha sıcak olan merkezinden, yüzeye doğru sürekli akan yer kürenin iç ısıdır. Jeotermal enerji buhar ve sıcak su boruları ile güç santraline taşınarak elektrik enerjisi üretiminde ya da konutların ısıtılmasında kullanılmaktadır. Bunun yanında üretim endüstrilerinde ve seracılıkta da kullanılabilir (Anonim, 2013).

Dünyanın dörtte üçü suyla kaplıdır. Bu nedenle gün geçtikçe artan enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla, denizlerdeki ve okyanuslardaki enerji potansiyelinden yararlanma çalışmaları yapılmaktadır. Deniz dalga enerjisi, deniz akıntıları enerjisi ve med-cezir enerjisi olarak tanımlanabilmektedir. Med-cezir enerjisi, ay'ın çekim kuvveti ile deniz ve okyanusların alçalıp yükselmesi ile oluşan seviye farkı ile ifade edilir (Anonim 2013; Yılmaz ve Kösem 2011).

Biyokütle enerjisi ise, bitki ve hayvan gibi yaşayan ya da yaşamış biyolojik kaynaklardan elde edilen yenilenebilir enerjidir (Banos vd. 2011). İlk kez yanabilen madde olarak doğada bulunan biyokütle kullanılmıştır. Biyokütlenin doğrudan yakılmasıyla ısı enerjisi elde edilmektedir.

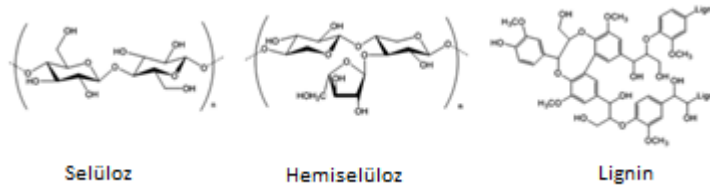
2.2. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, yakıt ve tüketim mallarının çoğunun üretiminde önemli bir bileşen olan karbonlu yenilenebilir kaynak olarak tanımlanabilir (Bridgewater 2006). Odun ve yıllık ürünler ile tarım ve ormancılık artıkları, biyokütle kaynaklarından bazılarıdır. Belediye katı atıkları (BKA)'nın biyolojik olarak parçalanabilen bileşenleri ile ticari ve endüstriyel atıklar da önemli biyokütle enerjisi kaynaklarıdır. Ancak, özellikle BKA'da enerji üretimi öncesinde kapsamlı işlemler yapılması gerekebilmektedir. Biyokütle, dünyadaki hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ekonomiler için modern toplumun enerji ihtiyacına katkıda bulunma potansiyeli en yüksek olan yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ek olarak, kısa dönemli ormancılık ve diğer enerji bitkilerine dayanan biyokütleden elde edilen enerji sera gazı emisyonlarının azaltılmasında ve iklim değişikliği ile ilgili sorunların azaltılmasında büyük faydalar sağlamaktadır (IEA 1998).

Geleneksel olarak biyokütle, birkaç bin yıldır enerji kaynağı olarak zaten bilinmektedir. Örneğin, odunun direkt yakılmasıyla elde edilen ısı enerjisi yemek pişirmede ve ısıtmada kullanılmaktadır. 21. yüzyılda biyokütlenin modern kullanımı ise enerji yoğunluğunun artırılarak taşıma yakıtlarına çevrilmesi ile başlamıştır. Biyokütle yandığında önce CO₂ oluşur. Oluşan CO₂ doğal döngü içerisinde fotosentez ile tekrar biyokütleye dönüşür. Fosil yakıtların tersine, biyokütle, atmosferden CO₂'in azaltılması ve yenilenmesi döngülerine olan etkisinden dolayı sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılabilir.

2.2.1. Biyokütle bileşenleri

Biyokütle esas olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve lipitler, proteinler, basit şeker, nişastalar, su, hidrokarbonlar ve kül gibi diğer bileşiklerden oluşabilir. Enerji üretiminde yaygın olarak kullanılan biyokütle kaynaklarının birçoğu lignoselülozik yapıya sahiptir. Lignoselülozik biyokütle selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd. 2006)

Selüloz, glikosidik bağlarla bağlanmış piranoz halkalarından oluşan yapısal bir polisakkarittir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin ile birlikte selülozik mikro-fibril matrisini ve biyokütle kütlelerinin yaklaşık %40-50'sini oluşturan bitki biyokütlesindeki ana hücre duvarı bileşenidir (Mc Kendry 2002). Hemiselüloz ise, selüloza ve lignine çapraz bağlanmış rastgele, amorf yapıdaki bir heteropolisakkarittir (İbrahim vd. 2012). Hemiselüloz odunsu biyokütlenin %20-40'ını oluşturur ve esas olarak ksilen ve mannandan oluşan odun bileşenleri arasında en az kararlı olan türdür (İbrahim vd. 2012). Lignin ise hücre duvarındaki liflerin içinde sertleştirici bir madde olarak ve hücre duvarının bozulmasına bir engel olarak hizmet eden üçüncü büyük bileşendir (İbrahim vd. 2012). Lignin, lignoselülozik bir matris oluşturmak üzere selüloza ve lignine bağlanmış, çok dallı fenol bazlı bir polimerdir.

Bitki maddesindeki her bir bileşenin konsantrasyonu büyük ölçüde biyokütle tipine, büyüme aşamasına ve büyüme koşullarına bağlıdır. Lignoselülozik yapıya sahip maddelerin biyokütle kaynağı olarak kullanımı ile yüksek enerji elde edilebilmesi için selüloz ve hemiselüloz içeriklerinin fazla, lignin içeriğinin ise az olması tercih edilmektedir. Çizelge 2.1, farklı bitki atıklarındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerini göstermektedir (Mc Kendry 2002). Sert ağaç, ağırlıkça %45-50 aralığında değişen miktarda selüloz içermektedir. Yumuşak odun yüksek miktarda lignin (ağırlıkça %27-30) ve hemiselüloza (ağırlıkça %25-30) sahiptir.

Çizelge 2.1. Farlı bitki atıklarındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri (Mc Kendry 2002)

Biyokütle	Ağırlık %'si		
	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin
Yumuşak ağaç	35-50	25-30	27-30
Sert ağaç	45-50	20-25	20-25
Buğday samanı	33-40	20-25	15-20

Selüloz: Bitki hücre duvarlarının önemli bir bileşeni olan selüloz, bağlı glikoz ünitelerinin dallanmamış zincirlerinden oluşan kompleks bir karbonhidrattır (Mc Kendry 2002). Glikoz bazlı bir polisakkarittir ve selüloz polimerinin tekrarlayan birimi, sellobiyoz birimi olarak adlandırılan iki glikoz anhidrit biriminden oluşur. Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel formülüne sahiptir ve polimer içinde kovalent bağ, hidrojen bağı ve Van Der Waals kuvvetleri içerir (İbrahim vd. 2012). Selüloz suda ve çoğu organik çözücünde çözünmez. Ancak, konsantre asitlerle yüksek sıcaklıkta işleminden geçirilerek kimyasal olarak sellobiyoz ünitelerine ayrılabilir (İbrahim vd. 2012). Selüloz, uzun bir hidrojen bağı ağıyla birbirine bağlanmış uzun zincirler oluşturur. Selüloz zincirlerinin grupları, çeşitli kompleks lifler için temel yapı birimleri olan şerit benzeri mikro fiber tabakaları

oluşturmak için bükülür. Bu mikro fiberler, uzunlamasına bir ağaç eksenini boyunca uzanan kompozit tübüler yapılar oluşturur. Kristal selüloz yapısı, selülozun bozunmalara karşı hemiselülozdan daha dirençli olmasını sağlar (Mohan vd. 2006).

Hemiselüloz: Genel olarak bitki biyokütlesinin %15-40'ını oluşturan hemiselüloz d-ksiloz, d-mannoz, d-glikoz, d-galaktoz, l-arabinoz, d-glukronik asit, 4-Ometil-d-glukuronik asit, d-galakturonik asit ve daha az miktarda l-rhamnoz, l-früktoz ve çeşitli metillenmiş şekerlerden oluşur (Mohan vd. 2006). Hemiselülozun moleküler ağırlığı genellikle selülozdan daha düşüktür. En çok bulunan hemiselüloz türleri ksilen ve glukonanadır. Ksilen, sert ağaçların ve otsu bitkilerin yaklaşık %20-30'unu oluşturan ikincil hücre duvarlarının ana hemiselülozik bileşenidir. Ksilen genellikle orman, tarım, odun ve kâğıt endüstrisinden yan ürün olarak büyük miktarlarda oluşur. Glukonmannan ve galaktoglukonmannan gibi mannan tipi hemiselülozlar, yumuşak ağaçların ikincil çeper duvarının ana hemiselülozik bileşenleridir, sert ağaçlarda az miktarda bulunurlar.

Lignin: Büyük bir hücre duvarı bileşeni olan lignin, suyun ve besinlerin iç taşınımını sağlarken, mikroorganizmaların saldırılarına karşı koruma sağlar (Mohan vd. 2006). Lignin, fenilpropan birimlerinden oluşan amorf bir polimerdir ve öncülleri, p-kumaril, koniferil ve sinapil alkoller olmak üzere üç aromatik alkoldür (monolignoller). Lignin, bitkide bağımsız bir polimer olarak mevcut değildir, ancak selüloz ve hemiselüloz ile kompleks oluşturarak bulunur. Lignin, kovalent bağlarla her zaman karbonhidratlarla (özellikle hemiselüloz ile) ilişkilendirilir ve bu birleşime lignin-karbonhidrat kompleksleri adı verilir (Mohan vd. 2006).

Kül: Yanma olayı gerçekleştikten sonra, geri kalan inorganik kısım "kül" olarak adlandırılmaktadır (Vigouroux 2001). Kül bileşimi ve içeriği, farklı biyokütle ve odunsu malzemeler için değişir. Odun içindeki kül konsantrasyonu, otsu biyokütle ve %15'e kadar olabilen tarımsal kalıntılar ile karşılaştırıldığında genellikle düşüktür (< %1) (Yaman 2004). Kül; kalsiyum, magnezyum, sodyum, potasyum, silika, alüminyum, demir, klor, fosfor, kükürt ve titanyum gibi inorganik türler/alkali elementler içerir. Tarımsal artıklarda ve otsu biyokütlerde potasyum, fosfor ve klor içeriği, odunkinden daha yüksektir (Tsai 2006).

2.2.2. Biyokütle kaynakları

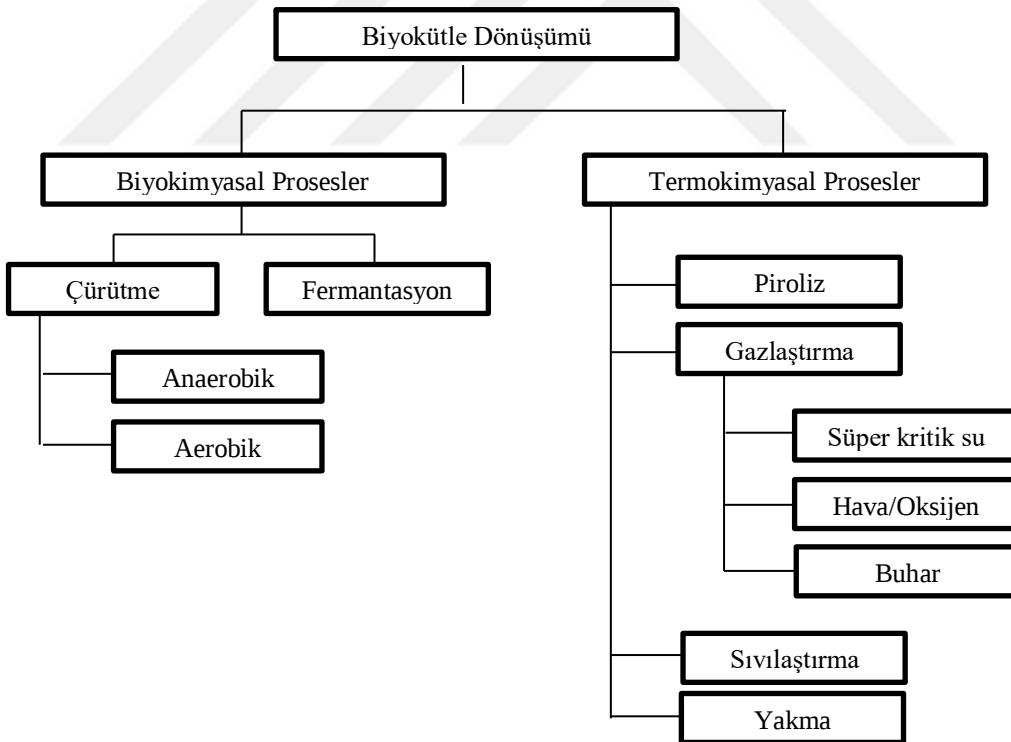
Biyokütle kaynakları arasında odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler ve bunların atık yan ürünleri, BKA, hayvan atıkları, gıda işleme ve su bitkileri ile alglerden elde edilen atık maddeler bulunur. Biyokütle enerjisinin ortalama çoğunluğu odun ve odun atıklarından (%64), ardından BKA (%24), tarımsal atıklardan (%5) ve çöplük gazlarından (%5) üretilmektedir (Demirbaş 2000). Biyokütle, bilinen en eski enerji kaynağıdır. Ancak, sanayileşmiş ülkelerin enerjisinin sadece %4'ünü sağlamaktadır. Enerji üretimi için kullanılabilecek biyokütle kaynakları, geniş bir yelpazedeki malzemeleri kapsar. Biyokütle enerjisi, modern biyokütle ve geleneksel biyokütle olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Modern biyokütle genellikle büyük ölçekli kullanımları içerir ve geleneksel enerji kaynaklarının yerini almayı amaçlar. Odun ve tarımsal artıkları, kentsel atıkları ve biyogaz ve enerji bitkileri gibi biyokütle kaynaklarını içerir. Geleneksel biyokütle ise evde kullanım için yakacak odun ve odun kömürü, pirinç kabukları ve diğer bitki atıkları ile hayvan atıklarını içerir. Biyokütle enerji kaynakları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Biyokütle enerji kaynakları

Atıklar	Orman Ürünleri	Enerji Bitkileri
Tarımsal üretim atıkları	Odun	Kısa rotasyon odunsu bitkileri
Tarımsal işleme atıkları	Tomruk artıkları	Otsu odunsu ürünler ve otlar
Mahsul artıkları	Ağaçlar, çalılar ve odun artıkları	Yağlı tohum bitkileri (soya fasulyesi, ayçiçeği, aspir)
Değirmen odun atıkları	Talaş, ağaç kabuğu vb.	Nişasta bitkileri (mısır, buğday ve arpa)
Kentsel odun atıkları		Şeker bitkileri (şeker kamışı ve pancar)
Kentsel organik atıklar		Yem bitkileri (otlar ve yonca)

2.3. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütlenin büyük yapılı ve uygunsuz şekli, fosil yakıtların kullanımından biyokütle yakıtlarının kullanımın geçişin önündeki en büyük engeldir (Basu 2010). Gaz veya sıvı kaynaklardan farklı olarak, biyokütle, özellikle nakliye sırasında kolayca depolanamaz veya taşınmaz. Bu, katı biyokütlenin iki ana yoldan biriyle elde edilebilecek sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmesi için avantaj sağlar (Şekil 2.5): biyokimyasal ve termokimyasal.



Şekil 2.5. Biyokütle dönüşümünde kullanılan biyolojik ve kimyasal prosesler (Basu 2010)

Biyokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan *havasız çürütme* biyokütlenin gazlaştırılması için uygulanan en eski biyokütle dönüşüm yöntemidir (Basu 2010). Özellikle hayvan atıklarının havasız çürütme uygulanarak parçalanması ile CH₄ üretimine olan ilgi oldukça yüksektir. Diğer yandan, günümüzde, otomotiv yakıtları için etanolün çoğu fermantasyon kullanılarak mısırdan üretilmektedir. Biyokütlenin gazlara termokimyasal dönüşümü ise biyokimyasal yöntemlere kıyasla oldukça yeni bir yöntemdir (Basu 2010). Küçük biyokütle gazlaştırıcılarının büyük ölçekli kullanımına, ikinci dünya savaşı sırasında başlanmıştır (Basu 2010). Çizelge 2.3’de biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm yöntemleri biyokütleden etanol eldesi açısından karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.3. Biyokütlenin etanole dönüşümü için biyokimyasal ve termokimyasal yöntemlerin karşılaştırılması

Faktör	Biyokimyasal	Termokimyasal
Hammadde	Şeker kamışı, nişasta, mısır	Selülozik, ağaç, belediye katı atıkları
Reaktör tipi	Kesikli	Sürekli
Reaksiyon süresi	2 gün	7 dakika
Su kullanımı	3.5-170 L/L etanol	< 1 L/L etanol
Yan ürünler	Distilasyon artıkları	Sentez gazı/elektrik
Verim	450 L/ton	265-492 L/ton
Teknolojinin olgunluğu	> 100 ABD bitkileri	Pilot ölçek

Etanol üretimi için biyokimyasal yolun, ticari olarak termokimyasal yoldan daha geliştiği görülmektedir. Ancak, biyokimyasal dönüşümde hammadde olarak şeker veya nişastalı maddeler kullanılabilir, lignoselülozik maddelerin doğrudan biyokimyasal dönüşümü mümkün değildir (Basu 2010). Ayrıca, biyokimyasal yöntemler daha gelişmiş olsa da, kesikli prosesleri gerektirirler. Bu nedenle, biyokimyasal dönüşümün tamamlanması için termokimyasal işlemlerden daha uzun süre gerekir.

2.4. Biyokimyasal Dönüşüm Prosesleri

2.4.1. Biyogaz üretimi

Havasız çürütme, oksijen yokluğunda bakteriyel faaliyet sonucu biyokütlenin ayrışmasıdır. Esasen bir fermantasyon işlemidir ve CH₄ (~%60) ve CO₂ (~%40)’ten oluşan ve biyogaz olarak adlandırılan bir karışık gaz çıktısı üretimi ile sonuçlanır. Biyogaz en yaygın olarak, çürütücü olarak bilinen hava geçirmez bir kap içinde karıştırılan hayvan gübresi kullanılarak üretilir. Havasız çürütücüler küçük ölçekli sistemlerden (1 m³) büyük ticari ölçekli sistemlere kadar (2000 m³) çeşitli ölçeklerde tasarlanabilir (Ramage ve Scurlock 1996). Üretilen biyogaz doğrudan pişirme ve alan ısıtması için yakılabilir veya içten yanmalı motorlarda elektrik üretmek için yakıt olarak kullanılabilir.

2.4.2. Biyoetanol üretimi

Etanol, otomobillerde benzin yerine ya da benzin ile birlikte kullanılan bir yakıttır. Biyoetanol, şeker, nişasta veya selüloz içeren biyokütle kaynaklarından üretilir (Demirbaş 2001). En iyi bilinen biyoetanol kaynağı şeker kamışıdır, ancak buğday ve

diğer tahıllar, şeker pancarı, enginar ve odun dâhil diğer kaynaklar da etanol üretimi için kullanılabilir. Hammadde maliyetleri tipik olarak nihai etanol satış fiyatının %55-80'ini oluşturduğu için biyokütle seçimi önemlidir. (Biyometanol *fermantasyon* olarak bilinen bir işlemle üretilir. Tipik olarak, biyokütle mahsulünden ezilme yoluyla şeker çıkarılır, su ve maya ile karıştırılır ve fermenter denilen büyük tanklarda ılık tutulur. Maya şekerini parçalar ve metanole dönüştürür. Seyreltilmiş alkol ürünündeki su ve diğer safsızlıkları gidermek için bir damıtma işlemi gereklidir (%10-15 etanol). Konsantre etanol (tek kademeli damıtma işlemiyle hacimce %95) çıkarılır ve sıvı bir formda yoğunlaştırılır (Demirbaş 2001).

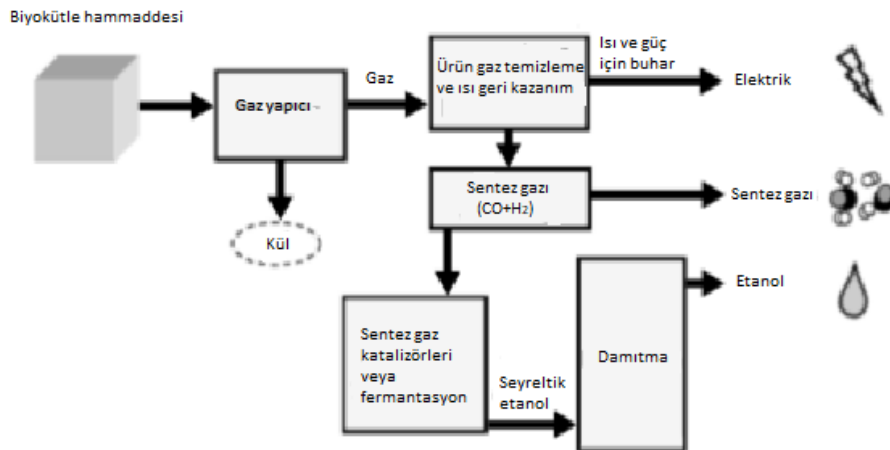
Mahsul artıkları genellikle proses için gereken harici ısıyı sağlamak için kullanılır. Damıtma aşamasında, özellikle %99 ya da daha iyi etanol konsantrasyonları elde etmek için gereken karmaşık ikincil damıtma işlemi önemli bir enerji kaybına sebep olur. Bununla birlikte, sıvı yakıtın uygunluğu ve göreceli olarak düşük maliyetli ve teknolojinin olgunluğundan dolayı etanol üretimi yaygın olarak uygulanmaktadır.

2.4.3. Biyodizel üretimi

Yüksek oranda yağ içeren tohum bitkileri ezilebilir ve yağlar doğrudan dizel yerine biyodizel olarak veya bir ısıtma yağı olarak özütlenerek kullanılabilir. Bitkisel yağların enerji içeriği 39,3–40,6 MJ/kg'dır (Demirbaş 1998). Biyodizel üretimi için kullanılabilecek geniş bir ürün yelpazesi vardır, ancak en yaygın kaynak kolza tohumudur. Kullanılan diğer hammaddeler hurma yağı, ayçiçeği yağı, soya fasulyesi yağı ve geri dönüştürülmüş kızartma yağlarıdır. Hammaddenin maliyeti, toplam üretim maliyetini etkileyen en önemli faktördür.

2.5. Termokimyasal Dönüşüm Prosesleri

Termokimyasal dönüşüm proseslerinin ilk aşamasında tüm biyokütle gaz veya sıvı ürünlere dönüştürülür, ardından gaz ve sıvı ürünler istenen kimyasallara sentezlenir veya doğrudan kullanılır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Termokimyasal proseslerinin temel adımları (Basu 2010)

Termal enerji üretimi amacıyla yakma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört temel proses ile bu proseslerin çeşitli kombinasyonları ve modifikasyonları uygulanmaktadır. Dört temel termokimyasal dönüşüm tipik işletme koşulları Çizelge 2.4'te karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.4. Termokimyasal dönüşüm proseslerinin karşılaştırılması (Demirbaş 2009)

Proses	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Katalizör	Kurutma
Yakma	700 - 1400	> 0.1	Gerekli değil	Gerekli değil, yardımcı olabilir
Gazlaştırma	500 - 1300	< 0.1	Gerekli değil	Gerekli
Sıvılaştırma	250 - 330	5 - 20	Gerekli	Gerekli değil
Piroliz	380 - 530	0.1 - 0.5	Gerekli değil	Gerekli

Yakma, biyokütlenin aşırı hava ile yüksek sıcaklıkta CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmesini içerir. *Gazlaştırma*, kısmi oksijen bulunan bir ortamda biyokütlenin temel olarak gaz ürünlere dönüşmesidir. *Sıvılaştırma* ise, belirli bir basınç altında ve orta derecede bir sıcaklık altında büyük yapıli moleküllerin daha küçük molekül yapısına sahip sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Bu, bir katalizör varlığında ve daha düşük bir sıcaklıkta meydana gelir. Her ne kadar halen gelişmekte olsa da, *piroliz*, oksijen yokluğunda biyokütlenin termal ayrışmasıyla doğrudan katı, sıvı ve gazlı ürünlere dönüşebildiği için özel bir ilgi görmektedir (Goyal vd. 2006). Piroliz, geniş çapta mevcut biyokütle yan ürünleri ile tarım ülkeleri için özel bir öneme sahiptir.

2.5.1. Yakma

Yakma, medeniyetin ateşin keşfi ile başlaması kabulüyle, belki de en büyük biyokütle kullanımını temsil eder (Basu 2010). Orman ağacının yakılması, insanlara nasıl yemek yapılacağını ve nasıl ısınacağını öğretmiştir. Kimyasal olarak yanma, biyokütle bünyesindeki hidrokarbon ve oksijen arasındaki ekzotermik bir reaksiyondur (Basu 2010). Burada, biyokütle iki büyük kararlı bileşiğe dönüştürülür: CO₂ ve H₂O. Açığa çıkan reaksiyon ısısı, günümüzde biyokütleden elde edilen enerjinin %90'ından fazlasını oluşturan en büyük enerji kaynağıdır.

Isı ve elektrik, biyokütleden türetilen iki temel enerji şeklidir. Biyokütle, özellikle kırsal alanlarda, pişirme ve sıcaklık için hala enerji sağlar. Bölgesel veya endüstriyel ısıtma, biyokütle yakıtlı kazanlarda üretilen buharla üretilir. Pelet sobaları ve odun ateşlemeli şömineler, birçok soğuk iklim ülkesinde doğrudan bir sıcaklık kaynağıdır. Tüm modern ekonomik faaliyetlerin temeli olan elektrik, biyokütle yanmasından sağlanabilir (Basu 2010). En yaygın uygulama, bir kazan içinde biyokütle yakmak suretiyle buhar üretilmesini ve bir buhar türbini vasıtasıyla elektrik üretilmesini içerir. Bazı yerlerde, biyokütleden elde edilen yanıcı gazların gazlaştırılarak yakılmasıyla elektrik üretilir. Biyokütle, bağımsız bir yakıt olarak ya da bir kazandaki fosil yakıtlara destek olarak kullanılır. İkinci seçenek, mevcut bir fosil yakıt tesisinden karbondioksit salınımının azaltılmasının en hızlı ve en ucuz yolu olarak uygulanmaktadır (Basu vd. 2009).

2.5.2. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin katı, sıvı ve gaz ürünlere termal olarak ayrışmasıdır. Pirolizde, biyokütleden bulunan büyük hidrokarbon molekülleri daha küçük hidrokarbon

moleküllerine ayrılır (Basu 2010). Piroliz, yakmanın aksine, ekzotermik değildir. Piroliz torrefaksiyon, yavaş piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere üç şekilde gerçekleştirilebilir. Hızlı piroliz ile çoğunlukla biyoyağ olarak bilinen sıvı ürünün üretimi, yavaş piroliz ile ise bazı gaz ve char üretimi hedeflenmektedir (Basu 2010).

2.5.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma ile fosil veya fosil olmayan yakıtlar (katı, sıvı veya gaz) faydalı gazlara ve kimyasallara dönüştürülür (Basu, 2010). Reaksiyon için gaz veya süper kritik su halinde uygun bir ortam gerektirir (Basu 2010). Gaz halindeki ortamlar arasında hava, oksijen, kritik buhar veya bunların bir karışımı bulunur. Halen, fosil yakıtların gazlaştırılması, sentetik gaz üretimi için biyokütle gibi fosil olmayan yakıtlardan daha yaygındır. Esas olarak potansiyel bir yakıtı bir formdan diğerine dönüştürür. Böyle bir dönüşüm için üç temel avantaj:

- Azot ve su gibi yanıcı olmayan bileşenleri ayırarak yakıtın ısıtma değerini artırmak
- Kükürt ve azotun atmosfere salınımını azaltmak
- Yakıttaki C/H kütle oranını azaltmak

Genel olarak, bir yakıtın hidrojen (H) içeriği ne kadar yüksek olursa, buharlaşma sıcaklığı o kadar düşük ve yakıtın gaz halinde olma ihtimali de o kadar yüksek olur. Gazlaştırma, ürünlerdeki bağıl H içeriğini (H/C oranı) doğrudan yüksek basınçta H'e doğrudan maruz kalma ile veya dolaylı olarak bir ara ürün olan H'nin ürüne eklendiği yüksek sıcaklıkta ve basınçta buharla maruz kalma ile arttırır. Dolaylı işlem aynı zamanda buhar reformunu da içerir. Biyokütlenin gazlaştırılması, enerji yoğunluğunu arttırmak için yakıttan oksijen (O)'in uzaklaştırılmasını da içerir. Örneğin, tipik bir biyokütle ağırlıkça yaklaşık %40 ila %60 O'e sahiptir, ancak kullanışlı bir yakıt gazı sadece küçük bir O%'sini içerir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. Farklı yakıtların C/H oranı (Basu 2010)

Yakıt	C/H Kütle Oranı	Oksijen (%)	Enerji Yoğunluğu (Gj/t)
Antrasit	44	2,3	27,6
Bitümlü kömür	15	7,8	29
Linyit	10	11	9
Turba kömürü	10	35	7
Ham petrol	9		42 (mineral yağ)
Biyokütle (sert ağaç)	7,6	40	20
Benzin	6	0	46,8
Doğal gaz (CH ₄)	3	0	56
Sentez gazı (CO: H ₂ = 1:3)	2	0	24

Gazlaştırma sonucu oluşan gaz sentez gazı olarak adlandırılır. *Sentez gazı*, hidrojen gazı (H₂) ile karbon monoksit (CO) gazının karışımından oluşur. Biyokütleyi sentez gazı üretimi için uygun bir hammadde yapan iki önemli unsur bulunmaktadır. Birincisi, yandığında atmosfere net bir katkı yapmaz; ikincisi, kullanımı yenilenemeyen ve sıklıkla ithal edilen fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltır. Bu nedenlerden dolayı, CO ve H₂'ye biyokütle gazlaştırma, benzin gibi sıvı taşıma yakıtlarının ve metanol gibi

sentetik kimyasalların üretimi için iyi bir gaz sağlar. Ayrıca, doğrudan enerji üretimi için yakılabilecek olan CH₄ üretimi sağlar.

2.5.4. Sıvılaştırma

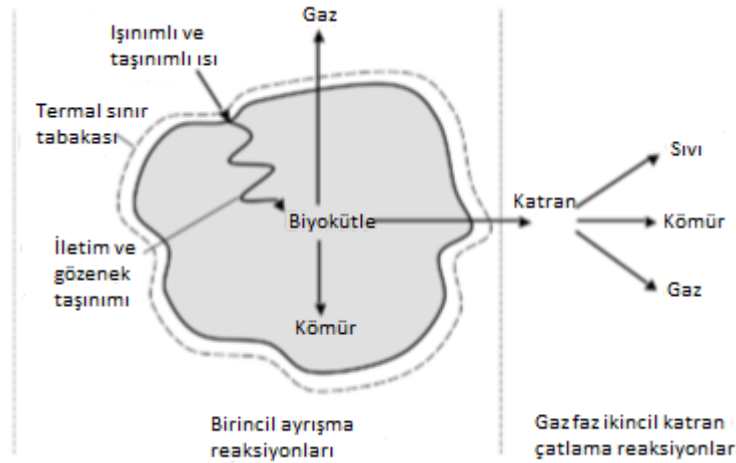
Katı biyokütlenin sıvı yakıt haline dönüştürülmesi, piroliz, gazlaştırma ve ayrıca hidrotermal işlem yoluyla yapılabilir. *Sıvılaştırma* işleminde biyokütle, orta derece bir sıcaklık (300-350°C) ve yüksek basınçta (12-20 MPa) su ile temas ettirilerek yağlı bir sıvı ürüne dönüştürülür.

2.6. Piroliz

Piroliz, biyokütlenin veya herhangi bir hammaddenin hava veya oksijensiz ortamda belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasını ve belirli bir süre o sıcaklıkta tutulmasını içerir. Ürünün yapısı piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Pirolizin ilk ürünü, odun kömürü ve yoğunlaşabilir gazlardır. Piroliz işlemi, Eşitlik 2.1’de görülen genel bir reaksiyon ile ifade edilebilir.

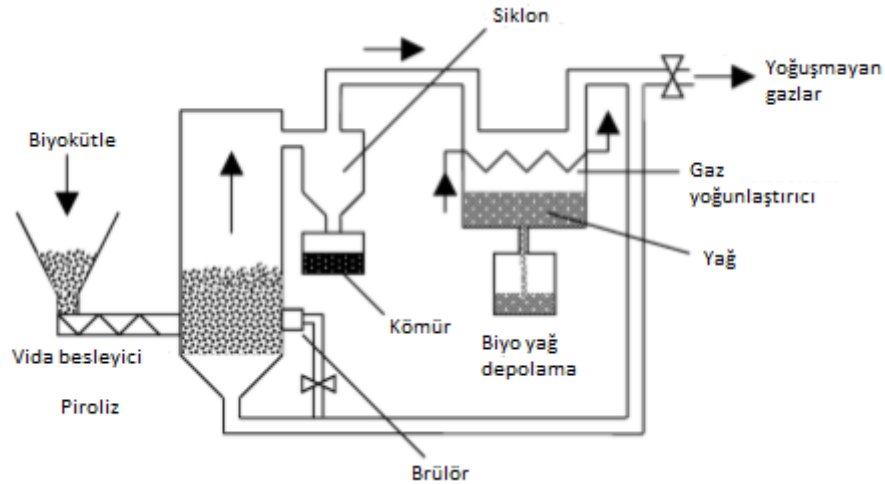


Yoğunlaşabilir gaz, yoğunlaşamayan gazlara (CO, CO₂, H₂ ve CH₄), sıvıya ve char’a dönüşebilir (Şekil 2.7). Bu ayrışma, kısmen gaz fazı homojen reaksiyonlar ve kısmen de gaz-katı faz heterojen termal reaksiyonlar yoluyla meydana gelir. Gaz fazı reaksiyonlarında, yoğunlaşabilir buhar, CO ve CO₂ gibi yoğun olmayan küçük moleküllere parçalanır.



Şekil 2.7. Bir biyokütle parçacığında piroliz (Basu 2010)

Şekil 2.8’de, tipik bir piroliz tesisinin bir şeması görülmektedir (Basu 2010). Biyokütle, biyokütleyi ayrışmanın başladığı piroliz sıcaklığına kadar ısıtan sıcak katı maddeler (akışkan yatak) içeren bir piroliz reaktörüne beslenir. Biyokütleden salınan yoğunlaşabilen ve yoğunlaşamayan buharlar reaktörden çıkarken, üretilen char kısmen reaktör içinde ve kısmen de gaz içinde kalır.



Şekil 2.8. Piroliz tesisinin basitleştirilmiş yerleşimi (Basu 2010)

Ardından gaz chardan ayrılır ve reaktörün aşağı akış yönünde soğutulur. Yoğuşabilir buhar biyoyağ veya piroliz yağı olarak yoğunlaşır; yoğuşmayan gazlar ortamı ürün gazı olarak terk eder (Basu 2010). Bu gazlar, Şekil 2.8’de gösterildiği gibi piroliz reaktörünü ısıtmak için bir yakıcıda yakılabilir veya başka amaçlar için serbest bırakılabilir. Benzer şekilde, char ticari bir ürün olarak toplanabilir veya piroliz için gerekli olan ısıyı üretmek için ayrı bir reaktörde yakılabilir. Bu gaz oksijensiz olduğundan, bir kısmı piroliz odasına bir ısı taşıyıcı veya akışkanlaştırıcı ortam olarak geri dönüştürülebilir.

2.6.1. Piroliz ürünleri

Daha önce belirtildiği gibi piroliz, büyük kompleks moleküllerin daha küçük moleküllere parçalanmasını içerir. Piroliz prosesinin üç temel ürünü:

- Katı (char/biochar)
- Sıvı (katranlar, daha ağır hidrokarbonlar ve su)
- Gaz (CO_2 , H_2O , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , vb.)

Bu ürünlerin nispi miktarları, ısıtma hızı ve biyokütle tarafından ulaşılan son sıcaklık gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Pirolizin katı ürünü char olarak adlandırılır. Öncelikle karbondur (~%85), fakat ayrıca biraz O ve H içerebilir (Basu 2010). Fosil yakıtların aksine, biyokütle çok az kül içerir. Biyokütleden üretilen charın alt ısı değeri (AID) yaklaşık 32 MJ/kg’dır (Diebold ve Bridgwater 1997), ki bu, ana biyokütle veya bunun sıvı ürününden büyük ölçüde daha yüksektir.

Pirolizin biyoyağ olarak adlandırılan sıvı ürünü %20’ye kadar su içeren siyah bir zift yağıdır. Esas olarak fenolik bileşiklerden oluşur. *Biyoyağ*, büyük miktarlarda O ve H_2O içeren karmaşık hidrokarbonların bir karışımıdır. Ana biyokütle, 19,5 ila 21 MJ/kg kuru baz aralığında bir AID’ye sahipken, sıvı ürün 13 ila 18 MJ/kg ıslak baz aralığında daha düşük bir AID’ye sahiptir (Diebold vd. 1997). Biyoyağ, biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin hızlı ve aynı anda depolimerize edilmesi ve

parçalanmasıyla üretilir. Tipik bir işlemde, biyokütle, sıcaklıkta hızlı bir artışa ve ardından ara piroliz ürünlerinin “dondurulması” için hızlı bir söndürmeye tabi tutulur. Daha hızlı bozulma, ayrılma veya diğer moleküllerle reaksiyonu önlediğinden hızlı söndürme önemlidir.

Biyoyağ, sürekli fazın selüloz ve hemiselüloz ayrıştırma ürünlerinin sulu bir çözeltisi ve lignin ayrışmasından küçük moleküllerin olduğu bir mikro emülsiyondur. Süreksiz faz, büyük ölçüde pirolitik lignin makro moleküllerinden oluşur (Piskorz vd. 1988). Biyoyağ tipik olarak piroliz ortamından kaçan selüloz, hemiselüloz ve lignin polimerlerinin moleküler parçalarını içerir (Diebold ve Bridgwater 1997). Biyoyağda bulunan bileşikler hidroksi aldehytler, hidroksi ketonlar, şekerler ve dehidro şekerler, karboksilik asitler ile fenolik bileşikler olmak üzere beş geniş kategoriye ayrılır (Piskorz vd. 1988).

Biyokütlenin primer ayrışması hem yoğunlaşabilir gazlar (buhar) hem de yoğunlaşmayan gazlar (birincil gaz) üretir. Daha ağır moleküllerden oluşan buharlar, soğutulduktan sonra yoğunlaşarak, pirolizin sıvı ürün verimine katkıda bulunur. Yoğunlaşmayan gaz karışımı, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ ve etilen (C₂H₄) gibi düşük moleküler ağırlıklı gazlar içerir. Bunlar soğutmada yoğunlaşmaz. Buharın ikincil çatlamasıyla üretilen ek yoğunlaşmaz gazlara ikincil gazlar denir. Son yoğunlaşmayan gaz ürünü bu nedenle hem birincil hem de ikincil gazların bir karışımıdır. Birincil gazların AID’i tipik olarak 11 MJ/Nm³’tür, ancak buharın şiddetli ikincil çatlamasından sonra oluşan piroliz gazlarının AID’i 20 MJ/Nm³ kadar yüksek değerlere ulaşabilmektedir (Diebold ve Bridgwater 1997). Çizelge 2.6’da farklı yakıtların AID’leri karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.6. Yakıtlar ve AID’leri

Yakıt	AID (MJ/kg)
Petrol koku	29,8
Bitümlü kömür	26,4
Talaş	19-21
Biyoyağ	13-18
Piroliz gazı	11-20

2.6.2. Piroliz türleri

Isıtma hızına bağlı olarak piroliz, yavaş ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılabilir. Yakıtın piroliz sıcaklığına ısıtılması için gereken süre ($t_{\text{ısıtma}}$), karakteristik piroliz reaksiyon süresinden (t_r) uzunsa prosesin yavaş piroliz olduğu kabul edilir (Probstein ve Hicks 2006). Özetle:

- *Yavaş piroliz* ($t_{\text{ısıtma}} \gg t_r$): piroliz bölgesinde buharın kalma süresi dakika mertebesinde veya daha uzundur. Bu işlem öncelikle char üretimi için kullanılır ve iki türe ayrılır: karbonizasyon ve geleneksel.
- *Hızlı piroliz* ($t_{\text{ısıtma}} \ll t_r$): buhar kalış süresi saniye veya milisaniye mertebesinde. Öncelikle biyoyağ ve gaz üretimi için kullanılan bu tip piroliz iki ana tiptedir: hızlı ve ultra hızlı.

Pirolizin yapıldığı ortama ve basınca bağlı olarak çeşitli piroliz türleri tanımlanmıştır. Özel çalışma koşulları göz önüne alındığında, her işlem kendine has ürün ve uygulamalara sahiptir. Çizelge 2.7’de piroliz çeşitleri ve bunların bazı özellikleri görülmektedir (Basu 2010).

Çizelge 2.7. Piroliz çeşitleri ve bazı özellikleri (Basu 2010)

Piroliz Tipi	Reaksiyon Süresi	Isıtma Hızı °C/s	Son Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Konvansiyonel	5 - 30 dk	Düşük	600	Char, biyoyağ, gaz
Hızlı	< 2 s	Çok yüksek	~ 500	Biyoyağ
Flaş	< 1 s	Yüksek	< 650	Biyoyağ, kimyasal, gaz
Ultra Hızlı	< 0.5 s	Çok yüksek	~ 1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2 - 30 s	Orta	400	Biyoyağ
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	< 500	Biyoyağ
Metan pirolizi	< 10 s	Yüksek	700	Kimyasal

Yavaş piroliz işleminin birincil amacı char üretimidir. Binlerce yıldır kullanılan en eski piroliz şeklidir. Biyokütle, oksijensiz ortamda yavaşça eski zamanlarda char oluşumunu en üst düzeye çıkarmak için birkaç gün süren uzun bir süre boyunca nispeten düşük bir sıcaklığa (~ 400°C) kadar ısıtılır (Basu 2010).

Geleneksel piroliz, her üç tip piroliz ürününü (katı, sıvı, gaz) içerir. Bu amaçla, biyokütle ılımlı bir hızda ılımlı bir sıcaklığa (~ 600°C) ısıtılır. Ürünün kalış süresi dakika mertebesinde (Basu 2010).

Hızlı pirolizin temel amacı, sıvı ürün (biyoyağ) üretimini en üst düzeye çıkarmaktır. Biyokütle, o kadar hızlı bir şekilde ısıtılır ki, ayrışmadan önce pik (piroliz) sıcaklığına ulaşır (Basu 2010). Isıtma hızı, 1000 ila 10.000 °C/s’ye kadar çıkabilir, ancak eğer elde edilmek istenen ürün biyoyağ ise, sıcaklığın 650°C’nin altında olması gerekir. Bununla birlikte, eğer gaz üretimi birincil ilgi ise, pik sıcaklık 1000°C’ye kadar çıkabilir. Sıvı verimini arttırmaya yardımcı olan hızlı piroliz işleminin dört önemli unsuru (Basu 2010):

- çok yüksek ısıtma hızı
- 425 ila 600°C aralığında reaksiyon sıcaklığı
- buharın reaktörde kısa kalma süresi (< 3 s)
- ürün gazının hızlı bir şekilde söndürülmesi

Flaş pirolizde biyokütle, oksijen yokluğunda 450 ila 600°C arasındaki nispeten düşük bir sıcaklık aralığına hızla ısıtılır. Yoğunlaşabilen ve yoğunlaşamayan gaz içeren ürün reaktörü 30 ila 1500 m/s arası kısa bir kalış süresi içinde terk eder (Bridgwater 1999). Soğutulduktan sonra yoğunlaşabilir buhar, biyoyağ olarak bilinen sıvı üründe yoğunlaştırılır. Bu tür bir işlem, biyochar üretimini azaltırken sıvı verimini artırır. Flaş pirolizde tipik bir biyoyağ verimi, toplam piroliz ürününün %70-75’i kadardır (Basu 2010).

Ultra hızlı piroliz, biyokütlenin çok yüksek bir ısı transferi ve dolayısıyla ısıtma hızı ile sonuçlanan, aşırı derecede hızlı bir şekilde bir ısı taşıyıcı katı ile karıştırılmasını

içerir (Basu 2010). Birincil ürünün hızlı bir şekilde söndürülmesi, reaktörde meydana gelen pirolizi takip eder. Bir gaz-katı ayırıcı, sıcak ısı taşıyıcı katıları, yoğunlaşmayan gazlardan ve birincil ürün buharlarından ayırır ve bunları karıştırıcıya geri döndürür. Daha sonra ayrı bir yanıcıda ısıtılır ve ardından oksitleyici olmayan bir gaz, sıcak katıları karıştırıcıya taşır. Kesin olarak kontrol edilen kısa kalma süresi, ultra hızlı pirolizin önemli bir özelliğidir. Piroliz sıcaklığının gaz ürün verimini en üst düzeye çıkarmak için yaklaşık 1000°C, sıvı ürün verimini en üst düzeye çıkarmak için ise yaklaşık 650°C olarak uygulanması önerilir.

Normal piroliz, hava gibi bir ortamın yokluğunda gerçekleştirilir, ancak su veya hidrojen gibi bir ortamda hidropiroliz olarak tanımlanan özel bir tip piroliz gerçekleştirilir. *Hidropiroliz*, biyokütlenin termal ayrışması yüksek basınçlı H atmosferinde gerçekleştirilir. Hidroliz, uçucu verimi ve düşük mol kütleli hidrokarbonların oranını artırabilir (Rocha vd. 1997). Yüksek uçucu verimi, yeniden polimerleşip char oluşturmada önce onları stabilize etmek için yeterli serbest radikal fragmanların hidrojenlenmesine bağlanır (Probstein ve Hicks 2006).

2.6.3. Piroliz ürün verimi

Pirolizin ürünü prosesin tasarımına, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve ısıtma hızı, nihai sıcaklık (piroliz sıcaklığı) ile reaksiyon bölgesinde kalış süresi gibi çalışma parametrelerine bağlıdır. Bunların yanı sıra, biyoyağ ve diğer ürünlerin verimleri basınca, ortam gazı bileşimine ve mineral katalizörlerin varlığına bağlıdır (Shafizadeh 1984). Nihai sıcaklığı ve ısıtma hızını değiştirerek, katı, sıvı ve gaz halindeki piroliz ürünlerinin nispi verimlerini değiştirmek mümkündür. Hızlı ısıtma, daha yavaş bir ısıtma işlemiyle üretilenden daha yüksek uçucular ve daha reaktif char verir; daha yavaş ısıtma hızı ve daha uzun kalma süresi, birincil char ile uçucular arasındaki bir reaksiyondan üretilen ikincil char ile sonuçlanır (Basu 2010).

Biyokütlenin bileşimi, özellikle H/C oranı, piroliz verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bir lignoselülozik biyokütlenin üç ana bileşeninin her birinin ayrışma sıcaklığı farklıdır. Bazı seçilmiş biyokütle kaynaklarının termogravimetrik analiz (TGA) verilerinin sonucunda pirolizin başlatılması için aşağıdaki sıcaklık aralıklarının uygulanmasını önermektedir (Kumar ve Pratt 1996).

- Hemiselüloz: 150-350°C
- Selüloz: 275-350°C
- Lignin: 250-500°C

Bireysel bileşenler farklı şekilde pirolize tabi tutulur ve verime çeşitli katkılarda bulunurlar. Örneğin, selüloz ve hemiselüloz, lignoselülozik biyokütlerde uçucu maddelerdir. Bunlardan, selüloz birincil yoğunlaştırılabilir buhar kaynağıdır. Diğer yandan hemiselüloz, selülozdan salınandan daha fazla yoğunlaşmaz gaz ve daha az katran verir (Reed 2002). Aromatik içeriği nedeniyle lignin yavaş yavaş bozunur ve char verimine büyük katkı sağlar.

Selüloz, 300-400°C arasındaki dar bir sıcaklık aralığında ayrışır. Hemiselüloz, kristallik eksiklikleri nedeniyle biyokütlenin en az kararlı bileşenleridir (Reed 2002). Selülozun aksine lignin, 280-500°C arasında daha geniş bir sıcaklık aralığında ayrışır,

maksimum salınım hızı 350-450°C’de gerçekleşir (Kudo ve Yoshida 1957). Lignin pirolizi, selülozun ürettiğinden daha fazla aromatik madde ve char üretir (Soltes ve Elder 1981). 400°C’de gibi yavaş bir ısıtma sıcaklığında char verimi %40 olmaktadır (Klass 1998). Lignin, sulu bileşenler ve biyoyağ içeren sıvı verimine (~%35) bir miktar katkıda bulunur. Eter ve C-C bağlarının bölünmesiyle fenoller oluşur (Mohan vd. 2006). Lignin pirolizinin gaz halindeki ürünü, orijinal ağırlığının sadece %10’u kadardır.

Piroliz sırasında, biyokütle parçacıkları, ortamdan piroliz sıcaklığı olarak bilinen maksimum bir sıcaklığa belirlenmiş bir oranda ısıtılır. İşlem bitene kadar biyokütle ortamda tutulur. Piroliz sıcaklığı, ürünün hem kompozisyonunu hem de verimini etkiler. Üretilen char miktarı da piroliz sıcaklığına bağlıdır. Düşük sıcaklıklar daha fazla char, yüksek sıcaklıklar ise daha az char oluşumu ile sonuçlanır. Piroliz prosesinin işletilmesi sırasında işletme parametrelerinin uygulanacak değerleri, elde edilmek istenen nihai ürünün ne olduğuna bağlı olarak ayarlanır (Basu 2010). Piroliz prosesi sırasında, elde edilmek istenen ürüne göre uygulanması gereken ısıtma şekilleri aşağıdaki gibi önerilmiştir (Basu 2010).

- Char üretimini en üst düzeye çıkarmak için, yavaş bir ısıtma hızı (< 0.01-2.0 °C/s), düşük bir son sıcaklık ve uzun bir gaz kalış süresi uygulanmalıdır.
- Sıvı verimini en üst düzeye çıkarmak için, yüksek bir ısıtma hızı, orta bir son sıcaklık (450-600°C) ve kısa bir gaz kalma süresi uygulanmalıdır.
- Gaz üretimini en üst düzeye çıkarmak için, yavaş bir ısıtma hızı, yüksek bir son sıcaklık (700-900°C) ve uzun bir gaz kalış süresi uygulanmalıdır.

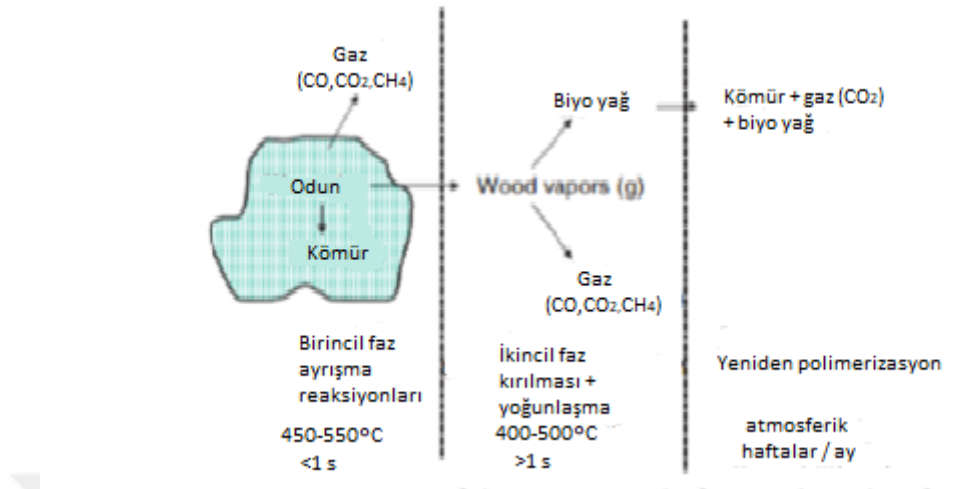
2.7. Hızlı Piroliz

2.7.1. Hızlı pirolizin prensipleri

Hızlı pirolizin amacı, biyokütleden biyoyağ elde etme verimini ağırlıkça %75’e kadar arttırmayı sağlamaktır (IEA 2006). *Hızlı piroliz*, sadece birkaç saniyelik çok kısa bir reaksiyon süresinde, oksijensiz ortamda, atmosferik basınçta ve yaklaşık 500°C’lik sıcaklıkta gerçekleştirilir. Mümkün olduğu kadar fazla biyoyağ elde etmek için, yüksek ısıtma (transfer) oranları, kısa buhar kalış süreleri (1-2 saniye) ve küçük parçacık boyutları (< 2 mm) kriterlerinin sağlanması gerekmektedir (IEA 2006). Odun biyokütlesinin hızlı pirolizi sırasında gerçekleşen reaksiyon fazları Şekil 2.8’de görülmektedir (IEA 2006). Birinci fazda, biyokütle içindeki makro biyopolimerlerin ayrışması sonucu char ve gaz oluşumu gerçekleşir. İkinci fazda, ana buharın bir kısmı nihai biyoyağa yoğunlaşır, ancak buharın diğer kısmı yoğunlaşmayan gazlara, ağır katranlara ve/veya chara dönüşebilir. Hızlı pirolizin amacı, biyoyağ miktarını maksimuma çıkarmak ve piroliz yağının kalitesini optimize etmektir (IEA 2006).

Hammadde türü, biyoyağ verimi ile ilgili en etkili parametrelerden biridir. Çevresel ve ekonomik açıdan, hâlihazırda mevcut uygulamalarda atık biyokütle kaynaklarının kullanımı ilgi çekmektedir. Sıvı miktarını etkileyebilecek diğer işletme parametreleri sıcaklık, biyokütle ve buharın kalış süresi ve hammaddenin ön işlenmesidir. Biyokütlenin kurutularak ağırlıkça %10’dan daha az neme indirilmesi ve parçacık çapının 2 mm’den daha küçük hale getirilmesi başarılı hızlı piroliz için önemli adımlardır. Bu ön

işlemlere rağmen, düşük kütle yoğunluğu, düzensiz parçacık şekilleri ve birçok biyokütlenin yapışma davranışı, tıkanmaya ve diğer beslenme zorluklarına neden olabilir.



Şekil 2.9. Odun pirolizi için reaksiyon yollarının gösterimi (Venderbosch 2010)

Biyokütle olarak odun kullanımı sonucu elde edilen yağ verimleri kuru besleme bazında ağırlıkça %55-70 arasında değişmektedir (IEA 2006). Teorik olarak, katı ve gaz fazların payı, sırasıyla, ağırlıkça %12 ve %13'tür. Uygulamada, bu değerler daha yüksektir, çünkü hızlı piroliz için gereken işlem şartlarını her zaman sağlamak mümkün değildir. Mohan vd. (2006) tarafından char ve yoğunlaşmayan gazların verimleri sırasıyla ağırlıkça %15-25 ve %10-20 olarak bildirilmiştir.

2.7.2. Hızlı pirolizde kullanılan reaktör teknolojileri

Hızlı pirolizin uygulandığı reaktör tipi çok önemlidir (Brown ve Wang 2017). Yenilikçi teknolojiler veya hâlihazırda mevcut olan tekniklerdeki ayarlamalar küçük laboratuvar ölçekli olarak tasarlanmış ve uygulanmıştır. Laboratuvar ölçeğinde hızlı pirolizin tüm gereksinimlerini sağlamak daha kolay olduğu için bu ölçekte biyoyağ verimleri maksimuma çıkarılabilir (Brown ve Wang 2017). Daha büyük ölçekte çalışırken, gerekli kısa buhar kalma sürelerini elde etmek her zaman mümkün değildir ve bu kaçınılmaz olarak ikincil çatlamalara yol açabilir (Huber ve Dumesic 2006) Çizelge 2.8'de hızlı pirolizin uygulandığı önemli reaktör teknolojileri özetlenmiştir.

2.7.3. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler

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

Çizelge 2.8. Hızlı piroliz reaktör teknolojilerine genel bakış (Bridgewater 2012)

Reaktör Tipi	Gelişme Durumu	Verim %	Zorluk	Besleme Hızı	Taşıyıcı Gaz Gereksinimi	Reaktör Boyutu	Ölçek Büyütme
Köpüren akışkan yatak	Ticari	75	Orta	Yüksek	Yüksek	Orta	Basit
Sirkülasyonlu akışkan yatak	Ticari	70	Yüksek	Yüksek	Yüksek	Orta	Basit
Dönen koni	Ticari	70	Yüksek	Yüksek	Düşük	Düşük	Basit
Burgu	Pilot	60	Orta	Orta	Düşük	Düşük	Orta
Sürüklenen akışlı	Laboratuvar	60	Orta	Yüksek	Yüksek	Orta	Kolay
Buharlaştırılmalı	Laboratuvar	75	Yüksek	Düşük	Düşük	Düşük	Zor

Reaksiyon Sıcaklığı

Çoğu biyokütle türü için hızlı piroliz sıvı verimleri 450-500°C arasında optimize edilmiştir (Bridgewater 2003). Çok düşük sıcaklıklarda ısıtma oranı düşük olduğu için yavaş pirolizin gerçekleşmesi sonucu char oluşumu yüksek olmaktadır. Sıcaklığın 500°C'nin üstüne uygulanması halinde ise, ortam koşulları gazlaştırma şartlarına uygun hale geldiği için, yoğunlaşmaz gaz üretimi artmakta ve sıvı verimi azalmaktadır (Bridgewater vd. 1999a).

Biyokütle lignoselülozik bileşenlerin ve farklı piroliz sıcaklıklarında oluşan ürünlerin detaylı piroliz reaksiyonları Çizelge 2.9'da açıklanmaktadır. Selüloz çoğu biyokütlenin ve ısı ayrışmanın en çok çalışılan ve en iyi anlaşılan termal bileşenidir (van de Velden vd. 2010). Selülozun üç ana reaksiyonu (van de Velden vd. 2010): i) hidroksiasetaldehit, asitler ve alkollere parçalanma; ii) katran fazda levoglucosan ve oligosakkaritler gibi susuz şekerler üreten 300-450°C arasındaki sıcaklıklarda depolimerizasyon hâkimdir ve iii) düşük sıcaklıklarda (< 300°C) char, su ve gaz üretimini destekleyen dehidrasyon hâkimdir (Çizelge 2.9). Selülozun karbonil bileşiklerine, asitlere ve alkollere ayrışması ~500°C'de meydana gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda, depolimerizasyon ve parçalanma baskındır. Sıcaklıktaki (> 500°C) daha fazla artış veya çok uzun buhar kalış süreleri, gaz oluşturmak için buhar ve katı faz arasında ikincil reaksiyonların ortaya çıkmasına neden olur (Bridgewater vd. 1999).

İkinci büyük biyokütle bileşeni olan hemiselüloz, selüloza benzer şekilde düşük sıcaklıklarda dehidrasyon (< 180°C) ve daha yüksek sıcaklıklarda depolimerizasyon ile ayrışır (Shafizedah, 1982). Lignin, termal olarak en kararlı lignoselülozik bileşendir (Demirbaş 2000). 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda dehidrasyon gerçekleşirken, yüksek sıcaklıklarda lignin monomerleri oluşur (van de Velden vd. 2010). Yoğuşma reaksiyonları ayrıca düşük sıcaklıklarda (< 400°C) ve ardından reaksiyona girebilen düşük moleküler ağırlıklı sıvıların oluşumu ile ortaya çıkar. Piroliz sırasında gerçekleşen çeşitli reaksiyonlar nedeniyle reaksiyon ya endotermik ya da ekzotermik olabilir. Buharın hızla uzaklaştırılmasıyla küçük parçacıklar için piroliz reaksiyonu endotermik olarak kabul edilir, oysa daha büyük partiküllerdeki piroliz reaksiyonları ve daha uzun buhar kalış süreleri ekzotermik olur (Ahuja vd. 1999).

Çizelge 2.9. Piroliz sıcaklığının ürün dağılımına etkileri (van de Velden vd. 2010)

Sıcaklık (°C)	Reaksiyon	Ürünler		
		Sıvı	Katı	Gaz
< 300	serbest radikal başlatma suyun giderilmesi depolimerizasyon	karbonil bileşikleri	char	H ₂ O, CO, CO ₂
300 - 450	polisakkarit glikozit bağlantılarının kopması depolimerizasyon	levoglucosan, furanlar, aromatikler, anhidritler ve oligosakkaritler karışımı	char	CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆
450 - 500	şeker birimlerinin dehidrasyon, yeniden düzenlenmesi ve bölünmesi	asetaldehit, vanilin, asitler, alkoller, glisokal ve akrolein gibi karbonil bileşikleri	char	C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , H ₂
> 500	yukarıdaki tüm reaksiyonların bir karışımı	yukarıdaki ürünlerin hepsinin karışımı	-	H ₂

Sıcaklık ayrıca gaz verimini ve hızlı pirolizden üretilen gaz bileşimini de etkiler. Li vd. (2004), hızlı pirolizde 500°C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda H₂ bakımından zengin ve daha yüksek gaz verimi elde edilebileceğini belirlemişlerdir. CO₂, başlıca gaz halindeki parçalanma ürünlerinden biridir (Prins vd. 2006; Bridgema vd. 2008). CO₂ konsantrasyonu hızlı pirolizin erken aşamalarında, çoğunlukla hemiselülozun nispeten düşük dönüşüm sıcaklığı nedeniyle yüksek olmaktadır (Roel vd. 2010).

Isıtma Hızı

Biyokütle ısınma hızı, ürünün verimi ve bileşimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Biyokütlenin hızlı ısıtma oranlarında katı partikül, char üretimini azaltmak için daha hızlı bir şekilde daha düşük sıcaklıkta kömürleşme bölgesinden geçer ve biyoyağ üretimini geliştirir. Char üretimi hedeflenen yavaş piroliz için düşük ısıtma oranları, yüksek sıvı üretimi hedeflenen hızlı piroliz için ise hızlı ısıtma oranları uygulanmaktadır. Orta dereceli bir sıcaklığa (400-600°C) hızlı ısıtma daha yüksek uçucu madde ve dolayısıyla daha fazla biyoyağ oluşumunu sağlar (Başak ve Putun 2006). Bu sıcaklığa daha yavaş ısıtma ise daha fazla char üretime sebep olur (Basu 2010). Debdoubi vd. (2006), ısıtma hızı 5-250 °C/dk'dan 400-500 °C/dk'ya yükseldiğinde, biyokütleden elde edilen biyoyağ veriminin %45'ten %68,5'e yükseldiğini gözlemlemiştir. Ancak, tek başına ısıtma hızı ürün türünün belirlemek için yetersiz kalmaktadır (Basu 2010). Ürünün reaktörde kalma süresi de ürün türü üzerinde etkiye sahiptir. Yavaş ısıtma sırasında uçucu maddelerin reaktörden yavaş veya kademeli olarak uzaklaştırılması, char parçacıkları ve uçucu maddeler arasında ikincil bir char oluşumuna yol açan ikincil bir reaksiyonun oluşmasına sebep olur (Basu 2010).

Partikül Boyutu

Biyokütlenin bileşimi, büyüklüğü, şekli ve fiziksel yapısı, ısıtma hızı üzerindeki etkileri nedeniyle büyük öneme sahiptir (Basu 2010). Daha ince biyokütle parçacıkları, yoğunlaşabilir gazların kaçmasına karşı daha az direnç gösterir. Bu nedenle ikincil çatlamadan önce çevreye nispeten kolayca kaçabilir. Bu daha yüksek bir sıvı verimi ile sonuçlanır. Öte yandan, daha büyük parçacıklar, birincil piroliz ürününün kaçmasına karşı sundukları yüksek direnç nedeniyle ikincil çatlamayı kolaylaştırır. Bu nedenle, daha

eski char üretim yöntemleri kapalı bir odada büyük boyutlu odun parçalarının yığınlarını kullanmıştır (Basu 2010).

Biyoyağ üretiminde hızlı pirolizin etkinliğini arttırmak için Bridgwater vd. (1999) partikül boyutunun 2 mm'den düşük olması gerektiğini öne sürmüşlerdir. Partikül boyutunun 0,44-2 mm aralığında olması durumunda ürün verimi üzerinde önemli bir etki gözlenmediği bildirilmiştir (Scott ve Piskorz 1982). Kumar vd. (2010) partikül boyutunun artmasının biyoyağ verimini düşürdüğünü, biyochar ve yoğunlaşmaz gazların verimini ise arttırdığını belirlemiştir. Hızlı pirolizin başlıca özelliği, tüm uçucu maddelerin gelişimi ve biyokütle parçacıklarının tamamen ayrışması olduğu için, daha küçük biyokütle partiküllerinin daha iyi ısı transferi sağlayarak sıvı ürün verimini arttırdığı bildirilmiştir (Kang vd. 2006). Ayrıca, Shen vd. (2009) tarafından, hızlı piroliz prosesinde daha küçük partikül boyutu kullanılması sonucu daha yüksek biyoyağ bileşen verimleri elde edilebileceği belirlenmiştir.

Buhar Alıkonma Süresi

Buhar alıkonma süresi, bir buhar gazı molekülünün reaktörün içinde geçirdiği ortalama süredir ve reaktör hacminin ve süpürme gazı akış hızının bir işlevidir (Eşitlik 2.2).

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (2.2)$$

Eşitlikte V reaktör hacmini (m³), Q gazı akış hızını (m³/s) ve τ buhar kalış süresini ifade etmektedir. Yürütülen çalışmalarda buhar kalış süresinin arttırılmasının, biyoyağ veriminde hızlı bir düşüşe neden olduğu ve daha fazla char üretimi ile sonuçlandığı belirlenmiş ve biyoyağ verimi azalmasının ikincil reaksiyonlardan, çatlama ve polimerleşmeden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (Antal vd. 1983; Scott vd. 1999). Bu ikincil reaksiyonlar sırasında, sonuçta biyoyağ ürününün viskozitesini arttıracak olan polimerizasyon teşvik edilir. Temel olarak, buhar kalış süresinin 2 saniyeden kısa olması önerilmektedir (Yaman vd. 2004).

Sürükleyici Gaz Akış Hızı

Piroliz için önemli olan bir diğer etken sürükleyici gaz akış hızıdır. Sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması ile piroliz buharları ortamdan hızlı ayrılır ve ikincil reaksiyonlar gerçekleşmeden ortamdan çıkar. Bunun sonucunda sıvı ürün verimi yüksek olur. Sürükleyici gaz akış hızının aşırı yüksek olması ise buharın hızlı bir şekilde soğutma sistemine girmesine ve ortamda tutulma zorluğundan dolayı yoğunlaşmasının zorlaşmasına sebep olur. Piroliz işlemlerinde genellikle sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır (Pütün vd. 2005).

Katalizör Etkisi

Piroliz prosesinde biyokütlenin parçalanma reaksiyonları yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu yüksek sıcaklık ortamında buhar faz ürünleri tepkimeye girer ve biyoyağ olarak adlandırılan asitler, aldehytler, alkoller, şekerler, esterler, ketonlar ve aromatik maddeler gibi 350'den fazla bileşik oluşturur. Katalitik hızlı piroliz, son zamanlarda,

lignoselülozik biyokütlenin doğrudan pirolizinden biyoyağ yerine aromatik bileşiklerin üretilmesi için bir araç olarak geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda hızlı piroliz deneyleri HZSM-5 varlığında gerçekleştiğinde %20-30 aromatik verimi sağladığı görülmüştür (Alonso 2010).

2.7.4. Hızlı piroliz ile üretilen biyoyağın özellikleri

Hızlı piroliz sırasında yoğunlaşabilir buharların ve aerosollerin söndürülmesi sonucu biyoyağ üretilir (Brown ve Wang 2017). Buharları kırabilen ikincil reaksiyonları en aza indirmek için piroliz ürünlerinin hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ve soğutulması, yüksek sıvı verimleri elde etmek için kritik öneme sahiptir (Brown ve Wang 2017).

Geleneksel olarak ürünlerinin hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ve soğutulması, soğuk sıvı hidrokarbonun püskürtülmesi veya piroliz buharı akımına biyoyağın geri dönüşümü ile gerçekleştirilir. Bu şekilde toplanan biyoyağ, çoğunlukla karbonhidrat türevi bileşikler içeren sulu bir fazda lignin türevi fenolik bileşiklerin bir karışımıdır (Ringer vd. 2006). Ancak, biyoyağın yüksek reaktifliğe sahip olması ayrı bileşenlere damıtılmasını zorlaştırır, bu da çeşitli katma değerli ürünlere dönüştürmek için fırsatları sınırlandırır. Son yıllarda, biyoyağ bileşenlerinin kaynama noktalarına dayalı olarak parçalara ayrılan biyoyağ toplama sistemlerinin geliştirilmesi için çalışmalar hızlanmıştır (Brown ve Wang 2017). Hızlı piroliz prosesi ile üretilen biyoyağdan taşıt yakıtları üretmek için katalitik kırılma, hidrodestasyon, sulu faz reformu ve fermentasyon dâhil olmak üzere çeşitli iyileştirme yöntemleri uygulanmaktadır (Brown 2015).

2.8. Biyokütlenin Hızlı Pirolizine Yönelik Çalışmalar

Tarımsal artıklardan, orman atıklarından ve enerji mahsullerinden çok çeşitli lignoselülozik biyokütle kaynakları, hızlı piroliz hammaddesi olarak uygunluk açısından test edilmiştir. Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin her birinin hızlı pirolizi sonucu farklı ürünler elde edilir (Brown ve Wang 2017). Hızlı piroliz ayrıca, yosun ve belediye katı atıkları, arıtma çamurları, gübre, gıda işleme atıkları gibi çeşitli karışık atıkları içeren diğer tür biyokütle kaynaklarından ürün elde etmek için uygulanmıştır (Brown vd. 2013; Huber ve Dumesic 2006; Brown vd. 2011). Bu hammaddeler genellikle lignoselülozik biyokütle ve aynı zamanda önemli kül ile karşılaştırıldığında nispeten büyük nişasta, lipit ve protein fraksiyonları içerir. Alternatif hammaddelerin kompozisyon karmaşıklıkları, bu hammaddelere piroliz uygulanmasını kısıtlamaktadır (Petter ve Tyner 2014; Brown vd. 2013).

Onay vd. (2001), sabit yataklı bir reaktörde kolza tohumu hızlı pirolizi gerçekleştirmişlerdir. Biyoyağ üretim verimi 550°C piroliz sıcaklığı, partikül boyutu 0,6-0,85 mm, ısıtma hızı 300 °C/dk ve N₂ akışı 100 cm³/dk ile %68 olarak elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada, Onay ve Kockar (2003), ürün verimi üzerindeki sıcaklık, ısınma oranı, parçacık büyüklüğü ve gazı akış hızının etkisini araştırmak için kolza tohumunun hızlı pirolizi üzerinde deneyler gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklıktaki artışla birlikte, char veriminin %27'den %14,5'e düştüğü sonucuna varılmıştır. 550-600°C sıcaklıkta, 0,6-1,25 mm parçacık ebadında ve 100 cm³/dk gaz akış hızında maksimum %73 biyoyağ verimi elde edilmiştir.

Thangalazhy vd. (2010), bir burgu reaktöründe pirolizden elde edilen biyoyağın fiziksel ve kimyasal özelliklerine sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Deneyler 500 gr numune ile (kurutulmuş ve öğütülmüş) dört farklı sıcaklıkta (425, 450, 475 ve 500°C) gerçekleştirilmiştir. Her deneyden önce inert bir atmosferi sürdürmek için azot gazı kullanılmıştır. Maksimum biyoyağ verimi (ağırlıkça %50) 450°C’de elde edilmiştir. Seçilen sıcaklıklar için biyoyağın fiziksel analizi, piroliz sıcaklığındaki artış için biyoyağ yoğunluğunda hafif bir azalma olduğunu göstermiştir. 450°C’de su içeriği %21 ve ÜİD’i 19.1 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Bu değerler piroliz sıcaklığındaki artışla sabit kalmıştır.

Yanık vd. (2007), 500°C’de akışkan yataklı reaktörde buğday samanının hızlı pirolizi üzerinde çalışmışlardır. Akışkanlaştırıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Üretilen piroliz sıvısı yağ ve sulu faz olmak üzere iki ayrı fazdan olmuştur. Buğday samanı için, yağ verimi ağırlıkça %35 ve sulu faz verimi ağırlıkça %6 olarak belirlenmiştir. Biyoyağ karakterizasyon için, su ekstraksiyonu ile suda çözünür ve suda çözünmeyen fraksiyonlar olmak üzere iki fraksiyona ayrılmıştır. Suda çözünür fraksiyon ve piroliz sıvısının sulu fazının analizi sonucunda ana organik bileşiklerin asetik asit, esas olarak aseton olmak üzere aromatik olmayan ketonlar, metanol ve fenollerden oluşan karboksilik asitlerin olduğu belirlenmiştir. Yağın %4,68 olan nem içeriği ağırlıkça element kompozisyonu yüksek oranda oksijenlenmiş bir yağ oluştuğunu göstermiştir. Sonuçlara dayanarak, piroliz sıvısının özel bir kimyasal madde kaynağı veya bir yakıt kaynağı olarak kullanılmak üzere iyileştirilmesi gerektiği bildirilmiştir.

Şensöz vd. (2006), sıcaklık, ısıtma oranı, parçacık büyüklüğü ve taşıyıcı gaz akış hızının zeytin küspesinin pirolizine etkisini araştırmışlardır. 500°C’lik bir son sıcaklıkta 10 °C/dk ısıtma oranı, 0,224 mm’lik bir partikül boyutu ve 150 cm³/dk’lık bir gaz akış hızı ile maksimum bir biyoyağ verimi (%37,7) elde edilmiştir. Bu koşullarda üretilen biyoyağ için ampirik formül C_{1.65}O_{0.25}N_{0.03}, H/C mol oranı 1,65 ve O/C molar oranı 0,25 ve ısı değeri 31,8 MJ/kg olarak belirlenmiştir. H/C oranı, biyoyağın hafif ve ağır petrol ürünleri arasında bulunduğunu göstermektedir. FTIR ve GC-FID analizi sonucunda, biyoyağ bileşiminin, bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak potansiyel olarak değerli olabildiği ancak oksijenli türler tarafından domine edilmesinin bu değeri kısıtladığı belirlenmiştir.

Heo vd. (2010), bir akışkan yataklı reaktörde farklı koşullarda (sıcaklık, akış oranı, besleme oranı ve gaz akış hızı) pirinç kabuğu hızlı pirolizini değerlendirmişlerdir. Akışkanlaştırıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Deneyler sırasında ısı kaybını azaltmak için, azot önceden 350°C’ye ısıtılmış ve daha sonra reaktöre verilmiştir. Yatak malzemesi olarak ortalama partikül boyutu 40 mm olan 1000 g zımpara (Al₂O₃ aşındırıcılar) kullanılmıştır. Optimal piroliz sıcaklığı 400-450°C arasında bulunmuştur. Daha yüksek gaz akışları ve daha yüksek biyokütle besleme oranları, biyoyağ üretimi için daha elverişli olmuş, ancak biyoyağ verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Ürün gazının akışkanlaştırma ortamı olarak kullanılması sonucu biyoyağ verimini arttırdığı ve %60 oranına çıkarılabileceği belirlenmiştir.

Mısır saplarından hızlı piroliz yöntemi ile katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün karakterini belirlemek için yapılan bir çalışma sonucunda, katalizörsüz ortamda 500°C’de piroliz sıcaklığında, 500 °C/dk ısıtma hızında, 400 cm³/dk azot akış hızında en yüksek sıvı ürün veriminin %29,79 olduğuna belirlenmiştir. Biyokütleyle ZSM-5-HY-USY katalizörleri kullanılarak yapılan katalitik piroliz deneyleri sonucu en

yüksek sıvı ürün verimine %27,55 ile ZSM-5 katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Sonuçta katı ürün verimine bir etki yapmadığı, gaz ürün verimini artırırken sıvı ürün veriminin azaldığı görülmüştür (Sarıoğlu 2007).

Aspir yağlı tohumu ile Seyitömer linyitlerinin farklı koşullarda pirolizi gerçekleştirilen bir çalışmada, sabit yatak piroliz reaktöründe, statik piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklık ve ısıtma hızı, partikül boyutu ve linyit-aspir karışma oranının piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sıvı ve katı ürünler üzerinde yürütülen spektroskopik ve kromatografik çalışmalar ile sıvı ve katı ürünün yapısı incelenmiştir. Çalışmalar sonunda en yüksek sıvı ürün verimine %34 ile piroliz sıcaklığının 550°C ve ısıtma hızının 7 °C/dk koşullarında ulaşıldığı belirlenmiştir. Analizler sonucunda elde edilen sıvı ürünün enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür (Gürleyik 2006).

Raja vd. (2010) bir akışkan yataklı reaktör kullanarak flaş piroliz deneyleri gerçekleştirmiştir. Bir jatropha yağı keki, 1.75 m³/sa'lık sabit bir gaz akış hızı altında 0.71 mm'lik partikül boyutu için farklı piroliz sıcaklıklarında pirolize edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 350°C'den 500°C'ye çıkarıldığında piroliz yağı veriminin %42,2'den %64,3'e yükseldiği gözlenmiştir. 550°C'lik daha yüksek bir piroliz sıcaklığında, yağ verimi %57,7'ye düşmüştür. %64,3'lük maksimum yağ verimi, 19.66 MJ/kg'ın kalorifik değeri ile 500°C'lik bir piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Elde edilen yağ, doğrudan düşük dereceli bir yakıt kaynağı olarak kullanılabileceği veya termo katalitik kırma veya transesterifikasyon işlemleri ile daha yüksek kaliteli sıvı yakıta yükseltilebileceği görülmüştür (Raja vd. 2010).

Mangut vd. (2006) domates işleme endüstrisindeki biyokütle kalıntısının piroliz kinetiklerine özel önem vererek karakterizasyonu hakkında bilgi vermiştir. Çalışma kapsamında yürütülen TGA sonucunda domates işleme endüstrisinden elde edilen kabuk, tohum ve biyokütle kalıntılarının, düşük kül içeriğine, yüksek uçucu içeriğine ve yüksek üst ısıl değere sahip olmalarının domates bitkisini termal enerji üretimi için ilginç bir kaynak haline getirdiğini belirlenmişlerdir.

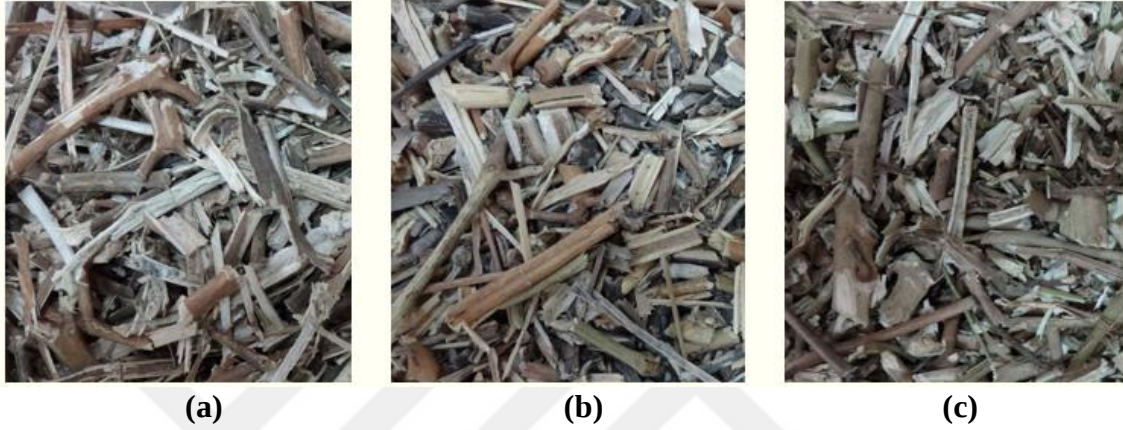
Literatür araştırması doğrultusunda, bu tez çalışması kapsamında ülkemizde önemli sera atıkları olan domates, biber ve patlıcan atıklarından oluşan biyokütleden hızlı piroliz prosesi ile yüksek biyoyağ üretimi elde edilebilmesi için uygulanması gereken optimum proses koşulları araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Sera atıkları

Bu çalışmada seracılık faaliyetlerinin yoğun olduğu Antalya'nın Serik İlçesi'nde bulunan seralardan domates, biber ve patlıcan atıkları temin edilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan domates, biber ve patlıcan sera atıkları Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan sera atıkları **a)** domates; **b)** biber; **c)** patlıcan

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan biyokütlenin nem içeriğinin %20'den daha düşük olması gerektiğinden, temin edilen sera atıkları laboratuvar ortamında doğal havada kurutulmuştur. Doğal havada kurutulan sera atıkları kırıcıda ufalandıktan (Şekil 3.2.a) sonra, değirmende öğütülmüştür (Şekil 3.2.b).



Şekil 3.2. **a)** Kırıcıda atık ufalama; **b)** Değirmende atık öğütme

Değirmende öğütülen ve partikül boyutları < 2 mm olan atıklar daha sonra farklı açıklık boyutlarına sahip eleklerden geçirilerek, çalışmadan kullanılacak olan 0,5, 1 ve 1.5 mm partikül boyutları elde edilmiştir. Hızlı piroliz deneylerinde kullanılmak üzere, farklı partikül boyutlarındaki domates, biber ve patlıcan atıklarının her birinden eşit miktarlarda alınarak deneylerde kullanılacak olan biyokütle hammaddeleri hazırlanmıştır. Hazırlanan biyokütle numuneleri deneyler boyunca hava geçirimsiz kaplarda muhafaza edilmiştir. Hızlı piroliz deneylerinde kullanılacak olan biyokütle hammaddeleri Şekil 3.3'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Öğütülmüş ve elenmiş biyokütle örnekleri

3.1.2. Katalizör

Deneylerde, katalizör uygulamasının biyoyağ kalitesine etkilerini araştırmak amacıyla, potasyum karbonat (K_2CO_3), bakır oksit alümina (CuO), ZSM-5 ve alüminyum oksit (Al_2O_3) katalizörleri kullanılmıştır. Küçük toz parçacıkları halinde olan katalizörler (CuO ve Al_2O_3) önce hidrolik presleme makinasında ~ 4000 bar basınç altında pelet haline getirildikten sonra, bir kırıcı ile kırılarak 1-2 mm'lik boyutlar haline getirilmiştir. Doğrudan pelet halinde satın alınan ZSM-5 katalizörü ise yine aynı şekilde bir kırıcı ile kırılarak, K_2CO_3 katalizörü ise doğrudan elenerek 1-2 mm'lik katalizör partikülleri elde edilmiştir. Katalizör örneklerinin görüntüleri Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Katalizör örnekleri

3.2. Metod

3.2.1. Cevap yüzey yöntemi (CYY)

Herhangi bir prosesin tasarımında, istenilen standartlarda ürün elde edilmesi ve en ekonomik maliyetin sağlanması, en uygun işletme şartlarının belirlenmesine bağlıdır. Geleneksel optimizasyon çalışmalarında değişken parametrelerin en uygun değerlerinin belirlenmesi için çok fazla sayıda deney yapmak gerekmektedir. Bu durum, uzun çalışma süreleri, yoğun işçilik ve yüksek maliyet gerektirmekte, kesin ve hassas proses optimizasyonuna izin vermemektedir (Mason vd. 2003; Wang vd. 2007). Proses optimizasyonu, verimi artırma ve maliyeti düşürme bakımından büyük avantajlar sağlamaktadır. Optimizasyon metotlarının etkin kullanımı ile prosesin kontrol edilmesi kolaylaşmaktadır.

Cevap Yüzey Yöntemi (CYY), çeşitli endüstriyel proseslerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve süreçlerin optimize edilmesi için kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerden oluşmaktadır. CYY, araştırmacının daha az sayıda deney yaparak bilgi edinmesi, bağımsız değişkenlerin etkilerinin birlikte incelenmesi ve sistemin matematiksel bir model ile tanımlanarak bağımsız değişkenler ve proses cevabı arasındaki ilişkinin ifade edilebilmesi gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadır (Myers ve Montgomery). CYY yaygın olarak, birkaç girdi değişkeninin (bağımsız değişken) bir ürün oluşumu veya giderim performansını etkilediği durumlar için kullanılmaktadır. Bu performans ölçüsü veya kalite özellikleri cevap olarak adlandırılmaktadır. Araştırmacının kontrolünde olan bağımsız değişkenler yani prosese etki eden faktörler ile cevap değişkenleri arasındaki ilişkinin yapısı bilindiğinde, bağımsız değişkenlerin değeri, en uygun cevap değerini elde edecek şekilde seçilebilir (Myers ve Montgomery 1995). CYY; i) bağımsız değişkenler ile bu değişkenlerin minimum ve maksimum değerlerinin belirlenmesi ve deneylerin yürütülmesi, ii) proses cevap verilerine göre model oluşturulması, iii) belirlenen en uygun bağımsız değişkenlerin doğrulanması amacıyla doğrulama deneylerinin yapılması ve iv) bağımsız değişkenlerin doğrudan ve etkileşimli etkilerinin iki ve üç boyutlu çizimlerle gösterilmesi aşamalarından oluşmaktadır.

CYY'nin ilk aşaması bağımsız değişkenler için literatür verileri göz önüne alınarak minimum ve maksimum sınır değerlerinin belirlenmesidir. Sınır değerlerin belirlenmesi deneylerin daha az sayıda ve verimli yapılmasına ve böylece maliyet ve zamandan tasarruf edilmesine imkan sağlamaktadır. Belirlenen sınır değerlerine göre deneyler tasarlanır ve yürütülür. Tasarlanan deneylerin yürütülmesi sonucu elde edilen proses cevabı verileri ile en iyi uyumu sağlayacak modelin bulunması ikinci aşamayı oluşturmaktadır. En uygun modelin bulunmasında, model parametreleri ile ilgili hipotez testleri, artık analizi ve uyum yetersizliği testleri kullanılabilir. Model oluşturulduktan sonra, üçüncü aşamada en uygun cevap değerini veren en uygun bağımsız değişkenler seçilir ve seçilen koşullar doğrulanır. Bu aşamada, en uygun olduğu belirlenen bağımsız değişken seviyelerinde ek deneyler yapılır. Deneyler sonucunda model ile belirlenen en uygun proses cevabı elde edilebiliyor ise, oluşturulan model doğrulanmış demektir. Eğer en uygun proses cevabı elde edilemiyor ise, deneyler veya proses cevabı analizleri tekrarlanarak CYY adımları tekrar uygulanır. İlk üç adım gerektiği kadar tekrarlanmasının ardından doğrulanabilen bir model oluşturulduğunda, son aşama olarak bağımsız değişkenlerin proses cevabına etkileri incelenir. Bir parametrenin (faktör) ana etkisinin veya etkileşim (interaksiyon) etkisinin cevap

değişkeninin değerlerinde ne derece önemli bir etkiye sahip olduğuna regresyon katsayısı (R^2) yardımıyla karar verilmektedir (Aslan vd. 2008).

Eğer istenen cevap, bağımsız değişkenlerin değişimi ile doğrusal olarak değişiyor ise, model birinci dereceden bir polinom ile ifade edilmektedir. Bağımsız parametrelerin etkilerinin yanı sıra içsel etkileşimler (interaksiyon) de istenen cevap üzerinde etkili olabilmektedir. Bu durumda matematiksel model tanımlanırken, bağımsız değişkenlerin doğrusal terimlerini, yüksek dereceden terimlerini ve iç etkileşim terimlerini göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu durumda cevap ikinci dereceden ve iç etkileşimlerin olduğu bir matematiksel model ile ifade edilmektedir (Güven 2004).

Model sonuçları cevap yüzey grafikleri çizilerek incelenmektedir. *Cevap yüzey grafikleri*, ikiden fazla faktörün düzeylerinin cevap değişkeni üzerine etkisinin üç boyutlu olarak gösteriminde kullanılan grafiklerdir. Faktörler ve cevap değişkenleri için oluşturulan model doğrusal olduğunda grafik doğrusal bir şekil alırken, ikinci dereceden terimler içeren bir model ise eğrisel bir şekil almaktadır (Kul 2004). *Kontur grafiği*, cevap yüzey yöntemlerinin sonuçlarını en iyi şekilde ortaya koyan grafiklerden birisidir. X ve Y eksenlerinde faktörler yer alırken, eksenlerin içinde kalan bölgeler ise cevap yüzeyinin aldığı değerleri göstermektedir. Oluşturulan regresyon modeli doğrusal ise, eksenler arasındaki bölge doğrusal çizgiler ile ifade edilmekte, ikinci dereceden bir ilişki söz konusu ise, daireler şeklinde ifade edilmektedir (Kul 2004).

3.2.1.1. Merkezi kompozit tasarım (MKT)

Model parametrelerinin daha etkili olabilmesi, verilerin toplanmasında uygun deney tasarımlarının yapılması ile mümkündür. Deney tasarımında kullanılan çeşitli yöntemler mevcut olmakla birlikte Merkezi Kompozit Tasarım (MKT), CYI içerisinde bulunan ve en çok kullanılan tasarım yöntemlerinden biridir (Whang ve Wan 2009). MKT arka arkaya yapılacak deney tasarımları için önerilmektedir. MKT, beş seviyeli kısmi faktöriyel deneme planı olmakla birlikte, iki düzey noktası, eksen noktaları ve merkez noktalar olmak üzere üç kısımda incelenebilmektedir. Merkezi ve eksenel noktaların tasarıma dâhil edilmesiyle MKT ile ikinci dereceden denklem tahmini yapılabilmektedir. Ayrıca, MKT’de bulunan ortogonal bloklama ve döndürülebilirlik özellikleri ile ikinci derece modeldeki karesel terimlerin tahmini yapılabilmektedir. Ortogonal bloklanmış tasarımlar, model terimlerinin ve blok etkilerinin birbirlerinden bağımsız olarak tahmin edilmesini ve regresyon katsayıları arasındaki değişimin minimize edilmesine imkan sağlamaktadır. Döndürülebilir tasarımlar ise, tasarım merkezi ile diğer noktalar arasındaki uzaklıkların eşit olması sebebiyle, tahmin kalitesini arttırmaktadır (Kasapoğlu 2007).

Yöntemin iki düzey (faktöriyel) noktaları, faktörün +1 veya -1, yani en yüksek ve en düşük düzeylerinden oluşmaktadır (Şahan 2008). Merkez noktalar, deneysel hatayı tahmin etmek için tekrar edilen ve parametrelerin faktöriyel noktalarının orta noktalarıdır (Şahan 2008). MKT yönteminde, araştırmacı tarafından yapılacak olan deney sayısı Eşitlik 3.1’de verilen bağıntı kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad k < 5 \quad (3.1)$$

eşitlikte; N yapılacak deney sayısını, k proses üzerinde etkisi olduğu kabul edilen faktör sayısını ve n_0 merkez noktada yapılması istenen deney sayısını ifade etmektedir. CYY’de, modelde yer alacak faktörlerin en az üç düzeyli olması istenmektedir. Oluşturulacak olan ikinci dereceden modelin ana etkileri ve birinci dereceden interaksyon etkileri 2k denemesinden elde edilirken, merkez noktalar yardımıyla sistemin eğriselliği test edilmektedir. Eksen noktaları ise modeldeki ikinci dereceden terimlerin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Deneysel çalışma sonucunda elde edilecek olan modelin uygunluğu istatistiksel olarak ANOVA testi kullanılarak analiz edilmektedir.

3.2.1.2. Hızlı piroliz parametrelerinin optimizasyonu

Bölüm 2.7.3’de özetlendiği gibi hızlı piroliz prosesini; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, buhar alıkonma süresi, reaksiyon zamanı, reaktör tipi, katalizör çeşidi ve miktarı, taşıyıcı gaz türü ve gaz akış hızı gibi parametreler etkilemektedir. Bu çalışmada proses değişkenleri olarak sıcaklık, taşıyıcı gaz (azot gazı) akış hızı ve biyokütle partikül boyutu seçilmiştir. Bu parametreler için hızlı piroliz deneylerinde uygulanacak olan en düşük ve en yüksek seviyeler daha önce yürütülmüş olan çalışmalar incelenerek belirlenmiştir.

Çoğu biyokütle türünün hızlı piroliz prosesi ile en yüksek biyoyağ verimleri 450-500°C arasında bulunmuştur (Bridgwater 2003). Bu doğrultuda, hızlı piroliz deneylerinde sıcaklık parametresinin en düşük ve en yüksek değerleri 450 ve 600°C olarak seçilmiştir. Literatürde birçok durumda, partikül büyüklüğünün 0,44-2 mm arasında olmasının uygun olduğu belirtilmektedir (Scott ve Piskorz 1982). Bu doğrultuda partikül boyutu parametresi için en düşük ve en yüksek seviyeler 0,5 ve 1,5 mm olarak seçilmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızı için ise en düşük ve en yüksek seviyeler sırasıyla 1000 ve 1700 mL/dk olarak seçilmiştir. Bu veriler doğrultusunda, bu parametreler için seçilen en düşük ve en yüksek değerler Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Hızlı piroliz deneyleri için seçilen bağımsız değişkenlerin seviyeleri

Değişken No	Bağımsız Değişken	Düşük seviye	Yüksek seviye
A	Sıcaklık (°C)	450	600
B	Partikül boyutu (mm)	0,5	1,5
C	Taşıyıcı gaz akış hızı (mL/dk)	1000	1700

Belirlenen proses değişkenleri ve bu proses değişkenlerinin en düşük ve en yüksek seviyeleri deneysel tasarım ve optimizasyon için geliştirilmiş olan Design Expert® istatistiksel paket programının deneme sürümüne aktarılmıştır (Stat Ease, ABD). Üç bağımsız değişken için $2^3 + (2 \times 3) + 2$ olmak üzere toplam 16 adet hızlı piroliz deneyi planlanmıştır. Design Expert® program tarafından CYY kapsamında Çizelge 3.2’de görülen koşullarda hızlı piroliz deneyleri yürütülmüştür.

3.2.1.3. CYY analizi

Regresyon modeli oluşturulduktan sonra modelin bağımsız değişkenler ve proses cevabı arasındaki ilişkiyi ne derece açıkladığı ve modelin yaptığı tahminlerin hassasiyeti araştırılmalıdır (İkiz vd. 2000). Oluşturulan modelin gerçek ortalama yanıtı temsil etmekteki başarısı test edilmelidir. Bu amaçla, varyans katsayısı, R^2 ve düzeltilmiş R^2 ’nin hesaplanması ile model uygunsuzluğunun test edilmesi gibi yöntemler uygulanmaktadır.

Çizelge 3.2. Hızlı piroliz prosesi optimizasyon deneyleri için Design Expert® programı tarafından önerilen CYY deney setleri

Deney No	Bağımsız Değişkenler		
	Sıcaklık (°C)	Partikül Boyutu (mm)	Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (mL/dk)
1	450	0,5	1000
2	450	0,5	1700
3	450	1	1350
4	450	1,5	1000
5	450	1,5	1700
6	525	0,5	1350
7	525	1	1000
8	525	1	1000
9	525	1	1350
10	525	1	1700
11	525	1,5	1350
12	600	0,5	1000
13	600	0,5	1700
14	600	1	1350
15	600	1,5	1000
16	600	1,5	1700

Faktör ya da modelin etkisine ve hata terimi varyansına göre ortalama hataların karesinin oranı (F) varyans oranı olarak da adlandırılmaktadır. Bu oran, modelin anlamlılığının ölçülmesini sağlamaktadır. Modelin kabul edilebilir olması için anlamlı olması gerekir (Noordin vd. 2004). *Regresyon analizi* bir veya birden fazla bağımsız değişkenin bağımlı bir değişken ile arasındaki ilişkilerin matematiksel eşitlikler ile açıklanması sürecidir. Bağımsız değişken sayısının birden fazla olması durumunda *çoklu regresyon*, bir olduğunda ise *basit regresyon* söz konusudur (Orhunbilge 2002).

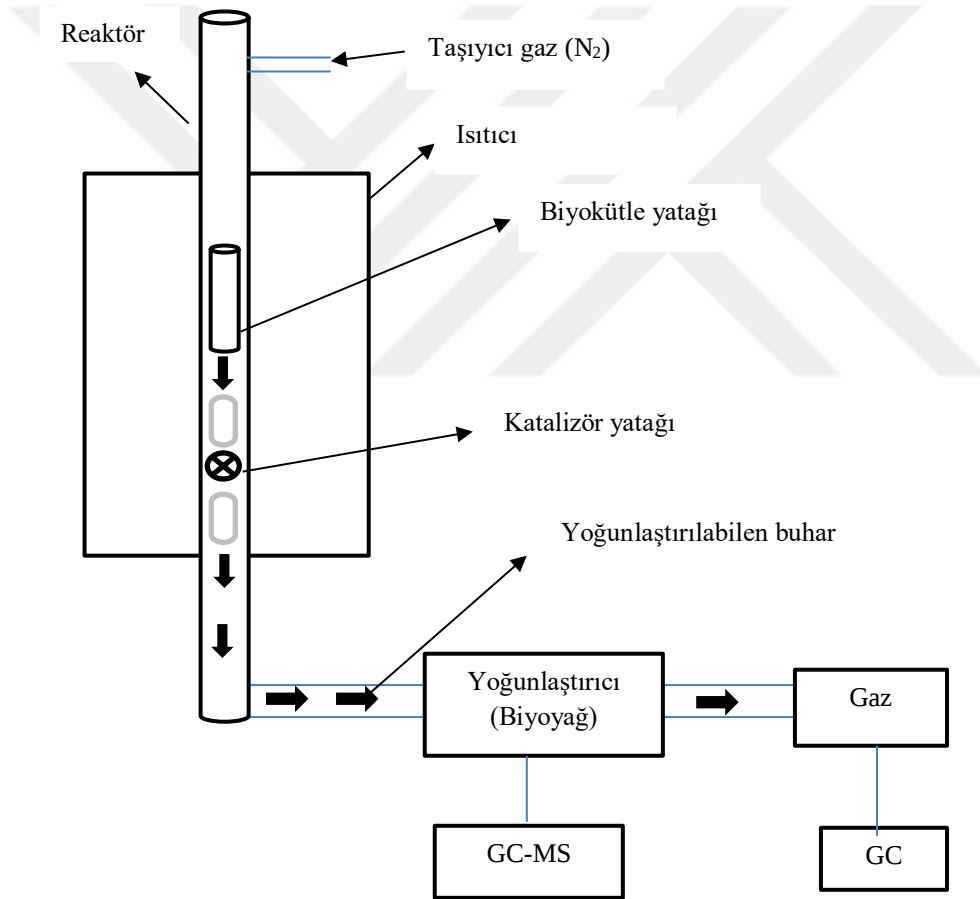
Ayrıca, modelin deneysel veriyi doğru bir şekilde tanımlayıp tanımlamadığı tespit edilmelidir. İyi bir model cevaptaki değişimin tamamını açıklamalıdır. R^2 bu kriter için önemli bir ölçü olup, model tarafından hesaplanan değişimin toplam değişime bölünmesi ile tespit edilir. Farklı katsayıların belirlenmesi ile kontrolünün yapılması mümkündür. Bunlardan biri 0 ile 1 arasında değer alan R^2 'dir. Bu değer 1'e yaklaştıkça model sonucunda bulunan değer ile gözlenen değer arasındaki ilişkinin iyi olduğu söylenebilir. *Düzeltilmiş R^2* ise modeldeki değişken sayısının nasıl etkilediğini inceleyen istatistik bir değerdir. R^2 değişiminin model tarafından ne kadarlık bir kısmının açıklandığını belirtir. R^2 değerinin yüksek olması, gözlenen ve model sonucu tespit edilen değerler arasındaki ilişkinin iyi olması anlamına gelmektedir. Düzeltilmiş R^2 değerinin de yüksek olması gözlenen ve model sonucu tespit edilen değerler arasındaki ilişkinin ne kadar iyi olduğunu destekleyecektir. Ayrıca, düzeltilmiş R^2 değeri değişken sayısının fazla olduğu deneylerde değişken sayısında yapılacak eleme ya da arttırma konusunda da fikir verir (Montgomery 2005).

CYY'de oluşturulan tasarıma göre yapılan deneyler sonucu elde edilen proses cevabı verileri kullanılarak uygun model oluşturulmaktadır. Oluşturulan bu model gerçek proses cevabına sadece bir yaklaşım olduğu için, tahmin edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki fark (kalıntı), sadece saf deneysel hatayı değil modelin matematiksel

formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hataları da içermektedir. Modelin matematiksel formunun uygunsuzluğundan kaynaklanan hata, model uygunsuzluğu olarak adlandırılmaktadır. İstatistiksel açıdan modelin matematiksel formunun uygunsuzluğunun önemsiz olması gerekmektedir (Myers ve Montgomery 1995).

3.2.2. Hızlı piroliz deneylerinin yürütülmesi

Hızlı piroliz deneyleri özel tasarlanmış ve Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan serbest-düşme-tüp-reaktörlü hızlı piroliz deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Deney düzeneği; hammadde (biyokütle) besleme sistemi, camdan yapılmış bir tüp reaktör (3 cm x 1 m), biyokütle ile katalizör yatağı, fırın, sıcaklık ölçmek için ısı-çift, yoğunlaştırıcı sistemi ve taşıyıcı gaz tankından oluşmaktadır. Reaktör içerisinde oluşan piroliz buharı katalizöre maruz kaldıktan sonra yoğunlaştırıcı içerisinde biyoyağa dönüştürülmekte, yoğunlaşamayan buhar ise gaz olarak atmosfere salınmaktadır.



Şekil 3.5. Hızlı piroliz deney düzeneği

Bu çalışmada katalizör türünün, hızlı piroliz deneyi ile elde edilecek olan biyoyağın kalitesine etkisi değerlendirilmiştir. Bu nedenle hızlı piroliz deneyleri ilk aşamada katalizör kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Her deneyde biyokütle örneği (domates, biber ve patlıcan sera atıklarının eşit oranda karışımı) 15 g olarak alınmıştır.

3.2.3. Biyokütle katalitik hızlı pirolizi

Biyokütlenin hızlı piroliz yöntemi ile biyoenerjiye veya biyoyağa dönüştürülmesi sırasında katalizör kullanılması işlemi *katalitik hızlı piroliz* olarak adlandırılmaktadır. Reaksiyon hızını ve verimini arttırmaya ek olarak, ürün kalitesini arttırmak için biyokütle pirolizinde katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörler, daha yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerin daha hafif hidrokarbon ürünlerine parçalanması yoluyla piroliz reaksiyon kinetiklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Buna ek olarak, biyokütle piroliz işlemine uygun bir katalizör ilave edilmesi, biyokütle dönüşüm verimliliğini arttırabilir, katran oluşumunu azaltabilir ve hedef ürün verimini arttırabilir.

Katalitik hızlı piroliz deneyleri, en yüksek biyoyağ verimi elde edilen optimum proses işletme (partikül büyüklüğü, sıcaklık, taşıyıcı gaz akış hızı) koşullarında biyokütle örneği (15 g) ile farklı katalizörler (3 g) kullanılarak yürütülmüştür. Hızlı piroliz prosesinde biyoyağ verimine katalizör etkisinin değerlendirilmesi için 4 farklı katalizör (K_2CO_3 , CuO, ZSM-5 ve Al_2O_3) türü kullanılmıştır.

3.2.4. Analizler

3.2.4.1. Biyokütle ön analizleri

Nem Tayini

ASTM D3173-03 (2003) standardına göre yürütülen numunelerin nem içeriği deneyinde, boş krozeler 30 dakika boyunca $105^{\circ}C$ 'de etüvde kurutularak tartıma alınmıştır. Yaklaşık 1 g numune eklenen krozeler tekrar tartılmıştır. Nem içeriği hesaplanmak üzere numune konulmuş krozeler, $105^{\circ}C$ 'de 2 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Numuneler nemden korunması ve kuru halde kalması için 30 dakika desikatörde bekletilmiş ve tekrar tartıma alınarak sonuçlar kaydedilmiştir.

Kül Tayini

ASTM D3174-02 (2002) standardı kullanılarak yürütülen numune kül içeriği deneyinde, krozeler $550^{\circ}C$ 'lik fırında 1 saat kurutularak desikatöre alınmıştır. 30 dakika boyunca soğutulan krozeler tartıma alınmıştır. Yaklaşık 1 g numune konulan krozeler tekrar tartıldıktan sonra, ısıtma hızı 1 saatte $500^{\circ}C$ 'ye ulaşacak şekilde ayarlanan fırına yerleştirilmiştir. 1 saat sonunda fırın ısıtma hızı, 1 saatte $750^{\circ}C$ 'ye ayarlanmıştır. Fırın bu sıcaklığa ulaştıktan sonra numuneler 2 saat daha fırında tutulmuştur. 4 saatin sonunda numuneler fırından çıkarılarak sabit sıcaklığa ulaşması için desikatörde bekletilmiştir. Soğuyan numuneler tartılarak kaydedilmiştir.

Uçucu Madde Tayini

ASTM D3175-07 (2007) standardı kullanılarak yürütülen uçucu madde içeriği deneyinde, kroze ve kapağı $550^{\circ}C$ 'ye ayarlanmış fırında 1 saat kurutulmuştur. Kurutulan boş kroze ve kapağı 30 dakika boyunca desikatörde soğuması için bekletildikten sonra tartılarak kaydedilmiştir. Yaklaşık 1 g numune konulan kroze tartıldıktan sonra, kapağı kapatılarak $950^{\circ}C$ 'ye ayarlanmış fırına yerleştirilmiştir. $950 \pm 20^{\circ}C$ 'de 7 dakika tutulan

numuneler, fırın 500°C civarına gelince çıkarılarak desikatörde sabit tartıma gelmesi beklenmiştir. Ardından numunelerin tartılmış ve son ağırlıkları kaydedilmiştir.

Sabit Karbon Tayini

ASTM D3172-07a (2007) standardına göre, biyokütlenin nem, kül ve uçucu madde değerleri belirlendikten sonra %100'den çıkartılarak % sabit karbon içeriği hesaplanmıştır.

3.2.4.2. Biyokütlenin bileşen analizleri

Ekstraktif Madde Analizi

Ekstraksiyon işlemi ASTM D1107-96 (2013) standardına uygun olarak yapılmıştır. Standartta göre, 1 gr numune içeren soxhlet kartuşları soxhlet aparatına yerleştirilmiş ve aparatın altına 150 mL etanol-tolüen karışımı içeren balon joje bağlanmıştır. Ardından 4-6 solvent geri devri olacak şekilde sıcaklık ayarı yapılmış soxhlet düzeneğinde 8 saat süreyle ekstraksiyon uygulanmıştır. 8 saat sonunda soxhlet aparatı içerisinde bulunan kartuştaki numune Whatmman No:5 filtre kâğıdı yerleştirilmiş Buncher hunisine alınarak, kalıntı solventin giderimi için numune %95'lik etanol ile yıkanmıştır. Numune 40-45°C'de kurutularak solvent giderimi için kullanılan etanol ve soxhlet aparatında kalan tüm solvent balona aktarılmıştır. 45 ±5°C'ye ayarlı balon ısıtıcıda tüm solvent uçana kadar kaynatılarak etüvde 105°C'de 2 saat tutulmuş, daha sonra 30 dakika desikatörde soğutularak tartıma alınmış ve kaydedilmiştir.

Selüloz Tayini

Kurschner-Hoffer (1969) metoduna göre biyokütlenin selüloz içeriğinin belirlenmesi amacıyla, 1:4 oranın asit- alkol (HNO₃:etil alkol) karışımı hazırlanmıştır. Etil alkol selülozu nitrik asitten korumaktadır. Hazırlanan nitrik asit ile yağlı maddeler nitrik asit içerisinde çözünmüş, hemiselülozun hidroliz olması sağlanmış ve lignin nitrofenolik bileşenlere dönüştürülmüştür. 2±0,1 g ekstrakte edilmiş numune içeren balon jojeye 100 mL asit-alkol karışımı eklenmiş ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatmaya bırakıldıktan sonra sıvı kısmı katı kaybı olmayacak şekilde boşaltılmıştır. Aynı işlem 2 defa daha, ancak bu sefer numune içerisine 50 mL asit-alkol karışımı eklenerek gerçekleştirilmiştir. Kaynatma sonunda sıvı kısmı boşaltılmış olan numune kabında asidin tamamını giderilmesi için numune sıcak su ile yıkanmıştır. Numune filtreden süzülmeden önce filtre kroze darası tartılarak, kaydedilmiştir. Balondaki numune filtre krozeden süzülerek filtre kroze sıcak su ile yıkanmıştır. Ardından filtre kroze 2 saat 105±3°C'de kurutularak, desikatörde soğutulduktan sonra sabit tartıma getirilerek tartılmış ve sonuç kaydedilmiştir.

Lignin (Klason) Analizi

ASTM D1106-96 (2013) standardına göre numunenin lignin içeriğinin belirlenmesi amacıyla 1 g ekstrakte edilmiş numune 100 mL'lik beherde tartılmıştır. Beher 15 mL soğuk (4°C) %72'lik sülfürik asit eklenerek, beher içerisinde numune tamamen ıslanana kadar 1 dk karıştırılmıştır. Numune 10 dk aralıklarla 2 saat boyunca karıştırılarak oda sıcaklığında hidroliz olması sağlanmıştır. Hidroliz sonunda numune

distile sudan geçirilerek balon jojeye aktarılmış ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Sıvı faz filtre kroze süzöldükten sonra 105°C’de 2 saat boyunca etüvde kurutularak tartıma alınmıştır.

Hemiselüloz Hesabı

Hemiselüloz içeriği, belirlenen ekstraktif madde, selüloz ve lignin değerleri %100’den çıkarılarak hesaplanmıştır.

3.2.4.3. Hızlı piroliz ürün analizleri

Hızlı piroliz prosesinin optimizasyonunun ardından en uygun olduğu belirlenen işletme koşullarında hızlı piroliz uygulanması sonucu elde edilen biyoyağın kalitesini değerlendirmek amacıyla analizler yapılmıştır. Bu amaçla, biyoyağın yapısı ve bileşenlerinin (asitler, alkoller, şekerler, aldehitler, ketonlar, vb. ile bunların alt bileşikleri) GC-MS cihazı ile belirlenmiştir. Biyoyağın elementel içeriğini (C, H, N, S) belirlemek amacıyla biyoyağ örneklerinin elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz sonuçlarına göre H/C, O/C molar oranları ve ÜİD hesaplanmıştır.

3.2.4.4. Katalizör analizleri

Katalizör uygulamasının biyoyağ kalitesine etkisini belirlemek amacıyla, katalitik hızlı piroliz deneyleri sonrasında, katalizörlerin taramalı elektron mikroskop (SEM), taramalı elektron mikroskobu enerji yayımlı X-ışını analizi (SEM-EDX) ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri hizmet alımı yoluyla yapılmıştır. SEM analizleri farklı proses koşullarında, katalizör yüzey özelliklerini incelemek amacıyla yapılmıştır. SEM-EDX analizleri ile katalizörlerin yüzeyinde biriken elementler belirlenmiştir. XRD analizleri katalizörün yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir giriş demeti gönderilmesi esasına dayanmaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyokütle Karakterizasyonu

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan domates, biber ve patlıcan sera atıklarının karakterizasyon analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Biyokütle karakterizasyon analizi sonuçları

Analiz	Domates	Biber	Patlıcan
Ön Analiz (%)			
Nem	7,74	5,10	5,87
Uçucu madde	67,36	71,68	71,81
Sabit karbon	16,53	18,94	17,36
Kül	8,37	4,29	4,96
Bileşen Analizi (%)			
Ekstraktif	4,58	2,87	3,44
Hemiselüloz	37,74	35,81	37,50
Selüloz	38,01	36,13	38,55
Lignin	13,13	22,65	16,40
Elementel Analiz (%)			
C	40,23	45,12	43,44
H	5,96	6,03	6,03
N	1,43	0,94	0,72
S	0,32	0,20	0,06
O	52,06	47,71	49,75
H/C	0,15	0,13	0,14
O/C	1,29	1,06	1,15
Isıl değer (MJ/Kg)	15,35	17,53	16,75

Biyokütlenin ön analiz işlemi sonucunda elde edilen nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriği oranları biyoyağın veriminde önemli etkilere sahiptir. Yüksek uçucu madde içeren biyokütle yüksek miktarlarda biyoyağ ve sentez gazı üretirken, sabit karbon char üretimini arttırır. Biyokütlerdeki nem içeriği, ısı transferi sürecinde ürün dağılımı üzerinde önemli rol oynamaktadır (Lopez vd. 2002). Nem içeriğindeki artışın katı ve gaz verimini azaltırken, sıvı ürün veriminde artışa neden olduğu gözlenmiştir (Minkova vd. 2001). Bunun nedeni, nemin sıvı fazda büyük miktarlarda kondens suyu üretmesidir (Arni vd. 2010).

Biyokütlenin ana bileşenleri, farklı ayrışma davranışlarında olan selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Ayrıca, her bir bileşenin ayrışması ısıtma oranına, sıcaklığa ve farklı moleküler yapılara bağlı kirlenici maddelerin varlığına bağlıdır (Yaman 2004; Gupta 2003). Piroliz işleminde üç bileşen aynı zamanda ayrışmaz. Hemiselüloz pirolize edilmesi en kolay, lignin ise en zor olanıdır. Hem lignin hem de hemiselüloz selülozun piroliz özelliklerini etkileyebilirken, piroliz sürecinde birbirlerini açıkça etkileyemezler

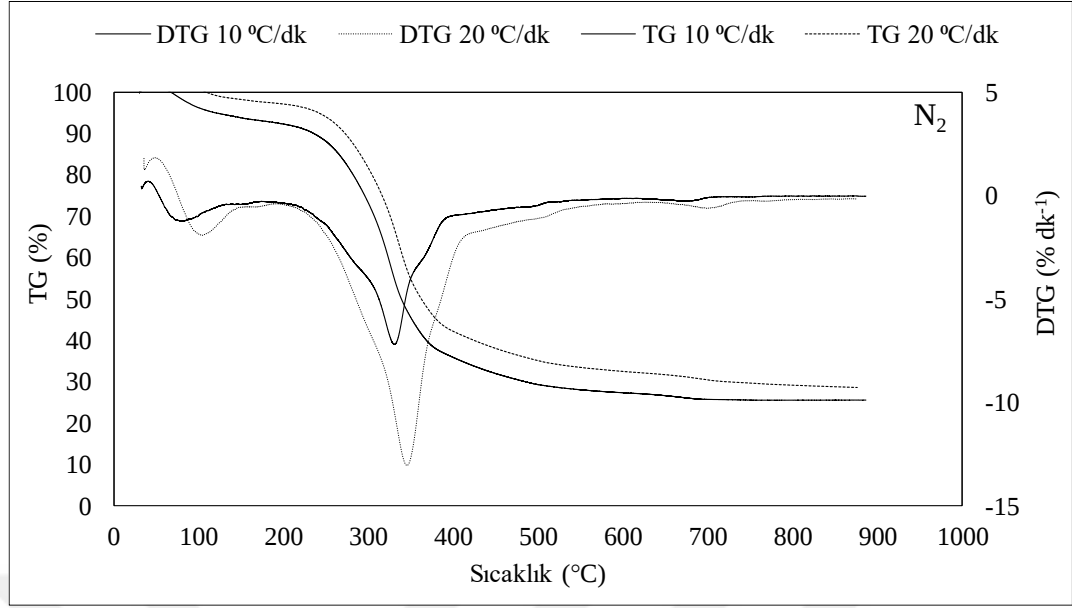
(Wang 2008). Yang vd. (2006), biyoyağın esas olarak biyokütlenin selüloz bileşeninden ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) elde edildiğini gözlemlerken charın ligninden geldiğini gözlemlemiştir. Bu aynı zamanda lignininkine yakın bir element kompozisyonuna sahip olan char kompozisyonundan da anlaşılmaktadır (Venderbosch vd. 2010).

Elementel analiz sonucunda hammaddenin ağırlıkça C, H, N, S ve O içeriği belirlenmektedir. C, biyokütle numunesinin organik ve mineral karbonat formunu içermektedir. H, numunedeki organik maddeleri ve su buharını içermektedir. N içeriği ise organik yapıyı temsil etmektedir. Verimli bir biyoyağ eldesi için hammaddede bulunan C içeriğinin yüksek, O içeriğinin ise düşük olması istenmektedir. Atom oranına dayalı sınıflandırma, bir yakıtın ısıtma değerini anlamamıza yardımcı olur. Örneğin, bir biyokütlenin daha yüksek ısıtma değeri O/C oranı ile iyi ilişkilidir ve O/C oranı 0,1'den 0,7'ye yükselirken, 38 MJ/kg'dan, ~ 15 MJ/kg'a düşer. H/C oranı arttığında, yakıtın etkin ısıtma değeri azalır. Atom oranı yakıtın C, H ve O içeriğine dayanır. Basu (2006), bir çalışmada C bakımından zengin antrasitten C eksikliği olan odunsu biyokütleye kadar tüm yakıtlar için kuru külsüz bazda O/C'ye karşı atom oranlarını H/C araştırmıştır. Van Krevelen diyagramı olarak yapılan çalışmada, biyokütlenin fosil yakıttan çok daha yüksek H/C ve O/C oranlarına sahip olduğunu göstermektedir. Yapraklar gibi taze bitki biyokütlesi, yüksek H/C ve O/C oranları nedeniyle çok düşük ısıtma değerlerine sahiptir. Bir yakıtın atomik oranı jeolojik yaşı arttıkça azalır, yani yakıt ne kadar eski olursa, enerji içeriği de o kadar yüksek olur. Antrasit gibi, binlerce yıl boyunca jeolojik olarak oluşan bir fosil yakıt çok yüksek bir ısıtma değerine sahiptir. Düşük H/C oranı daha yüksek ısı verir, ancak yanmasından kaynaklanan C yoğunluğu veya CO_2 emisyonu yüksektir. Tüm hidrokarbon yakıtlar arasında biyokütle oksijen içeriğinde en yüksektir. Oksijen, ne yazık ki, ısıtma değerine herhangi bir yararlı katkı yapmaz ve biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesini zorlaştırır. Biyokütlenin yüksek O ve H içeriği, sırasıyla yüksek uçucu ve sıvı verim ile sonuçlanır. Yüksek oksijen, biyokütle içindeki hidrojenin bir kısmını tüketir, daha az faydalı su üretir ve bu nedenle yüksek H/C içeriği yüksek ürün verimine dönüşmez.

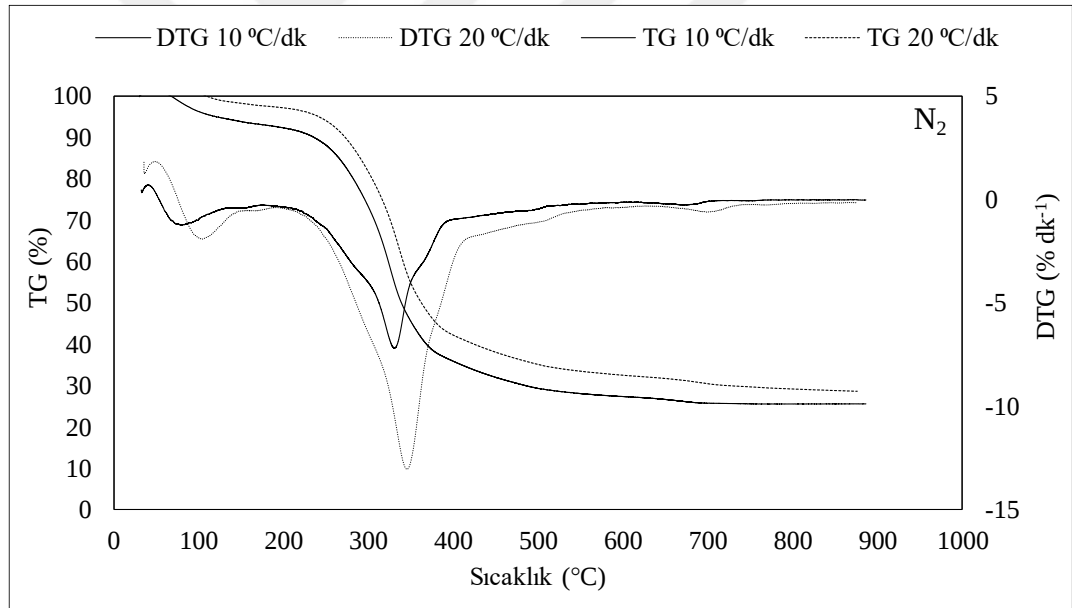
Biyokütle karakterizasyon verileri incelendiğinde, biyokütlenin enerji için kullanımını engelleyen bir faktör olan lignin içeriğinin en yüksek oranı biber için %22,65 olarak belirlenmiştir. Bu orana göre biyokütle kaynaklarının en az %77,35 oranında enerji veya ürüne dönüştürülebilir içeriğe sahip olduğu görülmektedir. Biyokütlenin ısı değerleri incelendiğinde ise domatesin 15,35 MJ/kg; biberin 17,53 MJ/kg ve patlıcanın 16,75 MJ/kg gibi yüksek ısı değerlerine sahip olduğu hesaplanmıştır.

4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

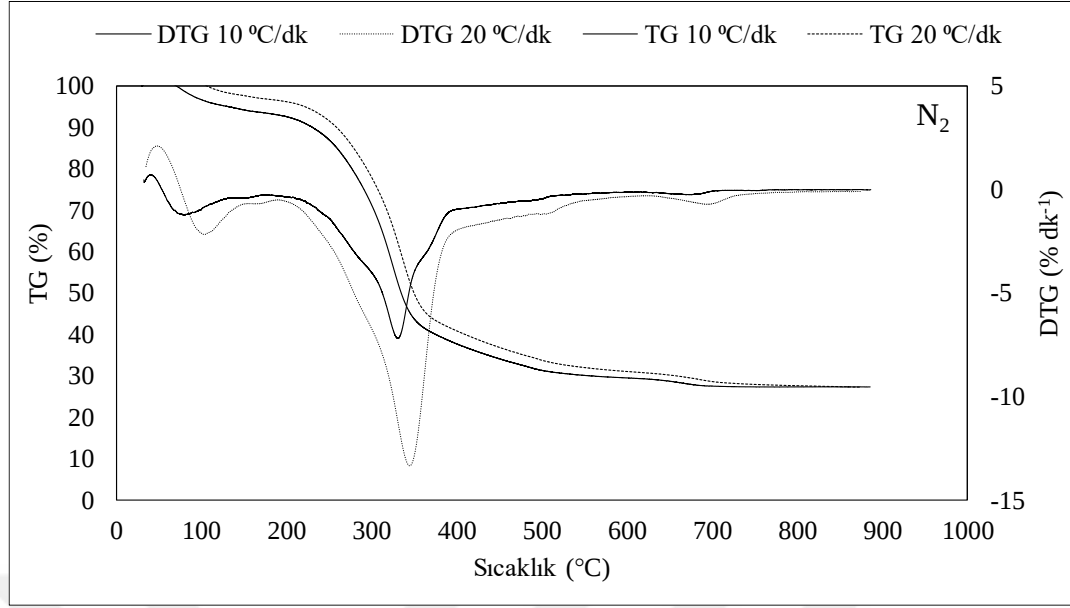
Biyokütlenin termogravimetrik analizi ile hızlı piroliz deneylerinde kullanılacak olan biyokütlenin bozunduğu optimum piroliz sıcaklığının belirlenmesi amaçlanmıştır. Domates, biber ve patlıcan biyokütleleri ile karışım biyokütlesinin iki farklı ısıtma hızında (10 ve 20°C/dk) elde edilen termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) sonuçları Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir. Hemiselüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşenden oluşan biyokütle, $30-150^{\circ}\text{C}$ aralığında nemin uzaklaşması, $150-350^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında hemiselüloz ve selülözün ısı bozunması, $275-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ise ligninin bozunması gerçekleşmektedir (Kanmaz 2011).



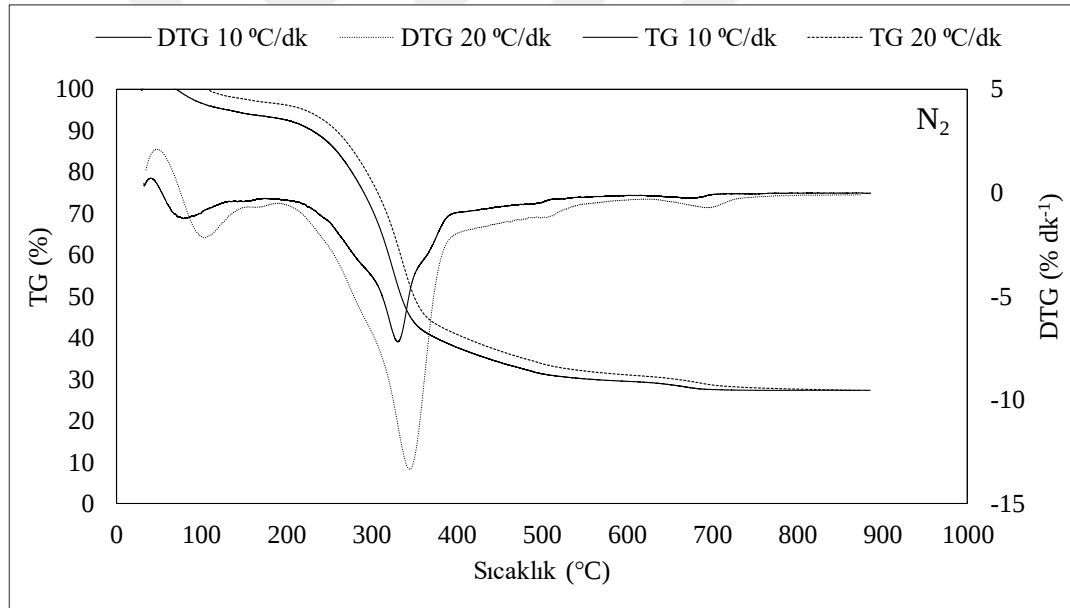
Şekil 4.1. Domates biyokütlesinin TGA ve DTG eğrileri



Şekil 4.2. Biber biyokütlesinin TGA ve DTG eğrileri



Şekil 4.3. Patlıcan biyokütlesinin TGA ve DTG eğrileri



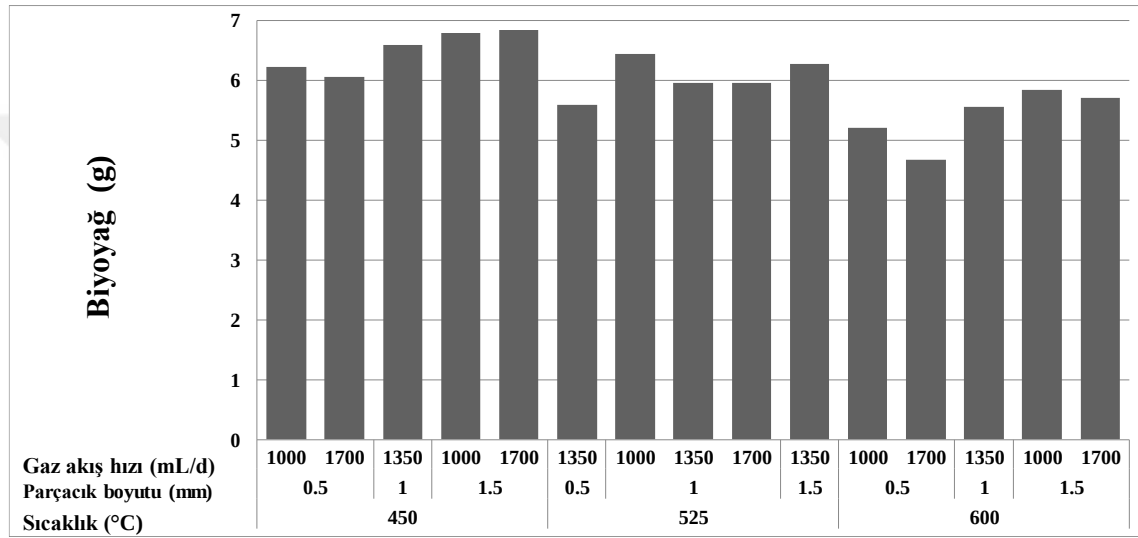
Şekil 4.4. Karışım biyokütlesinin TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.1-4.4'te görüldüğü gibi TG ve DTG eğrileri oda sıcaklığından 900°C'ye kadar kaydedilmiştir. 10 °C/dk ısıtma hızında 50-80°C aralığında hammaddenin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybının meydana geldiği görülmektedir. Bu ağırlık kaybı şekillerde görüldüğü gibi yaklaşık %10'dur ve hammaddenin içerdiği nem miktarını göstermektedir. 80-350°C aralığında ise piroliz prosesine bağlı olarak ikinci ağırlık kaybı gerçekleşmiş ve daha sonra ciddi bir ağırlık kaybı oluşmamıştır. 10 °C/dk ısıtma hızında toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı yaklaşık %30'dur. 20 °C/dk ısıtma hızında ise 50-120°C aralığında hammaddenin neminin uzaklaşması ile ilk ağırlık kaybının meydana geldiği görülmektedir. Bu ağırlık kaybı şekillerde görüldüğü gibi

yaklaşık %20'dir ve hammaddenin içerdiği nem miktarını göstermektedir. 120-350°C aralığında ise piroliz prosesine bağlı olarak ikinci ağırlık kaybı gerçekleşmiş ve daha sonra ciddi bir ağırlık kaybı gözlenmemiştir. 20 °C/dk ısıtma hızında toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı yaklaşık %60 olarak meydana gelmiştir. Ağırlık kayıplarından sonra kalan kalıntı, kül ve sabit karbona karşılık gelmektedir. Biyokütlenin TGA eğrilerine göre domates, biber, patlıcan ve karışım biyokütleri için bozunma sıcaklığı ~300-400°C arasındadır.

4.3. Hızlı Piroliz Prosesinin Optimizasyonu

CYY ve MKT ile oluşturulan deney planına göre hızlı piroliz deneylerinin yürütülmesinin ardından elde edilen biyoyağ verimi Şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5. Optimize edilmiş hızlı piroliz proses şartlarındaki biyoyağ verimi

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere farklı sıcaklıklar karşılaştırıldığında 600°C'deki biyoyağ verimlerinin 5,5-5,8 g arasında olduğu, 525°C sıcaklıkta yürütülen deneylerde ise biyoyağ verimlerinin 5,9-6,2 aralığında değiştiği görülmektedir. Ancak, hızlı piroliz deneyleri 450°C'de yürütüldüğünde diğer sıcaklıklardan çok daha yüksek miktarda biyoyağ elde edildiği görülmüştür. Bu sonuç, hızlı piroliz prosesinin düşük sıcaklıkta yürütülmesinin biyoyağ verimini önemli derece arttırdığını göstermektedir.

Partikül boyutu açısından karşılaştırıldığında ise, 450°C'de 0,5 mm partikül boyutunda yürütülen deneylerde elde edilen sonuçlar ile 1,5 mm partikül boyutunda yürütülen sonuçlar karşılaştırıldığında, partikül boyutu yüksek olduğunda daha fazla biyoyağ verimi elde edildiği görülmektedir. Genel olarak partikül boyutları karşılaştırıldığında, yüksek partikül boyutunun daha fazla biyoyağ üretimi sağladığı görülmektedir.

Taşıyıcı gaz akış hızına bakıldığında ise, gaz akış hızının artırılmasıyla biyoyağ veriminin azaldığı görülmektedir. Deney sonuçlarına göre en yüksek biyoyağ verimi 6,875 g olarak 450°C, 1,5 mm partikül boyutu ve 1700 mL/dk gaz akış hızı uygulanan hızlı piroliz deneyinde elde edilmiştir.

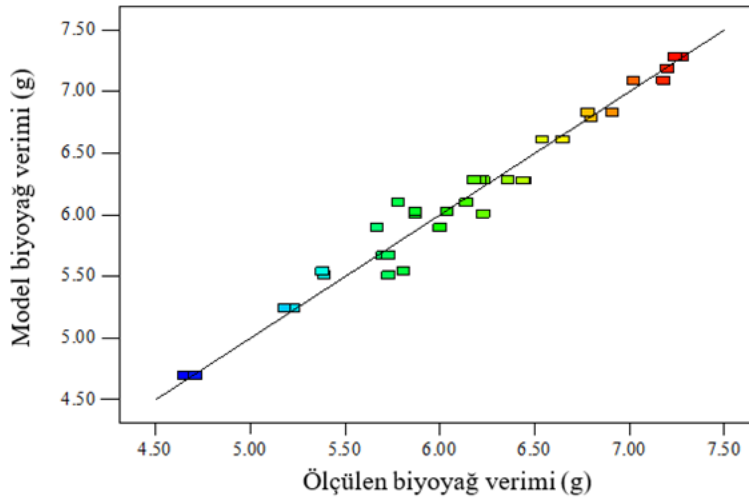
4.3.1. MKT modeli

Domates, biber ve patlıcan atıkları karışımından oluşan biyokütle örneklerinin hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağ verimlerine ait veriler Design Expert® paket programına aktarılmış ve istatistiksel analizler yapılmıştır. İstatistik analizler sonucunda biyoyağ verimi R^2 0,9660, düzeltilmiş R^2 0,9533 ve tahmin edilen R^2 0,9363 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Design Expert programı tarafından önerilen ikinci derece modele ait kodlu ve gerçek değerli model sırasıyla Eşitlik 4.1 ve 4.2’de verilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Biyoyağ (g)} = & + 6,10 - (0,55 \times A) + (0,37 \times B) - (0,12 \times C) + (0,037 \times A \times B) \\ & - (0,067 \times A \times C) + (0,079 \times B \times C) - (0,040 \times A^2) - (0,19 \times B^2) + (0,054 \times C^2) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \text{Biyoyağ (g)} = & + 7,07952 - (2,65294 \times 10^{-3} \times A) + (1,11863 \times B) - (6,50318 \times \\ & 10^{-4} \times C) + (9,73919 \times 10^{-4} \times A \times B) - (2,56518 \times 10^{-6} \times A \times B) + (4,52604 \times \\ & 10^{-4} \times B \times C) - (7,15647 \times 10^{-6} \times A^2) - (0,74935 \times B^2) + (4,40124 \times 10^{-7} \times C^2) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.1 ve 4.2’de önerilen model eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik sonuçlara karşı gözlenen (deneysel) sonuçların dağılımı Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6. Model ile tahmin edilen ve ölçülen biyoyağ verimleri

Şekil 4.6’da hızlı piroliz deneyleri sonrasında elde edilen biyoyağ miktarı ve model ile tahmin edilen değerler grafikteki lineer doğrunun etrafında dağılım göstermektedir. Bu dağılım, deneysel veriler ile modelden elde edilen verilerin uyumlu olduğu sonucunu desteklemektedir.

Model ve bağımsız değişkenler olarak seçilen işletme parametrelerinin proses cevabı olarak seçilen biyoyağın kalitesine etkisi ANOVA test sonuçlarına göre değerlendirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Önerilen model (Eşitlik 4.2) için gerçekleştirilen ANOVA testi sonucunda elde edilen düşük p değeri (<0,0001) modelin %99,999 güven aralığında önemli olduğunu belirtmektedir.

Model tarafından bulunan parametrelerin istatistiksel olarak önemli olduğu ($p < 0,05$), yani bu parametrelerin uygulanan proses üzerine etkisi olduğu kabul edilmektedir. İkinci derece model içerisinde yer alan sıcaklık, partikül boyutu ve taşıyıcı gaz akış hızı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler (A, B ve C) istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p < 0,05$).

Çizelge 4.2. ANOVA testi

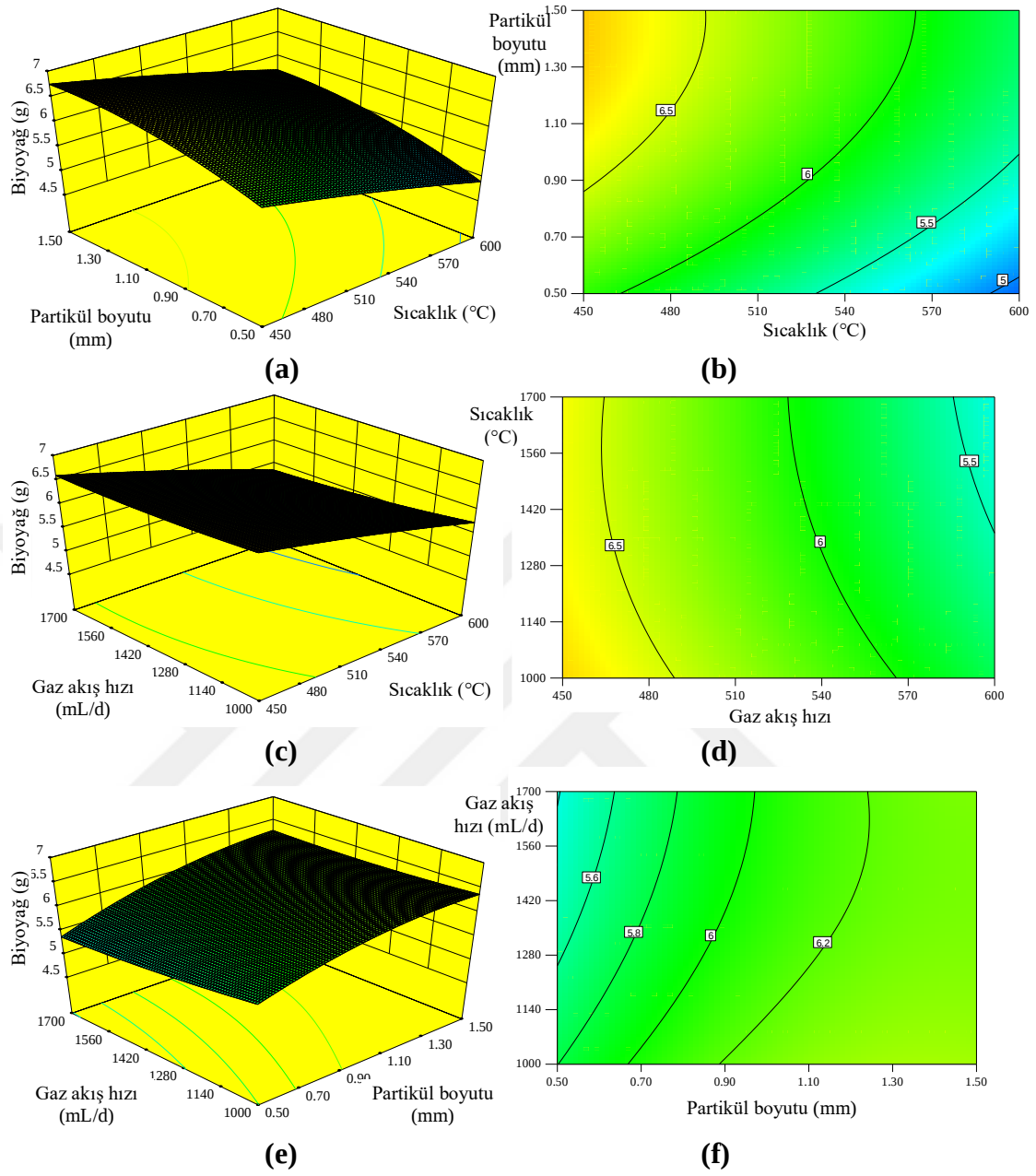
Kaynak	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri
Model	15,38	1,71	75,88	< 0,0001
A - Sıcaklık	6,27	6,27	278,28	< 0,0001
B - Partikül boyutu	2,71	2,71	120,35	< 0,0001
C - Gaz akış hızı	0,32	0,32	14,26	0,0009
AB	0,022	0,022	0,98	< 0,0001
AC	0,088	0,088	3,90	0,0600
BC	0,10	0,10	4,65	0,0414
A ²	0,011	0,011	0,50	0,4877
B ²	0,19	0,19	8,47	0,0077
C ²	0,0077	0,0077	2,86	0,1036
Model uyumsuzluğu	0,14	0,018	0,72	0,6685

Sıcaklık-partikül boyutu etkileşimi (AB) ile sıcaklık ve partikül boyutunun üçüncü dereceden etkileri (A² ve B²) düşük p değerleri nedeniyle istatistiksel açıdan önemli model terimleri olarak bulunmuştur. Ancak, sıcaklık-taşıyıcı gaz akış hızı ve partikül boyutu-taşıyıcı gaz akış hızı parametrelerinin birbiri ile etkileşimini ifade eden AC ve BC etkileri model açısından önemsiz bulunmuştur. Benzer şekilde, taşıyıcı gaz akış hızının üçüncü dereceden etkisinin (C²) model tarafından önemsiz olduğu önerilmektedir. Modele ait R² 0,9960 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç toplam değişkenlerin ve model sonuçlarının %99,60'ının önerilen model ile açıklanabileceğini ifade etmektedir. Ayrıca, düzeltilmiş R² değerinin R² değerine yakın olması model içerisine ilave terim eklenmesine ihtiyaç olmadığını göstermektedir.

Cevap değişkeni biyoyağ verimine proses bağımsız değişkenlerinin etkilerini inceleyen cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri Şekil 4.7'de verilmiştir.

Şekil 4.7(a)'da cevap değişkeni biyoyağ verimine, sabit 1350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında sıcaklık ve partikül boyutunun biyoyağ verimine etkisini gösteren 3-boyutlu grafik görülmektedir. Bu grafiğe göre sabit partikül boyutunda sıcaklık arttıkça biyoyağ veriminin azaldığı görülmektedir. Sabit sıcaklıkta ise partikül boyutu arttıkça biyoyağ verimi artmaktadır. Şekil 4.7(b)'de sabit 1350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında en yüksek biyoyağ verimini elde etmek için sıcaklığın en düşük derece olan 450°C, partikül boyutunun ise en yüksek partikül boyutu olan 1,5 mm'de hızlı pirolizin uygulanması gerektiği görülmektedir.

Şekil 4.7(c)'de sabit partikül boyutu 1 mm'de taşıyıcı gaz akış hızı ve sıcaklığın biyoyağ verimine etkisini gösteren 3-boyutlu grafik bulunmaktadır.



Şekil 4.7. Proses bağımsız değişkenlerinin biyoyağ verimine etkilerini gösteren cevap yüzey grafikleri ve kontur grafikleri; **a)** sıcaklık-partikül boyutu; **b)** sıcaklık-partikül boyutu; **c)** sıcaklık-taşıyıcı gaz akış hızı; **d)** sıcaklık-taşıyıcı gaz akış hızı; **e)** partikül boyutu-taşıyıcı gaz akış hızı; **f)** partikül boyutu-taşıyıcı gaz akış hızı

Bu grafiğe göre sabit partikül boyutunda sıcaklık $\sim 450^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeyken sabit tutulduğunda taşıyıcı gaz akış hızının artmasıyla biyoyağ veriminin bir miktar azaldığı görülmektedir. Ancak, sabit sıcaklık 450°C olduğunda taşıyıcı gaz akış hızının artmasının biyoyağ verimine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Diğer yandan, sabit taşıyıcı gaz akış hızında sıcaklığın artmasının biyoyağ verimini düşürdüğü görülmektedir. Şekil 4.7(d)'de görülen sabit 1 mm partikül boyutunda sıcaklık ve taşıyıcı gaz akış hızına göre yüksek biyoyağ verimi elde etmek için gaz akış hızından bağımsız olarak sıcaklığın 450°C 'de uygulanması gerektiği görülmektedir. Şekil 4.7(c) ve (d)'de görülen taşıyıcı

gaz akış hızı ve sıcaklığın etkisini inceleyen grafiklere göre elde edilen genel sonuç, düşük sıcaklıklarda taşıyıcı gaz akış hızının etkisi olmadığıdır.

Şekil 4.7(e)'de sabit sıcaklıkta orta derece olan 550°C sıcaklıkta taşıyıcı gaz akış hızı ve partikül boyutunun biyoyağ verimine etkisini gösteren 3-boyutlu grafik yer almaktadır. Bu grafik incelendiğinde sabit taşıyıcı gaz akış hızında partikül boyutu arttırıldığında biyoyağ veriminin de arttığı gözlenmektedir. Diğer yandan, sabit partikül boyutunda taşıyıcı gaz akış hızının arttırılmasının biyoyağ verimine bir etkisi olmadığı görülmektedir. Şekil 4.7(f)'de verilen kontur grafiğine göre sabit 550°C'de en yüksek biyoyağ verimi partikül boyutu en yüksek olduğunda elde edilmektedir.

Hızlı piroliz prosesi optimizasyonu sırasında model ile tahmin edilen ve ölçülen değerler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Optimizasyon aşamasında cevap değişkeni olan biyoyağ veriminin maksimize edilmesi için bağımsız değişkenlerden sıcaklık ve partikül boyutu kendi aralıklarında tutulduğunda, program tarafından sıcaklığın en düşük değer olan 400°C, partikül boyutunun ise en yüksek değer olan 1,5 mm olarak uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Ancak, deney sonuçlarına göre, taşıyıcı gaz akış hızının uygulanan deney sınır değerlerinden daha düşük uygulanmasının biyoyağ verimini arttırmaya etkisinin araştırılması uygun bulunmuştur. Bu nedenle, programa taşıyıcı gaz akış hızının alt sınır değeri olarak 750 mL/dk tanımlanmıştır. Oluşturulan model tarafından, hızlı piroliz deneylerinin 750 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında gerçekleştirilmesi sonucu 7,08 g biyoyağ üretimi sağlanacağı önerilmiştir. Ardından, bu koşullarda yürütülen doğrulama deneyinde 7,02 g biyoyağ verimi elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızının azaltılmasının biyoyağ verimine katkısı göz önüne alınarak gaz akış hızının daha da düşürülmesinin biyoyağ verimine etkisinin araştırılması uygun görülmüştür. Bu amaçla, sırasıyla 500, 350 ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızlarında doğrulama deneyleri yapılmış ve elde edilen biyoyağ verimleri oluşturulan model tarafından bu koşullarda üretilmesi hesaplanan biyoyağ verimleri ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.3. Hızlı piroliz prosesi optimizasyonu sırasında model ile tahmin edilen ve ölçülen değerler

Bağımsız Değişkenler			Biyoyağ (g)	
Sıcaklık (°C)	Partikül Boyutu (mm)	Gaz Akış Hızı (mL/dk)	Model	Ölçülen
400	1,5	750	7,08	7,02
		500	7,18	7,20
		350	7,28	7,26
		300	7,31	7,31

Doğrulama deneylerine göre model, hızlı piroliz prosesi ile elde edilebilecek biyoyağ verimlerini büyük oranda yansıtmaktadır. Bu sonuçlara göre, domates, biber ve patlıcan atıkları karışımından oluşan biyokütlenin hızlı piroliz prosesi için optimum işletme koşulları 400°C sıcaklık, 1,5 mm partikül boyutu ve 300-350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızı olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması sonucu hızlı piroliz prosesi ile elde edilen biyoyağ verimi ~%49 olarak bulunmuştur.

4.4. Katalitik Hızlı Piroliz

Domates, biber ve patlıcan atıklarının karışımı ile oluşturulan biyokütlenin hızlı pirolizi için optimum proses işletme koşullarının belirlenmesinin ardından, hızlı piroliz prosesinde katalizör kullanımının biyoyağ verimine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, hızlı piroliz deneyleri, belirlenen optimum koşullar olan 400°C sıcaklık, 1,5 mm partikül boyutu ile 300 ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızlarında K₂CO₃, CuO, ZSM-5 ve Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak yürütülmüş ve elde edilen biyoyağ verimleri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Hızlı piroliz prosesinde katalizör uygulamasının biyoyağ verimine etkisi

Katalizör	Bağımsız Değişkenler			Biyoyağ (g)
	Sıcaklık (°C)	Partikül Boyutu (mm)	Taşıyıcı Gaz Akış Hızı (mL/d)	
Al ₂ O ₃	400	1,5	350	6,80
			300	6,85
CuO			350	6,85
			300	7,02
K ₂ CO ₃			350	5,70
			300	5,35
ZSM-5			350	7,04
			300	6,91

Belirlenen optimum taşıyıcı gaz akış hızı olan 350 mL/dk uygulanarak yürütülen hızlı piroliz deneylerinde en yüksek biyoyağ verimi ZSM-5 katalizörü kullanılarak yürütülen deneyde 7,04 g olarak elde edilmiştir. Taşıyıcı gaz akış hızının azaltılması K₂CO₃ ve ZSM-5 katalizörlerin kullanımı ile elde edilen biyoyağ veriminin azalmasına sebep olurken, CuO ve Al₂O₃ ile yürütülen katalitik hızlı piroliz deneylerinde taşıyıcı gaz akış hızının azaltılması sonucu biyoyağ üretimi artmıştır. En yüksek biyoyağ verimi ZSM-5 katalizörünün kullanımı ile yürütülen katalitik hızlı piroliz deneyinde elde edilmiş, bu değer katalizörsüz yürütülen hızlı piroliz deneyinde üretilen biyoyağ veriminden daha az olduğu görülmektedir.

4.5. Analizler

4.5.1. Biyoyağ analizleri

Belirlenen optimum koşullarda yürütülen hızlı piroliz deneyleri ile katalitik hızlı piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyoyağ örneklerinin kalitelerinin belirlenmesi amacıyla elementel ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Biyoyağ elementel analiz sonuçları Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5’te verilen elementel analiz sonuçlarına göre biyoyağın O/C, H/C ve H/O oranları hesaplanmıştır. H/C oranı C-C bağlarının doygunluk seviyesini göstermektedir. H/C oranındaki azalma dehidrasyon ve aromatisasyon sonucu C-C bağları içeren bileşiklerin oluşumunun göstergesidir. O/C oranı yağ ürününün asiditesini göstermektedir. Düşük O/C oranına sahip ürünün asiditesi de düşük olmaktadır (Phetyim

ve Pivsa-Art 2018). Genel olarak yüksek H/C oranı ve düşük O/C oranı ürünün enerji kaynağı olarak değerinin yüksek olduğunu göstermektedir (Ben vd. 2019).

Çizelge 4.5. Biyoyağ elementel analizi

Katalizör	Gaz Akış Hızı (mL/dk)	Biyoyağ (g)	%				O/C	H/C	H/O
			C	H	O	N			
-	350	7,26	22,6	8,66	68,37	0,33	3,03	0,127	0,383
	300	7,31	35,3	8,11	55,97	0,56	1,59	0,145	0,230
Al ₂ O ₃	350	6,80	17,98	6,4	75,58	0	4,20	0,085	0,356
	300	6,85	17,48	7,93	74,24	0,26	4,25	0,107	0,454
CuO	350	6,85	25,17	8,69	65,74	0,37	2,61	0,132	0,345
	300	7,02	23,47	7,63	68,5	0,37	2,92	0,111	0,325
K ₂ CO ₃	350	5,70	66,27	7,4	24,68	1,44	0,37	0,300	0,112
	300	5,35	12,57	9,45	77,41	0,5	6,16	0,122	0,752
ZSM-5	350	7,04	20,68	9,31	69,73	0,26	3,37	0,134	0,450
	300	6,91	23,78	7,91	67,93	0,34	2,86	0,116	0,333

Ham biyokütle için 1,166 olarak hesaplanan O/C oranı, optimum koşullarda hızlı piroliz uygulaması sonucu 3,03'e yükselmiştir. Katalizör olarak K₂CO₃ kullanımıyla optimum koşullarda hızlı piroliz uygulanmasıyla O/C oranı 0,37'ye indirilmiştir. Ham biyokütlenin H/C oranı ortalama 0,14 olarak hesaplanmıştır. Hızlı piroliz prosesinin uygulanması H/C oranını arttırmıştır. En yüksek H/C oranı K₂CO₃ katalizör ile 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz uygulanmasıyla 0,300 olarak elde edilmiştir.

Biyoyağın H/O oranının artması, oksijen içeriğinin azaldığını ve biyoyağın enerji yoğunluğunun arttığını göstermektedir (Zabeti vd. 2012). Genel olarak, bir yakıtın hidrojen içeriği ne kadar yüksek olursa, buharlaşma sıcaklığı o kadar düşük ve yakıtın gaz halinde olması ihtimali de o kadar yüksek olur. Ham biyokütle atıkları için 0,121 olarak hesaplanan ortalama H/O oranı katalizör olmaksızın optimum koşullarda hızlı piroliz uygulanmasıyla 0,127'ye yükselmiştir. Katalizör olarak K₂CO₃'ün kullanıldığı ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz uygulanan deney sonucunda biyoyağın H/O oranı 0,752'ye yükselmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda yürütülen hızlı piroliz deneyleri ile katalitik hızlı piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyoyağ örneklerinin kalitelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Çizelge 4.6'da 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında optimum partikül boyutu ve sıcaklık uygulanarak yürütülen hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağın bileşen analizleri sonucunda yüzey alanı 2'den büyük olan bileşenler görülmektedir.

İçerisinde yüzlerce farklı organik bileşik bulunan biyoyağ iki farklı fazdan oluşur. Sulu faz, düşük molekül ağırlıklı oksijenli organik bileşikler (asetik asit, metanol, aseton gibi) içerirken, susuz faz organik bileşikler (alifatik alkoller, karboniller, asitler, fenoller, krezoller, benzendioller, gayakoller ve alkillenmiş türevleri gibi), tek halkalı aromatik bileşikler olan hidrokarbonlar (benzen, tolüen, inden ve alkillenmiş türevleri gibi) ve çok halkalı (polisiklik) aromatik hidrokarbonlar (PAH) (naftalin, flüor, fenantren ve alkillenmiş türevleri gibi) içermektedir (Nilsen vd. 2007).

Katalizörsüz hızlı piroliz sonucu en fazla üretilen bileşenler hidrokarbonlar olmuştur. Katalizörlü ve katalizörsüz hızlı piroliz uygulamaları sonucu elde edilen bileşenlerin değişimi incelendiğinde, katalizör kullanımı sonucu aromatik karboksilik asit üretiminin azaldığı veya tamamen bittiği görülmektedir. Asetik asit açısından incelendiğinde, en yüksek üretimin katalizörsüz yürütülen deneylerde elde edildiği, katalizör kullanımı sonucu asetik asit üretiminin bir miktar azaldığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.6. Optimum hızlı piroliz koşullarında ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşik	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Aromatik karboksilik asit	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadec	10,34	0	1,38	0	0
Asit	Acetic Acid	8,99	8,91	7,05	4,32	7,8
Heterosiklik bileşik	2,4-Dimethyl-2-Oxazoline-4-Methanol	8,27	0	0	0	0
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One	5,98	3,79	2,28	13,82	2,63
Hidrokarbon	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methy	5,6	3,64	3,03	0	3,41
Hidrokarbon	Guaiacol	3,54	3,94	4,4	1,67	5,18
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One, 3-Methyl	3,29	1,18	0,82	5,19	2,17
Aromatik karboksilik asit	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadec	3,07	0	0	0	0
Asit	Butanoic Acid	2,82	1,79	0	0	1,65
Heterosiklik bileşik	2-Furylmethanol	2,76	0	0	0	0
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One, 2,3-Dimethyl	2,34	0,71	0,52	3,22	0,6
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One, 3-Ethyl-2-Hyd	2,23	1,46	0	1,95	1,53
Hidrokarbon	Cyclopentanone	2,17	0,35	0	2,13	0
Hidrokarbon	2,6-Dimethoxyphenol	2,15	3,52	3,56	1,35	4,86

Çizelge 4.7’de 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında optimum partikül boyutu ve sıcaklık kullanılarak katalizör olmaksızın yürütülen hızlı piroliz deneylerinden elde edilen biyoyağ bileşen analizleri sonucunda yüzey alanı 2’den büyük olan bileşenler görülmektedir. Hızlı pirolizin 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında uygulanması sonucunda 300 mL/dk akış hızında elde edilen biyoyağ içeriğine benzer şekilde en fazla elde edilen bileşikler hidrokarbonlar olmuştur. Ancak, 300 mL/dk gaz akış hızında daha fazla hidrokarbon elde edilmiştir. 350 mL/dk gaz akış hızında farklı olarak yüksek miktarda karboksilik asit üretimi gözlenmiştir. Asetik asit üretimi ise 300 mL/dk akış hızında elde edilen asetik asit üretiminden az olmuştur. 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında katalizörlerin asetik asit üretim verimine bir etkisi gözlenmez iken, 350 mL/dk akış hızında K₂CO₃ dışındaki katalizörlerin kullanımı asetik asit üretiminin artmasını sağlamıştır.

Çizelge 4.7. Optimum hızlı piroliz koşullarında ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Hidrokarbon	Pyrazole, 4-Ethyl-3,5-Dipropyl	8,79	0	3,2	0	0
Karboksilik asit	Desaspidinol	7,36	0	0	3,14	3,23
Asit	Acetic Acid	6,47	8,83	7,4	5,97	7,12
Yüzey aktif madde	Octaethylene Glycol Monododecyl Ether	6,26	0	0	0,12	0
Aldehit	2-Propenal, 3-(4-Hydroxy-3-Methoxy	5,26	0	0	0	0
Monosakkarit	Beta.-D-Glucopyranose, 1,6-Anhydr	4,57	0	0	0	1,58
Hidrokarbon	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methyl	3,55	0	0	3,94	7,45
Heterosiklik bileşik	Cis-4-Hydroxy-3-Methylundecanoic Acid Lactone	3,47	0	0	0	0
Hidrokarbon	2,6-Dimethoxyphenol	3,39	0	0	0	0
Heterosiklik bileşik	1-(2-Furyl) Ethanone	2,87	4,89	0	0	3,26
Aldehit	Furfural	2,77	0	3,38	0	0
Heterosiklik bileşik	1,4:3,6-Dianhydro-.Alpha.-D-Glucopyranose	2,76	0	0,85	0	0
Heterosiklik bileşik	1,2-Benzenediol, 4-Methyl, Diacetate	2,76	0	0	0	0
Heterosiklik bileşik	Ethylene Oxide Heptamer, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacycloicosane-18,19-Diol	2,73	0	0,82	0	0
Karboksilik asit	Hexanoic Acid	2,58	1,52	0	0	3,03
Laktanlar	2(5h)-Furanone, 5-Methyl	2,44	1,17	0	0	0
Hidrokarbon	Guaiacol	2,41	4,56	5,27	3,05	4,96
Karboksilik asit	Benzoic Acid, 4-Hydroxy-3-Methoxy	2,24	0	0	1,46	0
Heterosiklik bileşik	3-Buten-2-ol	2,11	0	0	0	2,18
Hidrokarbon	Phenol, 2-Methoxy-4-Methyl	2,08	1,85	2,39	1	2,33

Çizelge 4.8’de katalizör olarak Al₂O₃ kullanımı sonucu yüzey alanı 3,5’ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. Katalizör olarak Al₂O₃ kullanımı sonucu en yüksek miktarda asetik asit üretildiği gözlenmiştir. Diğer hızlı piroliz deneylerinden farklı olarak Al₂O₃ kullanımı sonucu yüksek miktarda aromatik amin üretimi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Al₂O₃ katalizör kullanımı sonucu katalizörsüz yürütülen hızlı piroliz deneyinden farklı olarak alkol ve aldehit üretimi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8. Al₂O₃ uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Asit	Acetic Acid	8,99	8,91	7,05	4,32	7,8
Aromatik amin	2,6-Dimethyl-4-Hydroxyaniline	0	7,85	0	0	0
Hidrokarbon	Guaiacol	3,54	3,94	4,4	1,67	5,18
Heterosiklik bileşik	2-Cyclopenten-1-One, 2-Hydroxy	0	3,79	0	0	0
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One	5,98	3,79	2,28	13,82	2,63
Aldehydes	2-Furancarboxaldehyde	1,84	3,7	0	0	3,79
Hidrokarbon	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methy	5,6	3,64	3,03	0	3,41
Alkol	Trans-4-(3-Acetylamino propyl) Cyclohexanol	0	3,57	0	0	0
Hidrokarbon	2,6-Dimethoxyphenol	2,15	3,52	3,56	1,35	4,86

Çizelge 4.9’da 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında katalitik hızlı piroliz sırasında katalizör olarak Al₂O₃ kullanımı sonucu yüzey alanı 3,5’ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında katalizör olarak Al₂O₃ kullanımı sonucu hidrokarbon üretiminin yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, asetik asit miktarının en fazla artmasını sağlayan Al₂O₃ katalizörüdür.

Çizelge 4.9. Al₂O₃ uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Hidrokarbon	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy	0	10,53	0	1,83	0,81
Asit	Acetic Acid	6,47	8,83	7,4	5,97	7,12
Hidrokarbon	8-Methylspiro[5.5]Undecan-2-One	0	5,62	0	4,84	0
Heterosiklik bileşik	1-(2-Furyl)Ethanone	2,87	4,89	0	0	3,26
Hidrokarbon	Guaiacol	2,41	4,56	5,27	3,05	4,96
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-one	0,5	3,55	0	8,47	0

Çizelge 4.10’da 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında katalizör olarak CuO kullanımı sonucu yüzey alanı 3,5’ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. Katalizör olarak CuO kullanımı sonucu en yüksek miktarda keton üretildiği gözlenmiştir. Ayrıca, katalizör olarak CuO kullanımının önemli miktarda aldehit üretimi sağladığı tespit edilmiştir. Diğer hızlı piroliz deneylerinden farklı olarak CuO kullanımı sonucu şeker üretimi olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. CuO uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Keton	1-(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)Acetone	0		7,59	0	
Asit	Acetic Acid	8,99	8,91	7,05	4,32	7,8
Aldehit	Benzaldehyde	0		5,51	0	3,84
Aldehit	Benzaldehyde, 4-Hydroxy	0	2,9	5,51		2,47
Hidrokarbon	Guaiacol	3,54	3,94	4,4	1,67	5,18
Hidrokarbon	2,6-Dimethoxyphenol	2,15	3,52	3,56	1,35	4,86
Heterosiklik bileşik	5-Hydroxymethyl dihydrofuran-2-One	0	0,94	3,54	0	2,93
Şeker	1,6-Anhydro-.Beta.-D-Talopyranose	0	0	3,5	0	0

Çizelge 4.11’de katalizör olarak CuO kullanımı ile 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında katalitik hızlı piroliz sonucu yüzey alanı 3,5’ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. 300 mL/dk akış hızında katalizör olarak CuO kullanımı keton üretimi sağlarken, 350 mL/dk gaz akış hızında katalizör olarak CuO kullanımı sonucu keton üretimi tespit edilmemiştir. Katalizör olarak CuO kullanımının biyoyağ içeriğinin zenginleştirilmesinde bir katkısı olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11. CuO uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Asit	Acetic Acid	6,47	8,83	7,4	5,97	7,12
Hidrokarbon, Fenol	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	0	2,13	5,51	0	2,5
Hidrokarbon	Guaiacol	2,41	4,56	5,27	3,05	4,96
Heterosiklik bileşik	Tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one	0	0	4,56	0	0
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-m		3,41	4,53	0	0
Heterosiklik bileşik	5-Hydroxymethyl dihydrofuran-2-one	0	0	3,66	0,39	0
Hidrokarbon	2-Benzenediol	0	0	3,51	0	0

Çizelge 4.12’de 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında yürütülen katalitik hızlı piroliz sırasında katalizör olarak K₂CO₃ kullanımı sonucu yüzey alanı 3,5’ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. Katalizör olarak K₂CO₃ kullanımı sonucu hidrokarbon ve aldehit üretiminin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, alkol ve keton oluşumu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.12. K₂CO₃ uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One	5,98	3,79	2,28	13,82	2,63
Aldehit	5-Methylfurfural (2-Furan carboxaldehyde, 5-Methyl)	0	1,57	0,96	10,7	1,24
Alkol	Octaethylene Glycol	0	0	0	9,49	0,57
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One, 3-Methyl	3,29	1,18	0,82	5,19	2,17
Asit	Acetic Acid	8,99	8,91	7,05	4,32	7,8
Keton	Bicyclo[4.1.0]Heptane, 1-Methyl	0	0	0	4,05	0
Keton	2-Butanone	0	0	0	3,86	0
Heterosiklik bileşik	2,4-Dimethyl-2-Oxazoline-4-Methanol	0	0	0	3,84	0
Hidrokarbon	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	0	1,06	0	3,64	0,88

Çizelge 4.13'te katalizör olarak K₂CO₃ kullanımı ile 350 ml/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz uygulanması sonucunda yüzey alanı 3,5'ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. 350 mL/dk gaz akış hızında katalizör olarak K₂CO₃ kullanımı hidrokarbon üretiminin daha fazla artmasını sağlamıştır. Ayrıca, katalizör olarak K₂CO₃ kullanımı sonucunda biyoyağ içerisinde aldehit ve alkol bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.13. K₂CO₃ uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One	0,5	3,55	0	8,47	0
Aldehit	2-Furancarboxaldehyde, 5-Methyl	0,84	2	1,03	7,6	1,59
Alkol	Octaethylene Glycol	1,76	0,47	0	6,01	0,9
Asit	Acetic Acid	6,47	8,83	7,4	5,97	7,12
Hidrokarbon	2-Cyclopenten-1-One, 3-Methyl	0	0	0,84	4,89	0
Hidrokarbon	8-Methylspiro[5.5]Undecan-2-One	0	5,62	0	4,84	0
Hidrokarbon	2,5-Dimethylhydroquinone	0	0	0	4,37	0
Hidrokarbon	1,2-Cyclopentanedione, 3-Methyl	3,55	0	0	3,94	7,45
Karboksilik asit	Desaspidinol	7,36	0	0	3,14	3,23
Hidrokarbon	Guaiacol	2,41	4,56	5,27	3,05	4,96
Aldehit	2-Furancarboxaldehyde	0	0	0	2,93	3,36
Monosakkarit	2,3-Anhydro-D-Mannosan	0,89	0,44	0,71	2,91	0

Çizelge 4.14'te katalizör olarak ZSM-5 kullanımı sonucu yüzey alanı 3,5'ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. Katalizör olarak ZSM-5 kullanımı sonucu en fazla üretilen madde katalizörsüz hızlı pirolize benzer şekilde asetik asit olmuştur. Katalizörsüz hızlı piroliz deneylerinden farklı olarak ZSM-5 kullanımı aldehit üretimi sağlamıştır.

Çizelge 4.14. ZSM-5 uygulaması ve 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Asit	Acetic Acid	8,99	8,91	7,05	4,32	7,8
Hidrokarbon	8-Methylspiro[5.5]Undecan-2-One Pyrazole	0,92	0	0	0	6,67
Hidrokarbon	Guaiacol	3,54	3,94	4,4	1,67	5,18
Hidrokarbon	2,6-Dimethoxyphenol	2,15	3,52	3,56	1,35	4,86
Hidrokarbon	1,2-Cyclopentanedione	0	0	0	0	4,17
Aldehit	Benzaldehyde	0		5,51	0	3,84
Aldehit	2-Furancarboxaldehyde	1,84	3,7	0	0	3,79

Çizelge 4.15'de katalizör olarak ZSM-5 kullanımı ile 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz uygulanması sonucunda yüzey alanı 3,5'ten fazla olduğu için en çok üretildiği belirlenen bileşenlerin yüzey alanları görülmektedir. 350 mL/dk gaz akış hızında ZSM-5 katalizör ile yürütülen katalitik hızlı piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyoyağ içinde farklı tür kimyasal grupların bulunduğu belirlenmiştir. Katalizör olarak ZSM-5 kullanımı asetik asit üretimine bir miktar katkı sağlarken hidrokarbon üretimine önemli bir katkı sağlamamıştır.

Çizelge 4.15. ZSM-5 uygulaması ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın GC-MS analizi

Kimyasal Grup	Bileşikler	Kontrol	Al ₂ O ₃	CuO	K ₂ CO ₃	ZSM-5
Heterosiklik bileşik	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacycloicosane	0	0	1.74	1.99	7.71
Hidrokarbon	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl	3.55	0	0	3.94	7.45
Asit	Acetic Acid	6.47	8.83	7.4	5.97	7.12
Karboksilik asit	(+)-2-Phenethanamine	0	0	0	0	6.47
Hidrokarbon	Guaiacol	2.41	4.56	5.27	3.05	4.96

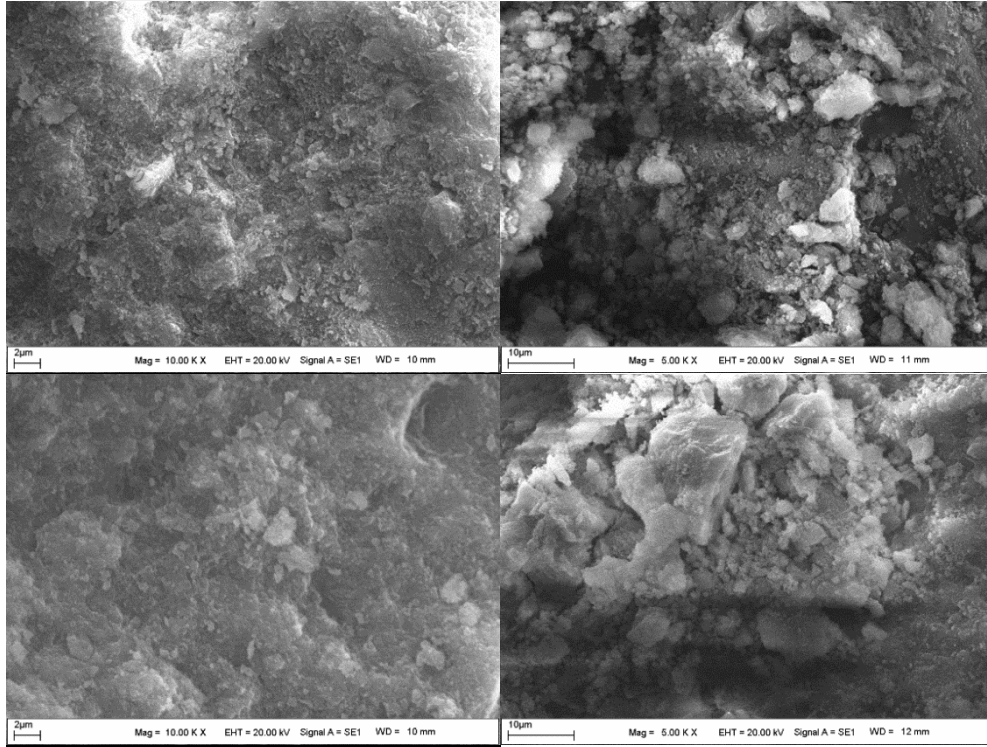
Tüm katalizörlerin 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında hızlı piroliz uygulanması sonucu ürün çeşitliliğine etkisi karşılaştırıldığında, Al₂O₃ kullanımının aromatik amin, CuO kullanımının keton ile aldehit ve K₂CO₃ kullanımının ise aldehit ve hidrokarbon üretimi sağladığı söylenebilir. ZSM-5 kullanımının ise ürün çeşitliliğine bir miktar aldehit üretimi olarak katkı sağladığı gözlenmiştir. 350 mL/dk gaz akış hızında ise Al₂O₃ ve K₂CO₃ uygulaması hidrokarbon miktarının artmasını sağlamıştır. ZSM-5 uygulaması asetik asit üretimine bir miktar katkı sağlarken, hidrokarbon üretimine önemli bir katkı

sağlamamıştır. 350 ml/dk gaz akış hızında katalizör olarak CuO uygulamasının biyoyağ içeriğinin zenginleştirilmesinde bir katkısı olmadığı tespit edilmiştir. En yüksek hidrokarbon içeriği 350 ml/dk taşıyıcı gaz akış hızında K_2CO_3 kullanımı ile yürütülen hızlı piroliz deneyinde elde edilmiştir.

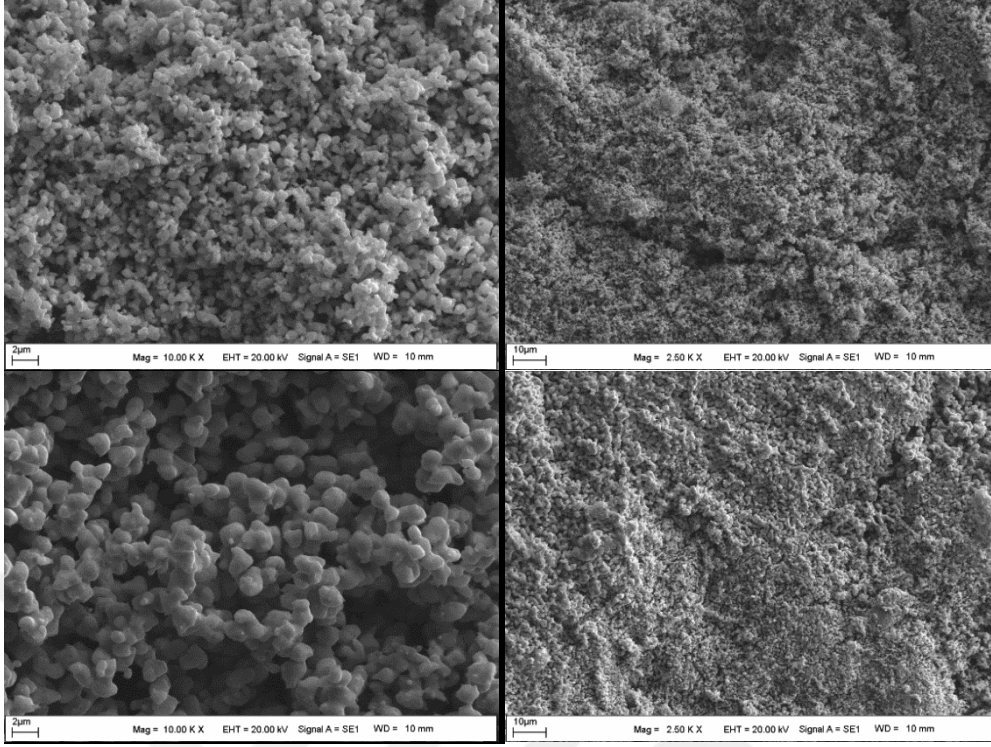
4.5.2. Katalizör analizleri

Parametreleri optimize edilmiş hızlı piroliz deneylerinde 300 ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızlarında katalizörlerin yüzey özelliklerini incelemek amacıyla SEM, SEM-EDX ve XRD analizleri yapılmıştır.

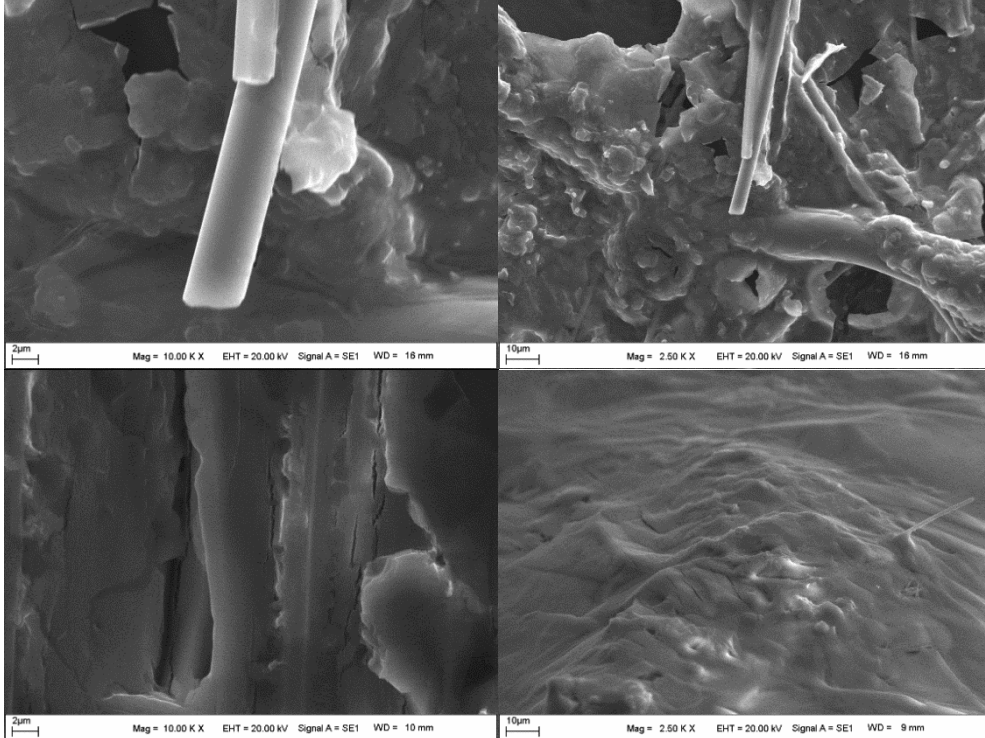
Pirolizin gerçekleştiği esnada farklı uçucu bileşiklerin hammaddeden çıkması sıcaklık artışı ile meydana gelmektedir. Piroliz sıcaklığı katı ürünün parçacık boyutunu ve seklini etkilemektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak genelde boşlukların boyutunda ve oranında artış olurken, hücre duvarı kalınlığında azalma meydana gelmektedir (Onay, 2007b). Katalizör olarak Al_2O_3 , CuO, K_2CO_3 ve ZSM-5 kullanılarak 300 ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızlarında hızlı piroliz uygulamasının ardından katalizörlerin SEM ile analizi sonucu elde edilen görüntüler sırasıyla, Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11’de görülmektedir.



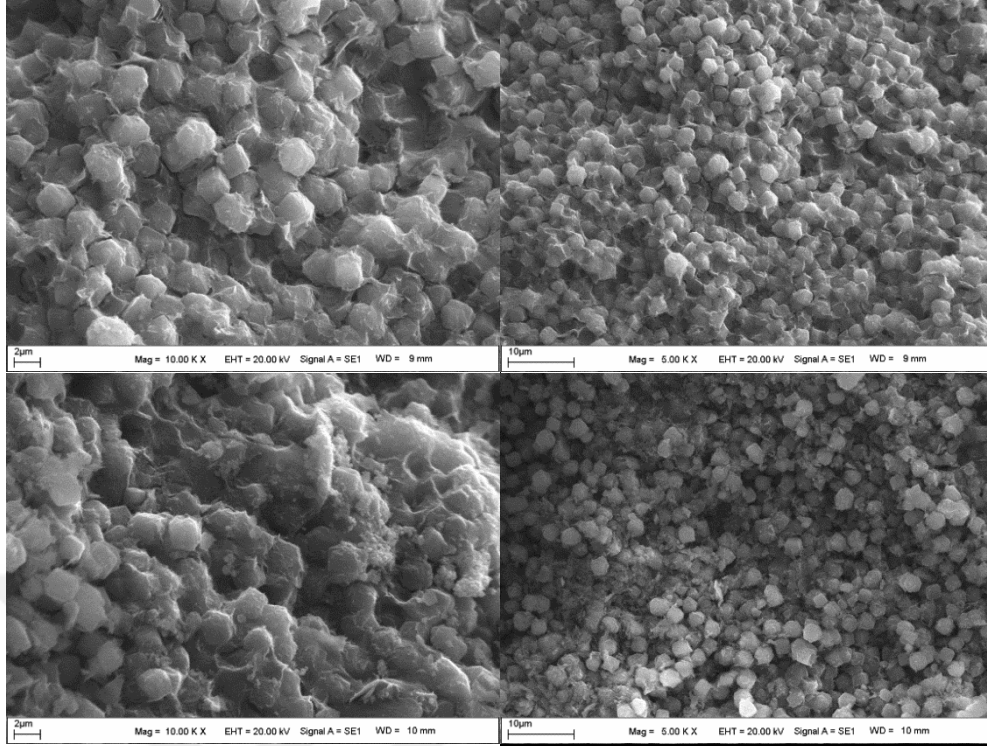
Şekil 4.8. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki Al_2CO_3 katalizörünün SEM görüntüleri



Şekil 4.9. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki CuO katalizörünün SEM görüntüleri



Şekil 4.10. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki K₂CO₃ katalizörünün SEM görüntüleri

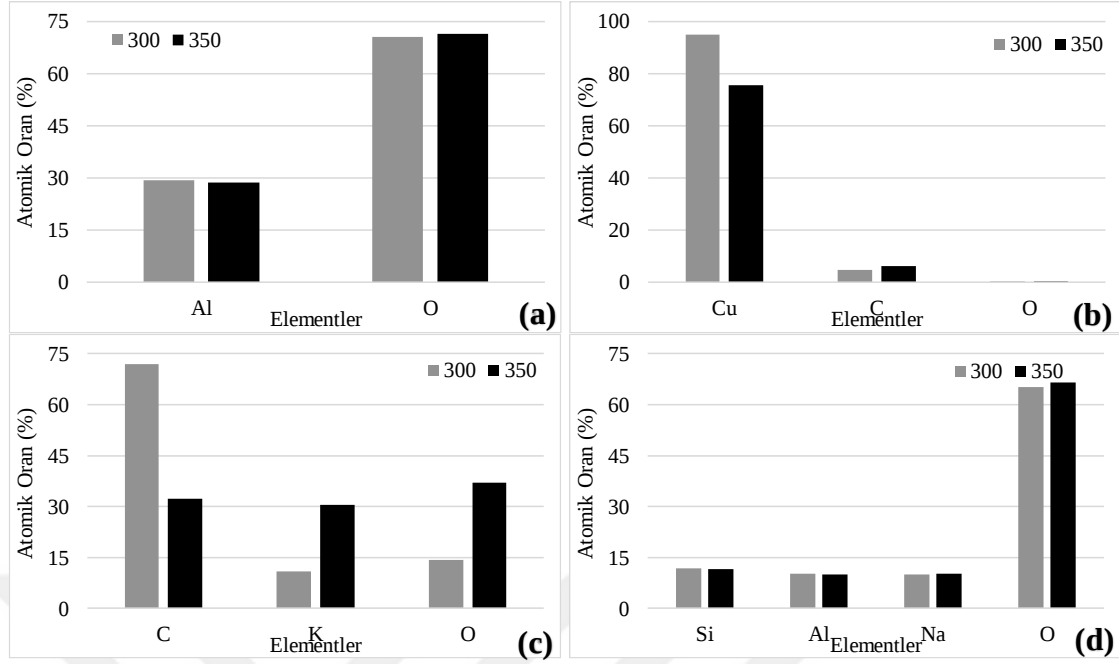


Şekil 4.11. 300 mL/dk (a, b) ve 350 mL/dk (c, d) taşıyıcı gaz akış hızlarındaki ZSM-5 katalizörünün SEM görüntüleri

Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde, katalizör parçacıklarının yüzeylerinin kalın ve katran aglomeratları ile kaplı olduğu gözlenmiş ve taşıyıcı gaz akış hızının değişiminin katalizör yüzeyinde önemli bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Sadece K_2CO_3 katalizörü ile yürütülen hızlı piroliz deneyleri sonucunda, 350 mL/dk gaz akış hızı uygulaması katalizör yüzeyinde pürüzler oluşmasına sebep olmuştur.

Kullanılan Al_2O_3 , K_2CO_3 , CuO ve ZSM-5 katalizörlerinin sera atıkları karışımından üretilen biyoyağın kalitesine etkileri, hızlı piroliz deneyleri sonucunda katalizörlerin yüzeylerinde biriken elementler açısından değerlendirilmiştir. Bu amaçla, katalizörlerin SEM-EDX analizleri yapılmıştır. 300 ve 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızlarında hızlı pirolizin farklı katalizörler kullanılarak yürütülmesinin ardından katalizörlerin yüzeyinde biriktiği gözlenen elementler Şekil 4.12’de görülmektedir.

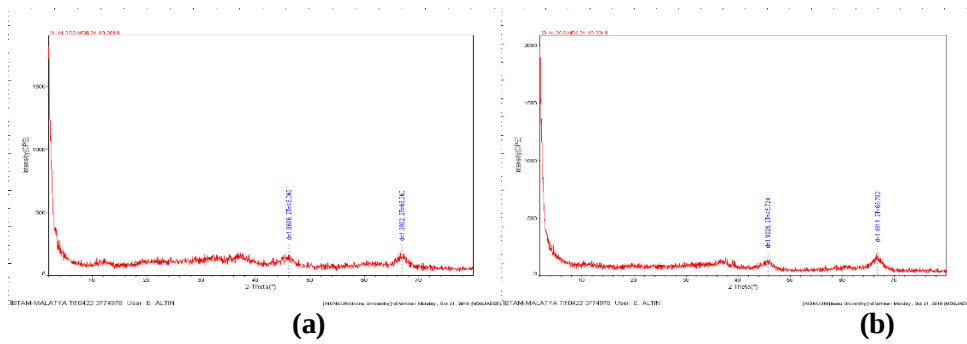
Al_2O_3 katalizörü ile yürütülen hızlı piroliz deneylerinde taşıyıcı gaz akış hızının 300 ve 350 mL/dk olarak uygulanması, Al_2O_3 katalizör yüzeyinin ana bileşenleri olan Al ve O elementlerinin konsantrasyonunda önemli bir farklılığa yol açmamıştır. CuO katalizörü kullanılarak yürütülen hızlı piroliz deneylerinde taşıyıcı gaz akış hızının 300 mL/dk’dan 350 mL/dk’ya çıkarılması sonucu CuO katalizörü yüzeyindeki Cu elementi konsantrasyonu azalırken, C elementi konsantrasyonu artmıştır. K_2CO_3 ’ün katalizör olarak kullanıldığı hızlı piroliz deneylerinde ise, akış hızının 350 mL/dk olarak uygulanması sonucunda K_2CO_3 katalizörü yüzeyindeki C ve K elementlerinin konsantrasyonları azalırken, O elementi konsantrasyonu artmıştır.



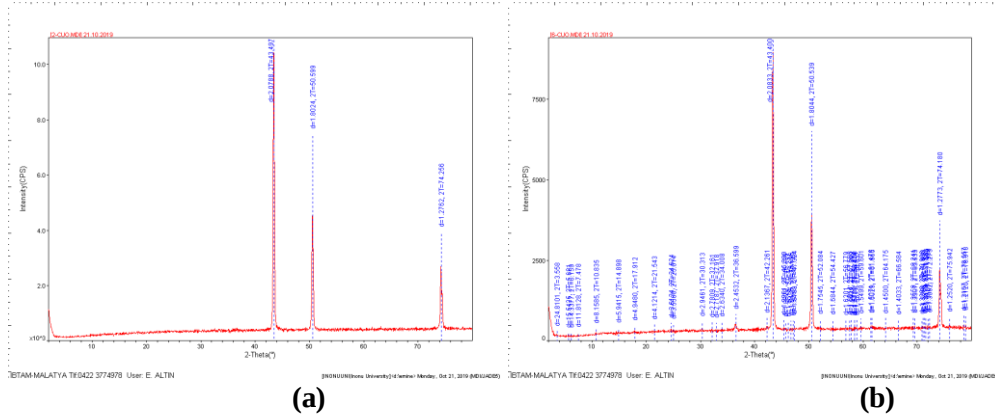
Şekil 4.12. Farklı katalizörlerin SEM-EDX analizi: **a)** Al₂O₃, **b)** CuO, **c)** K₂CO₃ ve **d)** ZSM-5

Katalizör yüzeyleri üzerindeki C konsantrasyonundaki artış, yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin (katran) birikmesinin bir sonucu olabilirken, O konsantrasyonundaki azalma, katalizör yüzeyleri üzerindeki oksidasyonun bir sonucu olabilir (Merdun ve Sezgin, 2018). ZSM-5 katalizörü kullanılarak farklı taşıyıcı gaz akış hızlarında yürütülen hızlı piroliz deneyleri sonucunda katalizör yüzeylerindeki elementlerin konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik olmamıştır.

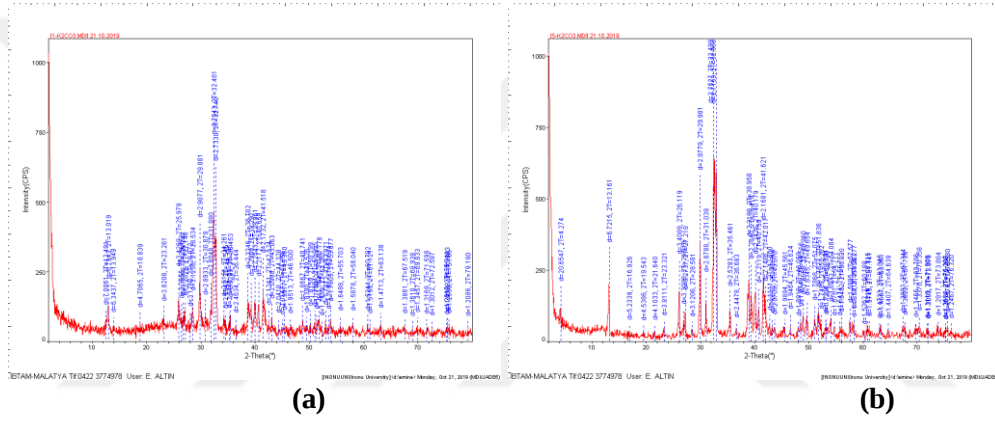
Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin atomik dizilimlerini görmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD analizlerinde katalizördeki her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerini görmek amacıyla, X-ışınları karakteristik bir düzen içerisinde gönderilmektedir. Elde edilen X-ışınları kırınım desenleri ile katalizörlerin kristal yapısı ve kristal boyutu belirlenmektedir. Al₂O₃, CuO, K₂CO₃ ve ZSM-5 katalizörlerine ait X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4.13, 4.14, 4.15 ve 4.16'da verilmiştir.



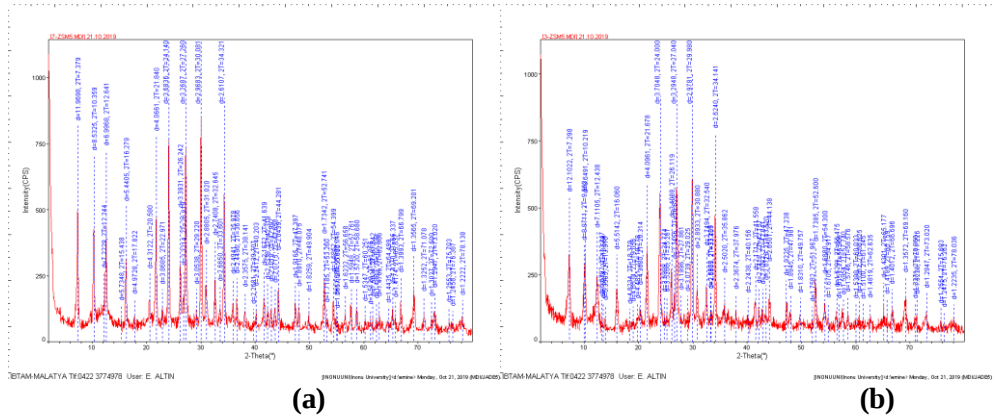
Şekil 4.13. 300 mL/dk **(a)** ve 350 mL/dk **(b)** taşıyıcı gaz akış hızlarında Al₂O₃ katalizörünün XRD görüntüleri



Şekil 4.14. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında CuO katalizörünün XRD görüntüleri



Şekil 4.15. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında K₂CO₃ katalizörünün XRD görüntüleri



Şekil 4.16. 300 mL/dk (a) ve 350 mL/dk (b) taşıyıcı gaz akış hızlarında ZSM-5 katalizörünün XRD görüntüleri

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, sera bitkisi (domates, biber ve patlıcan) atıkları karışımının karakterizasyonu sonucunda biyokütlenin enerji için kullanımını engelleyen en önemli faktör olan lignin içeriğinin en yüksek oranı biber için %22,65 olarak belirlenmiştir. Bu orana göre biyokütle kaynaklarının en az %77,35 oranında enerji veya ürüne dönüştürülebilir içeriğe sahip olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre domates, biber ve patlıcan atıklarının sırasıyla 15,35 MJ/kg, 17,53 MJ/kg ve 16,75 MJ/kg olmak üzere yüksek ısı değerlere sahip oldukları hesaplanmıştır. TGA sonuçlarına göre ise, 20 °C/dk ısıtma hızında ısı işlem sonrası toplam uçucu maddeden kaynaklanan ağırlık kaybı yaklaşık %60 olmuştur. TGA analiz eğrilerine göre domates, biber, patlıcan ve karışım biyokütleleri için en uygun bozunma sıcaklıklarının 300-400 °C arasında olduğu belirlenmiştir. Bu bilgiler seçilen biyokütlelerin termokimyasal yöntemler ile enerji üretimi için kullanılabilir kaynaklar olduklarını göstermektedir.

CYY ve MKT kullanılarak oluşturulan deney tasarımına göre hızlı piroliz deneylerinin yürütülmesinin ardından en yüksek biyoyağ verimi 6,875 g olarak 450°C, 1,5 mm partikül boyutu ve 1700 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızı uygulanan hızlı piroliz deneyinde elde edilmiştir. İstatistik analizler sonucunda biyoyağ verimi R^2 0,9660, düzeltilmiş R^2 0,9533 ve tahmin edilen R^2 0,9363 olan ikinci derece (karesel) model ile tanımlanmıştır. Model tarafından $p < 0,05$ olan parametrelerin istatistiksel olarak önemli olduğu, yani bu parametrelerin uygulanan proses üzerine etkili olduğu kabul edilmektedir. İkinci derece model içerisinde yer alan sıcaklık, partikül boyutu ve taşıyıcı gaz akış hızı bağımsız değişkenlerine ait temel etkiler sahip oldukları düşük p değerleri ($p < 0,05$) ile istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Proses işletme parametrelerinin biyoyağ verimine etkisi incelendiğinde, biyoyağ veriminin sıcaklığın ve gaz akış hızının azalması ile arttığı belirlenmiştir. Diğer yandan, yüksek partikül boyutunun daha fazla biyoyağ üretimi sağladığı gözlenmiştir. Bu nedenle proses optimizasyonu aşamasında sıcaklığın hızlı piroliz prosesi için önerilen en düşük değer olan 400°C, partikül boyutunun ise çalışmada kullanılan en yüksek değer olan 1,5 mm olarak uygulanması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Seçilen sıcaklık ve partikül boyutunda taşıyıcı gaz akış hızı kademeli olarak azaltılarak optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında gaz akış hızı 350 mL/dk olarak uygulandığında biyoyağ verimi 7,26 gr ve gaz akış hızı 300 mL/dk olarak uygulandığında ise biyoyağ verimi 7,31 gr olarak belirlenmiştir. Doğrulama deneylerine göre, üretilen model hızlı piroliz prosesi ile elde edilebilecek biyoyağ verimlerini büyük oranda yansıtmaktadır. Bu sonuçlara göre, domates, biber ve patlıcan atıkları karışımından oluşan biyokütlenin hızlı pirolizi için optimum proses işletme koşulları 400°C sıcaklık, 1,5 mm partikül boyutu ve 300-350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızı olarak belirlenmiştir. Bu koşulların uygulanması sonucu hızlı piroliz prosesi ile elde edilen biyoyağ verimi yaklaşık %49 olarak bulunmuştur. İki farklı taşıyıcı gaz akış hızında elde edilen biyoyağ numunelerinin bileşenleri incelendiğinde ise hızlı pirolizin 300 mL/dk akış hızında uygulanması sonucunda 350 mL/dk gaz akış hızında elde edilen biyoyağdan daha fazla hidrokarbon ve asit içerdiği tespit edilmiştir.

Belirlenen optimum koşullarda farklı katalizör kullanılarak yürütülen hızlı piroliz deneyleri sonucunda seçilen katalizörlerin biyoyağ verimini arttırmak açısından faydalı olmadığı belirlenmiştir. Katalizörlerin etkilerinin biyoyağ kalitesi açısından karşılaştırma

yapılması amacıyla O/C, H/C ve H/O oranları hesaplanmıştır. Genel olarak yüksek H/C oranı ve düşük O/C oranı ürünün enerji kaynağı olarak değerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Optimum koşullarda hızlı piroliz sonucu elde edilen H/C oranının artması ve O/C oranının azalması katalizör olarak K_2CO_3 kullanımıyla mümkün olmuştur. Katalizörlerin etkisinin biyoyağ bileşenleri açısından değerlendirilmesi sonucunda ise katalizör olarak K_2CO_3 kullanımının hidrokarbon üretimini arttırdığı belirlenmiştir. 350 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında K_2CO_3 dışındaki katalizörlerin kullanımı ise asetik asit üretiminin artmasını sağlamıştır. Asetik asit miktarının en fazla artmasını sağlayan Al_2O_3 katalizörüdür.

Katalizörlerin biyoyağ bileşimine etkileri birbirleriyle karşılaştırıldığında, 300 mL/dk taşıyıcı gaz akış hızında katalizör olarak Al_2O_3 kullanımı yüksek miktarda aromatik amin üretimi, CuO kullanımı yüksek miktarda keton ve aldehit üretimi, K_2CO_3 kullanımı yüksek miktarda hidrokarbon ve aldehit üretimi ve ZSM-5 kullanımı yüksek miktarda asetik asit üretimi sağlamıştır. 350 mL/dk gaz akış hızında ise Al_2O_3 ve K_2CO_3 kullanımı hidrokarbon miktarının artmasını sağlarken, katalizör olarak ZSM-5 kullanımı asetik asit üretimine bir miktar katkı sağlarken hidrokarbon üretimine önemli bir katkı sağlamamıştır. 350 mL/dk gaz akış hızında katalizör olarak CuO kullanımının biyoyağ içeriğinin zenginleştirilmesinde bir katkısı olmadığı tespit edilmiştir. Genel olarak farklı katalizörlerin kullanımı farklı bileşenlerin üretimine katkı sağlamıştır. SEM, SEM-EDX ve XRD analiz sonuçları incelendiğinde, katalitik hızlı piroliz prosesinin farklı akış hızlarında yürütülmesinin katalizör yüzeylerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığı belirlenmiştir.

Genel değerlendirme olarak, bu çalışma ile elde edilen sonuçlar sera atıkları olarak seçilen domates, biber ve patlıcan atıklarının hızlı piroliz prosesi ile değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır. Seçilen katalizörler biyoyağ kalitesini artırıcı bir etki göstermemiştir. Diğer yandan, reaksiyon sıcaklığı azaldıkça biyoyağ veriminin arttığı belirlenmiş ve TGA analizleri sonucunda da seçilen atıkların pirolizi için 350°C civarında biyokütle bozunumları gözlenmiştir. Bu doğrultuda, sera atıklarına hızlı piroliz uygulanarak yüksek biyoyağ verimi elde etmek için literatürde önerilen en düşük hızlı piroliz sıcaklığı olan 400°C'nin altındaki sıcaklıkların etkilerinin değerlendirilmesi önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Ahuja, P., Humar, S., Singh, P.C. 1996. A Model for Primary and Heterogeneous Secondary Reactions of Wood Pyrolysis. *Chemical Engineering and Technology*, 19(1): 272-282.
- Alonso, D.M., Bond, J.Q., Dumesic, J.A. 2010. Catalytic Conversion Of Biomass To Biofuels. *Green Chemistry Critical Reviews*, 1493-1513.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke”, ASTM Standarts D3172-07a.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood”, ASTM Standarts D1106-96.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal”, ASTM Standarts D3174-02.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood”, ASTM Standarts D1107-96.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke”, ASTM Standarts D3173-03.
- American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke”, ASTM Standarts D3175-07.
- Anonim (2013), Yenilenebilir enerji kaynakları. http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/9514e888b8f2aca_ek.pdf
- Antony Raja, S., Robert Kennedy, Z., Pillai, B.C., Lindon Robert Lee, C. 2010. Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor. *Energy*, 35: 2819-2823.
- Arni, S.A., Bosio, B., Arato, E. 2010. Syngas from sugarcane pyrolysis: An experimental study for fuel cell applications. *Renew. Energy*, 35: 29–35.
- Aslan, N., Çiftçi, F., Yan, D. 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Seperation and Purification Technology*, 59(1): 9-16.
- Banos, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F., G., Gil, C., Alcayde, A. ve Gomez, J. (2011), “Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 1753-1766.
- Basak, B., Putun, E. 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 97(4): 569-576.
- Basu, P. 2010. Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory. Elsevier, Oxford, UK, 364 s.
- Ben, H., Wu, F., Wu, Z., Han, G., Jiang, W. and Ragauskas A.J. 2019. A Comprehensive Characterization of Pyrolysis Oil from Softwood Barks. *Polymers*, 11: 1-1387.
- Blanco Lopez, M.C., Blanco, C.G., Martinez-Alonso, A. and Toscon, J.M.D. 2002. Composition of gases released during olive stones pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 65: 313–322.

- BP Statistical Review of World Energy. 2019. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>. [Son erişim tarihi: 20.12.2019].
- Bridgeman, T.G., Jones, J.M. Shield, I. & Williams, P.T. 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*, 844-856.
- Bridgewater, A.V. 2012. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 31: 261-268.
- Bridgewater, T. 2006. Biomass for energy. *J Sci Food Agric*, 86: 1755–1768
- Bridgewater, A. V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38: 68-94.
- Bridgewater, A.V. 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Physics*, 51(1–2): 3–22.
- Bridgewater, A.V. 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2-3): 87-102.
- Bridgewater, A.V., Czernik, S. and Piskorz, J. 1999. The status of biomass fast pyrolysis. In: Bridgewater, A.V. (Ed.), *Fast pyrolysis of Biomass*. CPL Press, Newbury, pp. 1-22.
- Brown, R.C. and Wang, K. 2017. *Fast Pyrolysis of Biomass, Advances in Science and Technology*. Green Chemistry Series No. 50, Royal Society of Chemistry, Londra, İngiltere.
- Brown, T.R. 2015. A techno-economic review of thermochemical cellulosic biofuel pathways. *Bioresource Technology*, 178: 166-177.
- Brown, T.R., Thilakaratne, R., Brown, R. C. and Hu, G. 2013. Techno-economic analysis of biomass to transportation fuels and electricity via fast pyrolysis and hydroprocessing. *Fuel*, 106: 463–469.
- Brown, T.R., Wright, M.M., Brown, R. C. 2011. Estimating profitability of two biochar production scenarios: slow pyrolysis vs. fast pyrolysis, *Biofuels Bioproducts Biorefining*, 5(1): 54–68.
- Debdoubi, A., Amarti, A., Colacio, E., Blesa, M.J., Hajjaj, L.H. 2006. The effect of heating rate on yields and compositions of oil products from esparto pyrolysis. *The International Journal of Energy Research*, 30(15): 1243-1250.
- Demirbas, A. 2009. Biorefineries. Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50: 2782–2801.
- Demirbaş, A. 2000. Biomass resources for energy and chemical industry. *Enerji edu Sci Technology*, 5: 21-45.
- Demirbaş, A. 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion & Management*, 42: 1357-1378.
- Diebold, J.P. and Bridgewater, A.V. 1997. Overview of fast pyrolysis of biomass for the production of liquid fuels. In: Bridgewater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.),

- Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Blackie Academic & Professional, pp. 5–27.
- Diebold, J.P., Milne, T.A., Czernik, S., Osamaa, A., Bridgwater, A.V., Cuevas, A., Gust, S., Huffman, D., Piskorz, J. 1997. Proposed specification for various grades of pyrolysis oils. In: Bridgwater, A.V. and Boocock, D.G.B. (Eds.), *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*. Blackie Academic & Professional, pp. 433–447.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena R.C. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12: 504–517.
- Gürleyik, E. 2006. Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 144 s.
- Güven, G. 2004. Peyniraltı Atıksuyunun Elektrokimyasal Olarak Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 128 s.
- Heo, H.S., Park, H.J., Dong, J.I., Park, S.H., Kim, S., Suh, D.J., Suh, Y.V., Kim, S.S., Park, Y.K. 2010. Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1): 27–31.
- Huber, G.W. and Dumesic, J.A. 2006. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal Today*, 111(1–2): 119–132.
- Ibrahim, N., Dam-Johansen, K., Jensen, P.A. 2012. Bio-oil from Flash Pyrolysis of Agricultural Residues. PhD Thesis, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, 140 p.
- IEA, 2006. IEA Bioenergy: Task 34, Pyrolysis of Biomass; Annual Report, International Energy Agency, Paris, France.
- İkiz, F., Püskülcü, H., Eren, Ş. 2000. İstatistiğe Giriş. Barış Yayınları, Fakülteler Kitabevi, 6. baskı, İzmir, Türkiye.
- Kang, B.S., Lee, K.H., Park, H.J., Park, Y.K., Kim, J.S. 2006. Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: Influence of char separation system and reaction conditions on the production of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 76(1-2): 32–37.
- Kanmaz, G. 2011. Biyokütlenin Katalitik Pirolyzi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 97 s.
- Karaca, C. 2017. Antalya’da seracılık biyokütle artıklarının potansiyelinin haritalanması ve enerji üretim amacıyla değerlendirilmesi. *Mediterranean agricultural sciences*, 30(1): 21–25.
- Kasapoğlu, Ö.A. 2007. Talaşlı İmalatta Bir Kalite Karakteristiğinin Modellenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 191 s.
- Kudo, K. and Yoshida, E. 1957. The decomposition process of wood constituents in the course of carbonization I: the decomposition of carbohydrate and lignin in Mizunara. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 3(4): 125–127.

- Kul, S. 2004. Cevap Yüzey Yöntemleri. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin, 89 s.
- Kumar, G., Panda, A.K., Singh, R.K. 2010. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38(2): 162-167.
- Kumar, J.V. and Pratt, B.C. 1996. Compositional analysis of some renewable biofuels. *American Laboratory*, 28(8): 15–20.
- Kurschner, K. and Hoffer, A. 1969. Cellulose and cellulose derivative. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 92(3): 145-154.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85(8-10): 1201-1211.
- Mangut, V., Sabio, E., Gañán, J., González, J.F. 2006. Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry. *Fuel Processing Technology*, 87(2): 109-115.
- Mason, R.L., Gunst, R.F., Hess, J.J. 2003. Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science, John Wiley and Sons Inc. An International Thomson Publishing, Europe, London.
- Mc Kendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
- Mettanant, V., Basu, P., Butler, J. 2009. Agglomeration of biomass fed fluidized bed gasifier and combustor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87: 656–684.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Bjornbom, E., Zanzi, R., Budinova, T., Petrov, N. 2001. Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Proc. Technol.*, 70: 53–61.
- Mohan, D., Charles, U., Pittman, J., Philip, H. S. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: Critical Review. *Energy & Fuels*, 20: 848-889.
- Montgomery, C.D. 2005. Design and Analysis of Experiments. John Wiley and Sons, 6 Edition, USA.
- Myers, R.H. and Montgomery, D.C. 1995. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiment. John Wiley & Sons. Inc.
- Noordin, M.Y., Venkatesh, V.C., Sharif, S., Elting, S., Abdullah, A. 2004. Application of Response Surface Methodology in Describing the Performance of Coated Carbide Tools When Turning AISI 1045 steel. *Journal of Materials Processing Technology*, 145: 46-58.
- Onay, O., Beis, S.H., Kockar, O.M. 2001. Fast pyrolysis of rape seed in a well swept fixed bed-reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58: 995-1007.
- Onay, O. and Kockar, O.M. 2003. Technical note: slow, fast and flash pyrolysis of rape seed. *Renewable Energy*, 28: 2417–2433.
- Orhunbilge, N. 2002. Uygulamalı Regresyon ve Korelasyon Analizi, İstanbul, İ.Ü. Basım ve Yayınevi Müdürlüğü.

- Petter, R. and Tyner, W.E. 2014. Technoeconomic and policy analysis for corn stover biofuels. *ISRN Econ*, 1-13.
- Phetyim, N., Pivsa-Art, S. 2018. Prototype Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed Plastic Waste to Produce a Diesel-Like Fuel. *Energies*, 11(11): 1-11.
- Piskorz, J., Scott, D.S., Radlien, D. 1988. Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods (Chapter 16). In: Soltes, J. Milne, T.A. (Eds.), *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing and Upgrading*. American Chemical Society, pp. 167–178.
- Prins, M.J., Ptasiński, J.K., Janssen, F.J.J.G. 2006. Torrefaction of wood. Part 2: Analysis of products. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 77(1): 35-40.
- Probstein, R.F., Hicks, R.E. 2006. *Synthetic Fuels*. Dover Publications, Mineola, 63 s.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydın, E., and Pütün, E. 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, 87: 25–32.
- Ramage, J. and Scurlock, J. 1996. Biomass Renewable Energy Power for a Sustainable Future. In: Boyle, G. (Eds.), Oxford University Press, Oxford, pp. 137-182.
- Ringer, M., Putsche, V. and Scahill, J. 2006. Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis, Technical Report NREL/TP-510-37779, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, ABD.
- Rocha, J.D., Brown, S.D., Love, G.D., Snape, C.E. 1997. Hydropyrolysis: a versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40–41: 91–103.
- Roel, J.M., Westerhof, D.W.F., Wim, P.M., Sacha, R.A. 2010. Effect of Temperature in Fluidized Bed Fast Pyrolysis of Biomass: Oil Quality Assessment in Test Units. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(3): 1160-1168.
- Sarioğlu, N. 2007. Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolyzi ile Ürünlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 80 s.
- Scott, D.S. and Piskorz, J. 1982. The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(5): 666-674.
- Scott, D.S., Majerski, P., Piskorz, J., Radlein, D. 1999. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 51(1): 23-37.
- Shafizadeh, F. 1984. Chemistry of solid wood. In: Rowell, R.M. (Eds) *Advances in Chemistry Series No. 207*, American Chemical Society, American Chemical Society; Amerika.
- Shafizadeh, F. 1982. Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied pyrolysis*, 3(4): 283-305.
- Shen, J., Wang, X., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M.J., Zhu-li, C. 2009. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, 88(10): 1810-1817.

- Soltes, E.J. and Elder, T.J. 1981. Pyrolysis. In: Goldstein, I.S. (Ed.), *Organic Chemicals from Biomass*. CRC Press, Boca Raton, pp. 63-99.
- Şensöz, S., Demiral, I., Gerçel, H.F. 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. *Bioresource Technology*, 97: 429-436.
- Thangalazhy Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R.B., Fasina, O., Tu, M., Fernando, S.D. 2010. Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource Technology*, 101(21): 8389-8395
- Tsai, W.T. 2006. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76: 230-237.
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R. 2010. *Renewable Energy*, 35(1): 232-242
- Venderbosch, R.H. and Prins, W. 2010. Review: Fast pyrolysis technology development. *Biofuel*, 4: 178–208.
- Vigouroux, R.Z. 2001. Pyrolysis of biomass. royal institute of technology, PhD Thesis, Stockholm, pp. 113.
- Wang, G., Li, W., Li, B., Chen, H. 2008. TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel*, 87: 552–558.
- Whang, J. and Wan, W. 2009. Experimental Design Methods for Fermentative Hydrogen Production: a Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(1): 235-244.
- Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5): 651-671.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, C. 2006. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases. *Fuel Proc. Technol.*, 87: 935–942.
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., Yüksel, M. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*. Vol. 88: 942-947.
- Yılmaz, Ö. ve Kösem, L. (2011), Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli, kullanımı ve dışa bağımlılığı, Ege Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, İktisat Bölümü, İzmir.
- Zabeti, M., Nguyen, T.S., Lefferts, L., Heeres H.J., Seshan, K. 2012. In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina. *Seshan, Bioresource Technology*, 118: 374-381.

ÖZGEÇMİŞ

Cantekin ÇORBACIOĞLU

cantekin20@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2017 - 2020	Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2012 - 2017	Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya