



**İŞLENMİŞ DERİ ATIKLARININ PİROLİZİ İLE  
BİYOYAKIT ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem KARAASLAN

Danışman

Dr. Öğr.Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2019

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.52 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**İŞLENMİŞ DERİ ATIKLARININ PİROLİZİ İLE BİYORYAKIT**  
**ELDESİ**

**Sinem KARAASLAN**

**Danışman**  
**Dr.Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ŞUBAT 2019**

## TEZ ONAY SAYFASI

Sinem KARAASLAN tarafından hazırlanan “İŞLENMİŞ DERİ ATIKLARININ PİROLİZİ İLE BİYOYAKIT ELDESİ” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 08/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Dr. Öğr.Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

**Başkan** : Doç.Dr. Fatma EROĞLU  
Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi

**Üye** : Prof .Dr. Meltem DİLEK  
Afyon Kocatepe Ün., Mühendislik Fakültesi

**Üye** : Dr. Öğr.Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ  
Afyon Kocatepe Ün., Mühendislik Fakültesi

İmza



Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun  
...../...../..... tarih ve  
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....  
Prof. Dr. İbrahim EROL  
Enstitü Müdürü

**BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI**  
**Afyon Kocatepe Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**28/02/2019**

**Sinem KARAASLAN**



**ÖZET**  
Yüksek Lisans Tezi

**İŞLENMİŞ DERİ ATIKLARININ PİROLİZİ İLE BİYOYAKIT ELDESİ**

Sinem KARAASLAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Danışman:** Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Günümüzde enerji sorunlarının yaşamın bir parçası haline gelmesi, özellikle fosil yakıtların çevre kirliliğine neden olması ve enerji ihtiyacının artmasına karşılık fosil kökenli rezervlerin azalması yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik araştırmalara karşı olan ilgiyi gün geçtikçe arttırmaktadır. Biyokütle yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinin arasında yer almaktadır. Biyokütleden enerji elde edebilmek için uygulanan pek çok dönüşüm süreçlerinden biri de pirolizdir.

Yapılan bu çalışmada biyokütle olarak seçilen ham deri, işleme üretimi prosesinin bir atığı olan kromlu deri talaşının pirolizi gerçekleştirilmiştir. Biyokütle kaynağına piroliz işlemine başlamadan önce çeşitli ön analizler uygulanmıştır. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde işlenmiş deri atığının hızlı pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı, ısıtma hızı, alıkonma süresi ve katalizörün (CaO) etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlarda en yüksek sıvı ürün (biyoyağ) verimi % 49 olarak, 20 dakika alıkonma süresinde, 500 °C piroliz sıcaklığında, 50°C/dk ısıtma hızında, 0,5 L/dk N<sub>2</sub> gazı akışında ve kütlece 1:1 biyokütle-katalizör oranında elde edilmiştir.

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün yapısının incelenmesi için FT-IR ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmak için kalorifik değer ölçümleri yapılmıştır. Sonuç olarak, işlenmiş deri atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün hem bir yakıt olarak hem de kimyasal madde elde edebilmek için hammadde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

**2019, xii + 75 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** İşlenmiş deri atıkları, biyokütle, hızlı piroliz, biyoyakıt



**ABSTRACT**  
M.Sc. Thesis

**BIOFUEL TREATMENT WITH PYROLYSIS OF PROCESSED LEATHER WASTE**

Sinem KARAASLAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering.

**Supervisor:**Asst. Prof. Oğuzhan ALAGÖZ

Nowadays the interest in alternative energy sources has been increasing because of energy problems as a part of life, environmental pollution caused by fossil fuels and the reduction of fossil-originated reserves in contrast with increased energy needs. One of the most important alternative sources is biomass. To obtain energy from biomass, pyrolysis is one of the conversion process.

In this study, the pyrolysis of chrome tanned leather shaves, which is the waste of raw leather processing production process, was carried out. Just before the pyrolysis of biomass source, various preliminary analysis were applied. Then in the pyrolysis experiment, pyrolysis temperature, flow rate, heating time, retention time, catalyst (CaO) ratio and particle size were investigated to determine the efficiency of liquid product obtained as a result of fast pyrolysis of processed leather waste in a fixed bed reactor. As a result of experiments, the highest liquid product (bio-oil) were obtained with % 49 yield at 20 min retention time, 500 °C pyrolysis temperature, 50 °C/ min heating speed, 0,5 L/ min gas flow rate and 1/1 biomass-catalyst.

To investigate the components of liquid product, FT-IR and GS-MS analysis were studied. Also, to investigate the possibility of using the liquid product as fuel, its calorific value were measured. As a result of this study, it is determined that the liquid product obtained from the waste of processed leather can be used both as fuel and as raw material to obtain chemical substances.

**2019, xii + 75 pages**

**Keywords:** Processed leather wastes, biomass, fast pyrolysis, biofuel



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca her aşamada, her türlü sorunun çözümünde bilgi birikimi ve anlayışıyla desteğini, ilgisini esirgemeyen, bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı birlikte çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın, Dr.Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ'e araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen, tezimin veri tabanının oluşmasında büyük destek gösteren Sayın Arş Gör. Dr. Nazan YILMAZ'a laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Tekniker İbrahim YALÇINKAYA'ya her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Tez çalışmamı 17.FEN.BİL.52 numaralı proje ile maddi olarak desteklediği ve çalışmalarımın yürütülmesinde kolaylık sağladığı için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)' ne teşekkür ederim.

İlgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan canım anneme, eğitim öğretim hayatım boyunca maddi manevi büyük emekler gösteren meslektaşım olan babam Naci KARAASLAN'a, tez yazım aşamasında ve tüm aksiliklerde sürekli yanımda olan kız kardeşim Selen KARAASLAN'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Sinem KARAASLAN  
AFYONKARAHİSAR, 2019

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
RESİMLER DİZİNİ .....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ .....	3
2.1 Enerji .....	3
2.1.1 Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması .....	3
2.1.2 Dünyada ve Türkiye'de Birincil Enerji Kaynakları .....	4
2.1.3 Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları .....	5
2.1.3.1 Hidrolik Enerjisi .....	7
2.1.3.2 Rüzgar Enerjisi .....	7
2.1.3.3 Güneş Enerjisi .....	7
2.1.3.4 Jeotermal Enerji .....	8
2.1.3.5 Hidrojen Enerjisi .....	8
2.1.3.6 Dalga Enerjisi .....	8
2.1.3.7 Gel-Git Enerjisi .....	8
2.1.3.8 Biyokütle Enerjisi .....	9
2.2 Biyokütle Tanımı .....	9
2.2.1 Biyokütlenin Kaynakları .....	10
2.2.1.1 Bitkisel Atıklar .....	10
2.2.1.2 Hayvansal Atıklar .....	11
2.2.1.3 Enerji Bitkileri .....	11
2.2.1.4 Su Bitkileri ve Algler .....	12
2.2.1.5 Şehirsal ve Endüstriyel Atıklar .....	12
2.3 Türkiye'de ve Dünya'da Biyokütle Enerjisi .....	13
2.4 Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri .....	14
2.4.1 Fiziksel Süreçler .....	14
2.4.2 Kimyasal - Biyolojik Süreçler .....	15

2.4.3 Termokimyasal Süreçler .....	15
2.4.3.1 Yanma.....	16
2.4.3.2 Gazlaştırma .....	17
2.4.3.3 Sıvılaştırma .....	17
2.4.3.4 Piroliz.....	17
2.5 Piroliz Yöntemleri .....	18
2.5.1 Geleneksel (Yavaş) Piroliz .....	18
2.5.2 Hızlı Piroliz.....	19
2.5.3 Flash (Ani) Piroliz.....	19
2.6 Piroliz İşlemi Sonucunda Elde Edilen Ürünler .....	19
2.6.1 Katı Ürün .....	20
2.6.2 Sıvı Ürün - Biyoyağ.....	21
2.6.3 Gaz Ürün.....	21
2.7 Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Parametreler.....	21
2.7.1 Sıcaklığın Etkisi .....	21
2.7.2 Isıtma Hızının Etkisi .....	22
2.7.3 Alıkonma Süresinin Etkisi .....	22
2.7.4 Sürükleyici Gazın Akış Hızının Etkisi.....	22
2.7.5 Pirolizin Gerçekleştiği Ortamın Etkisi.....	22
2.7.6 Parçacık Boyutunun Etkisi.....	23
2.7.7 Katalizörün Etkisi .....	23
2.8 Tercih Edilen Biyokütle Kaynağı: İşlenmiş Deri Atıkları .....	23
2.9 Literatür İncelemeleri .....	29
2.9.1 Deri ile İlgili Çalışmalar .....	31
3. MATERYAL ve METOT .....	33
3.1 Materyal .....	33
3.2 Metot .....	34
3.2.1 Hammaddeye Uygulanan İşlemler.....	34
3.2.1.1 Nem Miktarı Tayini .....	35
3.2.1.2 Kül Miktarı Tayini.....	35
3.2.1.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini .....	36
3.2.1.4 Yağ Miktarı Tayini .....	36
3.2.1.5 Hammaddenin Elementel Analizi.....	37
3.2.1.6 Hammaddenin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi (TG).....	37
3.2.1.7 Hammaddenin SEM ve FT-IR Analizleri.....	37

3.3 Katalizöre Uygulanan İşlemler.....	37
3.4 Hammaddenin Pirolyzi.....	38
3.5 Biyoyağa Uygulanan Analizler .....	39
3.5.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	39
3.5.2 FT-IR Spektrometresi .....	40
3.5.3 Biyoyağın Kalorimetrik Analizi .....	40
3.6 Katı Ürüne Uygulanan SEM ve FT-IR Analizleri.....	40
3.7 Katı Ürünün Elementel Analizi.....	41
4. BULGULAR .....	42
4.1 Hammaddeye Uygulanan İşlemler .....	42
4.1.1 Hammaddenin Elementel Analizi .....	43
4.1.2 Hammaddenin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi (TG).....	43
4.1.3 Hammaddenin SEM Analizi Sonuçları.....	44
4.1.4 Hammaddenin FT-IR Spektroskopisi Sonuçları .....	44
4.2 Katalizöre Uygulanan İşlemler.....	45
4.3 Hammaddenin Pirolyzi.....	46
4.4 Biyoyağa Uygulanan Analizler .....	53
4.4.1. GC-MS Spektroskopisi Sonuçları.....	53
4.4.2. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları .....	55
4.4.3. Biyoyağın Kalorimetrik Analizi .....	57
4.4.4. Biyoyağın Elementel Analizi .....	57
4.5 Katı Ürünün (Char) SEM Görüntüsü .....	58
4.6 Katı Ürünün (Char) FTIR Spektroskopisi Sonuçları.....	59
4.7 Katı Ürünün (Char) Elementel Analiz Sonuçları .....	61
5. SONUÇLAR.....	62
6. KAYNAKLAR .....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	74

## KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

---

ASTM	American Society for Testing and Materials
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
GC-MS	Gaz kromatografisi – Kütle spektroskopisi
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Denetleyici
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
XRD	X-Ray Diffractometer

---



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 2017 yılı Dünya Birincil Enerji Kaynakları Tüketim Oranları .....	5
Şekil 2.2 Biyokütle çevirimi.....	10
Şekil 2.3 Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve sonucunda oluşan ürünler.....	16
Şekil 2.4 Piroliz Sonucu Elde Edilen Ürünler .....	20
Şekil 4.1 TG analiz sonuç grafiği .....	43
Şekil 4.2 Hammaddenin (a) 100 kez (b) 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.3 Hammaddenin FT-IR Spektrumu.....	45
Şekil 4.4 Atık toz halinde alınıp kalsine edilerek elde edilen CaO'in XRD analizi .....	46
Şekil 4.5 Piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi .....	47
Şekil 4.6 Piroliz ürün verimi üzerine akış hızının etkisi .....	48
Şekil 4.7 Piroliz ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi .....	49
Şekil 4.8 Piroliz ürün verimi üzerine alıkonma süresinin etkisi.....	50
Şekil 4.9 Piroliz ürün verimi üzerine katalizör oranının etkisi.....	52
Şekil 4.10 Katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağın FT-IR Spektrumu .....	56
Şekil 4.11 Katalizör kullanılarak elde edilen biyoyağın FT-IR Spektrumu.....	56
Şekil 4.12 Katalizör kullanılmadan elde edilen katı ürünün (a) 250 kez (b) 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.13 Katalizör kullanılarak elde edilen katı ürünün 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.14 Katalizör kullanılarak elde edilen katı ürünün FT-IR Spektrumu .....	60
Şekil 4.15 Katalizör kullanılmadan elde edilen katı ürünün FT-IR Spektrumu.....	60

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
<b>Çizelge 2.1</b> Enerji kaynaklarının sınıflandırılması .....	4
<b>Çizelge 2.2</b> Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının tüketimi .....	4
<b>Çizelge 2.3</b> Türkiye'nin yıllık biyokütle üretimi ve enerji değeri .....	13
<b>Çizelge 4.1</b> Biyokütleyle Uygulanan Ön Analiz Sonuçları .....	42
<b>Çizelge 4.2</b> Sıcaklığın piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.....	47
<b>Çizelge 4.3</b> Akış hızının piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.....	48
<b>Çizelge 4.4</b> Isıtma hızının piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi ....	50
<b>Çizelge 4.5</b> Alıkonma süresinin piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.....	51
<b>Çizelge 4.6</b> Katalizör oranının piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.....	52
<b>Çizelge 4.7</b> Katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler .....	53
<b>Çizelge 4.8</b> Katalizör kullanılarak elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler .....	55

## RESİMLER DİZİNİ

**Resim 3.1** Hammadde olarak kullanılan işlenmiş deri atığı..... 34

**Resim 3.2** Piroliz deney düzeneği ..... 38



## 1. GİRİŞ

Medeniyetin temelini oluşturan enerji insan hayatının vazgeçilmez bir parçasıdır. İnsanların günlük hayatta gereksinimlerinin karşılanmasında ve sürdürülebilmesinde enerji gereklidir. Teknolojik gelişmeler ve hızlı nüfus artışı sonucunda enerji tüketiminin yanı sıra enerji kaynaklarına olan ihtiyaç da sürekli artmaktadır. Bu ihtiyacı karşılamak için mevcut enerji kaynaklarının yetersiz olmasının yanında yeryüzünde bulunan fosil kaynaklı yakıtlar gittikçe azalmaktadır (Kaygusuz and Keleş 2009).

Sanayisi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde gelecekteki enerji ihtiyaçlarının karşılanabilmesi için fosil kaynaklar yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı artmıştır. Fosil kaynaklardan enerji üretimi esnasında çevre kirliliği oluşmakta ve bu kirlilik sera etkisi, küresel ısınma, yağışlarda düzensizlik, iklim değişiklikleri ve asit yağmurları gibi tehlikeli olan çevre sorunlarına neden olmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıyla fosil kaynakların kullanımında çevreye verilen olumsuz etkilerinin azaltılması mümkündür. Yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgar, hidrolik, jeotermal, hidrojen, dalga ve biyokütle enerjisi olarak sınıflandırılmaktadır (Kaygusuz 2004).

Enerji ve çevre sorununu çözmek için uygun bir alternatif enerji kaynağı olarak biyokütlenin kullanımı oldukça uygun görülmektedir. Ülkemizde biyokütle enerjisinin % 5'i tarımsal bitki ve atıklarından, sert meyve kabuklarından, % 24'ü evsel katı atıklardan, % 64'ü orman bakımı ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan maddelerden elde edilmektedir (Demirtaş 2010).

Biyokütlelere farklı dönüşüm yöntemleri uygulanarak enerji değeri açısından daha yararlı türlere dönüştürülebilmek, çevre kirliliğini azaltmak ve enerji problemlerine katkı sağlayabilmek için çeşitli araştırmalar yapılmaya devam etmektedir. Biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm prosesleri fiziksel, kimyasal-biyolojik ve termokimyasal süreçler olmak üzere üç ana başlık altında incelenmektedir.

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçlerden bir tanesi de pirolizdir. Ortamda inert, indirgen veya yükseltgen gaz olmaksızın meydana gelen ısıl bozundurma işlemi

olarak bilinmektedir. Piroliz işlemi sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelir. Elde edilen ve yapısında organik bileşikler bulunduran sıvı ürün biyoyağ olarak adlandırılmaktadır (Bridgwater 2003).

Bu süreçte oluşacak ürünün kalitesini, bileşimini ve verimini etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık, sürükleyici gaz akış hızı, katalizör, alıkonma süresi, hammadde türü, ısıtma hızı, parçacık boyutu, reaktörün tipi olmak üzere sıralanabilir.

Bu çalışmada ham deri işleme üretim prosesinin krom tabaklama işlemi sonucunda arta kalan ve bir biyokütle kaynağı olan işlenmiş deri atıklarının (kromlu deri talaşı, wet-blue) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı, ısıtma hızı, alıkonma süresi ve katalizörün etkileri araştırılmıştır. Biyokütle kaynağı Bolu ili Gerede ilçesi Sanayisi'nden temin edilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında işlenmiş deri atıklarının nem, kül, uçucu madde ve yağ miktarı tespit edilmiştir. Sonrasında piroliz için en uygun sıcaklığın belirlenebilmesi için biyokütlenin TGA analizi yapılmıştır. Sabit yataklı reaktörde farklı sıcaklık, ısıtma hızı, akış hızı ve alıkonma sürelerinde gerçekleştirilen hızlı piroliz işlemlerinde en yüksek verimin elde edildiği şartlar belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün verimi ve bileşimi üzerine etkilerini incelemek için katalizör kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağ olarak adlandırılan piroliz sıvısının yapısının incelenmesi için çeşitli spektroskopik ve kromatografik teknikler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre piroliz sonucunda oluşan sıvı ürünün doğrudan yakıt kaynağı olarak ya da yakıt katkı maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır.

## **2. LİTERATÜR BİLGİLERİ**

### **2.1 Enerji**

Enerji; bir cismin veya sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Enerji, insan hayatının vazgeçilmez temel ihtiyaçlarından biridir. Artan nüfusun etkisi ve sanayileşmenin gelişmesiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Bu sebeplerden dolayı enerji kaynakları da tükenmekte ve insanların yeni enerji kaynaklarına yönelik arayışı artmaktadır (Budak *et al.* 2009).

Enerji modern insanın günlük temel ihtiyaçların karşılanabilmesi için gereklidir. Sanayi alanında, binalarda ısınma ihtiyacının karşılanmasında ve ulaşım sektöründe kullanımı oldukça yaygındır. Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artmasına bağlı olarak enerji kaynaklarına olan gereksinim hızla artmaktadır (ETKB 2011).

#### **2.1.1 Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması**

Enerji kaynakları birincil ve ikincil enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayrılırlar. Enerjinin değişime ve dönüşüme uğramış hali birincil enerji olarak adlandırılmaktadır. Ayrıntılı olarak bakıldığında, birincil enerji kaynakları; kömür, linyit, petrol ve petrol ürünleri, doğalgaz, hidrolik enerji, nükleer enerji ve güneş, jeotermal, rüzgar, dalga, gelgit ve biyokütle gibi çeşitli enerji kaynaklarının olduğu görülmektedir. Birincil enerjinin dönüştürülmesi ile sağlanan enerji çeşitlerinin ise “ikincil enerji” olarak adlandırıldığı bilinmektedir. Çizelge 2.1’de enerji kaynaklarının sınıflandırılması genel hatlarıyla belirtilmiştir (Keskin 2006).

**Çizelge 2.1** Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Keskin 2006).

<b>Birincil Enerji Kaynakları</b>		<b>İkincil Enerji Kaynakları</b>	
1.Fosil Kaynaklar	Petrol Doğalgaz Kömür	4.Diğer Enerji Türleri	Elektrik Hidrojen
2.Yenilenebilir Kaynaklar	Rüzgar Hidrolik Güneş Jeotermal Biyokütle Dalga Enerjisi		
3.Nükleer Kaynaklar	Uranyum Toryum		

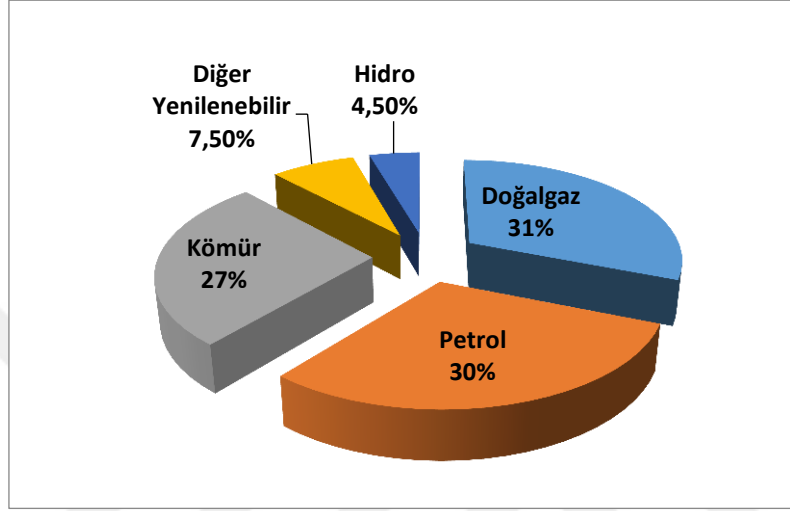
### 2.1.2 Dünyada ve Türkiye'de Birincil Enerji Kaynakları

Doksanlı yıllardan bugüne kadar dünyada birincil enerjiye olan ihtiyaç neticesinde elektrik üretiminde ve enerji sektöründe önemli gelişmeler meydana gelmiştir. Dünyada tükenmekte olan kaynaklar, iklim değişikliği, teknoloji ve sanayi alanında ki gelişmeler ele alındığında alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyaç artmıştır. Bu kaynakların kısa sürede bitme olasılığı göz önünde bulundurularak ihtiyaçların sürekli olarak karşılanabilmesi için bu kaynaklarının yerine alternatif olabilecek yeni kaynakların bulunması bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu zorunlulukla birlikte alternatif enerji kaynaklarının çeşitliliğinin mevcut potansiyelin dışına çıkılacağı düşünülmektedir (IEA 2012).

**Çizelge 2.2** Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının tüketimi (mtep) (IEA 2012).

	1990	2010	2015	2020	2030	2035
Kömür	2231	3474	3945	4082	4180	4218
Petrol	3230	4113	4352	4457	4578	4656
Doğalgaz	1668	2740	2993	3266	3820	4106
Nükleer	526	719	751	898	1073	1138
Hidrolik	184	295	340	388	458	488
Biyokütle	903	1277	1408	1532	1755	1881
Diğer Yenilenebilir	36	112	200	299	554	710
Toplam	8779	12730	13989	14922	16417	17197

Dünyada yaygın olarak kullanılmakta olan enerji kaynaklarının başında gelen, birincil enerji kaynakları kömür, petrol ve doğal gazdır. Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının tüketimini gösteren Çizelge 2.2 'ye bakıldığında birincil enerji tüketimi 1990 yılında 8.779 milyon ton eşdeğer petrol (mtep) iken % 45 artmış ve 2010 yılında ise 12.730 mtep olmuştur (IEA 2012).



Şekil 2.1 2017 yılı Dünya Birincil Enerji Kaynakları Tüketim Oranları (TP 2017).

Türkiye gelişen ekonomisi ile dünyanın önemli enerji tüketicileri arasında bulunmaktadır. Türkiye'nin 2017 yılında birincil enerji arzında ilk sırada Şekil 2.1'de görüldüğü üzere % 31 ile doğal gaz yer almaktadır. İkinci sırayı % 30 ile petrol, üçüncü sırayı ise % 27 ile kömür takip etmektedir. Türkiye'deki sektörlere göre birincil enerji arzının dağılımı incelendiğinde; sanayide % 25'i, konut ve hizmet sektöründe % 25'i, elektrik üretim sektöründe % 23'ü ve ulaştırma sektöründe % 19'u kullanılmaktadır (TP 2017).

### 2.1.3 Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Soyut bir kavram olan enerji günlük hayatın sürdürülebilmesi, yaşamın devamlılığı için vazgeçilmez bir kaynaktır. Enerji; kinetik, potansiyel, ısı, nükleer enerji, güneş enerjisi vb. türlerde olabilir ve bu türler birinden diğerine dönüşebilmektedir (Ertaş 2011).

Tarih boyunca medeniyetlerin değişimi, geliştirdikleri ve kullandıkları enerji kaynaklarına bağlı olmuştur. Enerji, insanlığın başlaması ile birlikte ortaya çıkan olan bir kavramdır. İnsanoğlu ilk başlarda iş yapabilmek için kendi gücünden faydalanırken doğadan daha fazla yararlanmak, daha çok iş yapabilmek için hayvanların gücünden yararlanmaya başlamıştır. Sonrasında, sürekli artan enerji ihtiyaı sonucunda birçok enerji kaynağının bulunduğu günümüze kadar gelen bir süreç gerçekleşmiştir (Keleş *et al.* 2009).

Sanayi devriminin etkisiyle artan makineleşme, nüfus artışı ve gelişen kentleşme ile enerji ihtiyaı her geçen gün artmıştır. Bu gelişmeler yaşanırken evre sorunları da beraberinde ortaya çıkmaya başlamıştır. Enerji ihtiyaının büyük bir kısmı fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Fosil yakıt kullanımının sebep olduğu evre sorunlarının en önemlileri; küresel ısınma, asit yağmurları ve radyasyondur. İlk başlarda bu sorunların insan sağlığını olumsuz yönde bu kadar çok etkileyebileceği düşünülmediği için ve enerjiyi kontrol edenin dünyayı kontrol ettiğinin anlaşılması üzerine enerji kaynaklarının kontrol altına alınabilmesi için, enerji uğruna savaşlar yapılmaya başlanmış, sorunlar görmezden gelinmiş, kısacası enerji uğruna her Őey göze alınmıştır. Bu durum fosil yakıt kullanımının çevreye verdiği zararların bile uzunca bir zaman görmezden gelinmesine neden olmuştur (Akova 2008).

Yenilenebilir enerji kaynakları, yeryüzünde herhangi bir üretim sürecine ihtiyaç duymadan elde edilebilen, fosil kaynaklı olmayan, çevreye zararı geleneksel enerji kaynaklarından çok daha düşük olan, bir döngüyle sürekli yenilenen ve kullanılmaya hazır olarak doğada bulunan enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadır (Ataman 2007).

Evrende var olan ve doğal olaylar sonucunda elde edilebilen bu enerjiler; hidroelektrik enerjisi, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, biyokütle enerjisi, dalga ve gel-git enerjisidir. Bu enerji kaynakları kullanıldığa tükenmez, kullanıldıktan kısa bir süre içerisinde kendilerini yenileyebilmektedirler.

### **2.1.3.1 Hidrolik Enerjisi**

Hidrolik enerji, suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesiyle elde edilen bir enerji türüdür. Suyun üst seviyelerden alt seviyelere inmesi sonucu açığa çıkan enerji, türbinlerin dönme hareketini sağlamakta ve jeneratörlerde elektrik enerjisi elde edilmektedir (Akpınar *et al.* 2009).

Su döngüsü ile yeryüzündeki su sürekli yer değiştirmektedir. Bu yer değişimi sayesinde mevcut su kaynakları sürekli beslenmektedir. Su döngüsü devam ettiği sürece hidroelektrik enerji yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde bulunmaya devam edecektir. Hidroelektrik enerji yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütleden sonra kullanımı en yaygın olan kaynaktır (Türkiye Çevre Vakfı 2006).

### **2.1.3.2 Rüzgar Enerjisi**

Rüzgar çevresel zarara neden olmayan ve büyük ölçüde elektriğin üretilebildiği yenilenebilir enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Dünya üzerinde bir milyondan fazla rüzgâr türbini bulunmaktadır. Ülkemizde bulunmakta olan rüzgâr enerji santrallerinin kurulu gücü günden güne artmakta olup, 1998 yılında kurulu gücümüz 8.7 MW olarak bilinmektedir. 2014 yılının Temmuz ayına baktığımız zaman kurulu gücümüzün 3.424,48 MW'a kadar yükseldiği görülmektedir (Şenel and Koç 2015).

### **2.1.3.3 Güneş Enerjisi**

Dünyadan 150 milyon km uzaklıkta sıcak gazlardan oluşmuş kütleyle güneş denilmektedir. Dünyadaki tüm yaşamsal faaliyetlerin devamlılığı için güneşe ihtiyaç vardır. Güneşin çekirdeğinde yer alan ve hidrojen gazını helyuma dönüştüren füzyon tepkimesi sonucu ortaya çıkan çok güçlü olan enerji türü güneş enerjisidir. Meydana gelen bu enerji ışıma yoluyla uzaya yayılmaktadır ve çok az bir kısmı dünyaya gelerek, yaşamın meydana gelmesine katkı sağlamaktadır. Güneş, dünyadaki bulunan tüm enerji kaynaklarının dolaylı ya da dolaysız yollardan temelini oluşturmaktadır (Türkiye Çevre Vakfı 2006).

#### **2.1.3.4 Jeotermal Enerji**

Yunanca geo (yeryüzü) ve therme (ısı) kelimelerinin bir araya gelmesiyle türetilmiş olan jeotermal kelimesi yer ısısı ya da yeryüzü ısısı anlamına gelmektedir (Ataman 2007). Yerkabuğunun içinde farklı derinliklerde bulunan, içeriğinde erimiş mineral tuzlar ve gazlar içeren buhar ve sudan oluşmuş hidrotermal kütle jeotermal enerji olarak adlandırılmaktadır (Külekçi 2009). Jeotermal kapasitesi oldukça yüksek olan Türkiye jeotermal enerjiyi doğrudan kullanan 41 ülke arasından 7. sırada yer almaktadır (Drahor *et al.* 2001).

#### **2.1.3.5 Hidrojen Enerjisi**

Doğada bulunan hidrojen elementi renksiz, kokusuz, havadan daha hafif ve zehirsiz bir gazdır (Turan 2006). Fosil yakıt rezervlerinin günden güne tükenmekte oluşu ve gelecek yıllarda üretiminin giderek azalacak olması, yeni enerji kaynaklarının kullanımını ön plana çıkartmaktadır. Fosil yakıtların oluşturduğu çevre sorunlarını ortadan kaldıracak, karbondioksit emisyonunu azaltıp en aza düşürecek, sera etkisinin neden olduğu iklim değişikliği tehlikesini yok edebilecek en temiz yakıt kaynağı hidrojendir.

#### **2.1.3.6 Dalga Enerjisi**

Yenilenebilir enerji çeşitlerinden olan bir diğer enerji türü dalga enerjisidir. Dalgalar uzunlukları, yükseklikleri ve periyotları ile karakterize edilmektedir. Daha geniş dalgalar küçük dalgalara göre daha fazla enerji taşımaktadır. Tam anlamıyla ticari bir kullanım seviyesine ulaşamamış bu enerji birkaç ülke olmak üzere özellikle İngiltere’de büyük bir potansiyele sahiptir (Boyle 1996).

#### **2.1.3.7 Gel-Git Enerjisi**

Ortaçağdan itibaren kullanılmakta olan bir enerji çeşidi olan gel-git enerjisi; büyük ölçüde ayın ve ona oranla daha az ölçüde güneşin denizlerin üzerine uygulamakta oldukları yerçekimi etkilerinden kaynaklanmaktadır.

Bu çekim kuvvetlerinden dolayı suların yükselmesine ve alçalmasına bağlı olarak kullanılabilen yenilenebilir bir enerji türüdür (Boyle 1996).

### **2.1.3.8 Biyokütle Enerjisi**

Yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolamasından oluşan organik madde kaynaklarını içeren biyolojik kütle biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır (Şimşek 2006).

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynaklarının içinde büyük bir öneme sahip olan bir enerji çeşididir. Biyokütlenin kaynakları bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, enerji bitkileri, su bitkileri ve algler, kentsel ve endüstriyel atıklar olmak üzere kendi aralarında sınıflandırılmaktadırlar. Biyokütle, biyokütle enerjisi ve kaynakları hakkında geniş bilgi bir sonraki bölümde verilmeye devam edecektir.

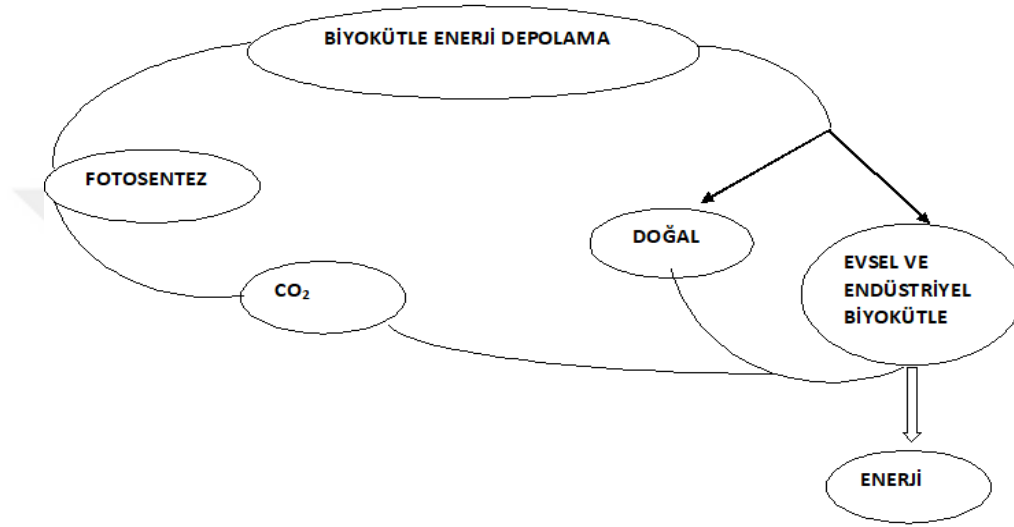
## **2.2 Biyokütle Tanımı**

Biyokütle, meydana gelme sürecinde havada bulunan CO<sub>2</sub> 'i tüketiyor olmasının yanında enerji üretimi sırasında atmosfere CO<sub>2</sub> salınımı gerçekleşmediği için, doğal dengeyi koruyan sıradışı bir yakıttır.

Çeşitli atık biyokütlelerin enerji kaynağı olarak kullanılması, atık maddelerin yok edilmesini sağlayarak, meydana gelebilecek çevresel sorunları büyük oranda engellemektedir. Günümüzde biyokütle üretim ve çevirim teknolojilerinin iyi bilinmesi, büyük ve küçük ölçeklerde enerji verimleri için uygun olması da sağladığı belli avantajlar arasındadır (Demirbaş 2001).

Birincil enerji kaynaklarından olan kömürün ve ham petrolün yanmasıyla atmosfere CO<sub>2</sub> gazı salınımı gerçekleşmektedir. Bu salınımın oluşturduğu etkilerden biri olan sera etkisi nedeniyle küresel ısınma meydana gelmektedir. Sera gazları atmosfer sıcaklıklarında istenmeyen ani artışlara neden olmaktadır. Tahmin edilen verilere göre her yıl atmosfere yaklaşık 20 milyon ton CO<sub>2</sub> gazı salınmaktadır (Bridgwater 2006).

Şekil 2.2 'de biyokütlenin yanması ile açığa çıkan CO<sub>2</sub> ve daha sonra bu CO<sub>2</sub> 'in ise doğal döngüye katılıp fotosentezle tekrar biyokütleye dönüşmesi olayı şematik olarak gösterilmiştir. Biyokütlenin alternatif bir enerji kaynağı olarak tercih edilebilir olmasında yenilenebilmesi, geliştirilebilmesi, fosil yakıtlar gibi çevreye zarar vermemesi ve çevre dostu olması önemli ölçüde rol oynamaktadır.



Şekil 2.2 Biyokütle çevirimi.

## 2.2.1 Biyokütlenin Kaynakları

Biyokütlenin kaynaklarını, bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, enerji bitkileri, su bitkileri ve algler, kentsel ve endüstriyel atıklar olmak üzere 5 ana başlık altında incelenmektedir.

### 2.2.1.1 Bitkisel Atıklar

Bitkilerin işlenmesi sonucunda oluşan atık kısımlar biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir. Doğrudan yakılabilen kuru bitki atıkları, ıslak bitki atıkları ve tahıl çöpleri olarak sınıflandırılabilir. Doğrudan yakılabilen bitki atıklarına buğday ve arpayla birlikte kuru gövde atıkları, çavdar, yulaf çöpü, mısır sapı ve üzüm posasından kalan kuru küspeler, kolza ve hayvan yemi olarak yetiştirilen kuru fasulye ve bezelye örnek verilebilir.

Şeker pancarı ve patates ıslak bitki atığı kalıntısına verilebilecek en önemli iki örnektir. Şeker pancarı endüstriyel açıdan önemi olan, birçok alanlarda kullanılabilen, enerji üretiminde yararlanılabilecek bir bitkidir. Patatesten geriye kalan atıklar ise bitkinin üzerinde bulunan yeşil kısımlarıdır. Şimdilik bu atıklar enerji üretme amaçlı olarak kullanılmamaktadır.

Tahıl çöplerinin miktarı mevsimden mevsime, Ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Tahıl çöplerine şeker pancarı yaprakları, bezelye ve fasulyeden çıkan kökler ve kabuklar, brüksel lahanası atıkları örnek olarak verilebilirler.

### **2.2.1.2 Hayvansal Atıklar**

Hayvan barınaklarına serilmekte olan saman, tahta talaşı vs. gibi maddelerin hayvansal atıklarla karıştırılıp kurutulmasıyla elde edilen tezeğin genellikle köylerde yakıt olarak kullanımının yaygın olması hayvansal atıkların sahip olduğu ısı değeri ön plana çıkarmaktadır.

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan hayvansal atıkların su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları gibi istenmeyen özellikleri vardır. Hayvan atıkları iki şekilde değerlendirilmektedir. Bunlardan birincisi güneşte kurutulduktan sonra doğrudan yakma yöntemi, ikincisi ise anaerobik sindirimle biyogaz üretimidir.

Hayvansal atıklardan enerji eldesinde kullanılabilen en uygun yöntem biyogaz üretimi yöntemidir. Biyogaz, kütlelerin fermantasyonu sonucunda elde edilmektedir ve üretim sonrasında geriye kalan katı ve sıvı organik atıklar besin değeri oldukça yüksek birer gübredir. Enerji değeri oldukça yüksek olan biyogazın ısı değeri yapısında bulunan metan oranına bağlı olarak değişmektedir.

### **2.2.1.3 Enerji Bitkileri**

Enerji üretmek amacıyla yetiştirilmiş bitkiler, enerji bitkileri olarak adlandırılmaktadır. Mısır, buğday, arpa, okaliptüs, kavak, şeker kamışı, pancar, soya fasulyesi, pamuk ve ayçiçeği enerji bitkilerine örnek olarak verilebilir (Demirbaş 2001).

Enerji bitkilerinin yetiştirilmesi, yenilenebilir olmaları, besin ihtiyaçlarını karşılamak için ekilen ürünlere göre daha az ilaçlama gübre gerektirmeleri, kükürt ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymamaları nedenleriyle çevre açısından önem teşkil etmektedir. Bu özellikleri nedeniyle enerji bitkileri, diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda bile üretilmekte ve alternatif birer biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır (Ültanır 1996).

#### **2.2.1.4 Su Bitkileri ve Algler**

Suda yetişen bitkiler biyokütle kaynağı olarak kullanılabilen diğer bir türdür. Suda yetişen bitkilerin büyüme hızları ve üretkenlik seviyeleri diğer bitkilere göre daha yüksek olduğundan, enerji kaynağı olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Mahlia *et al.* 2001). Tek ve çok hücreli su yosunlarını su bitkilerine örnek olarak verebiliriz.

Tuzlu sudan tatlı suya, çöllerden, kaynar yer altı kaynaklarından kar ve buz altına kadar hemen hemen her ortamda bulunabilen, fotosentez yapabilen organizmalar alg olarak tanımlanmaktadır. Algler, fotosentez yaptıkları için atmosferdeki oksijenin büyük bir kısmının üretimine katkı sağlamaktadırlar. Alglerin dışında mikroalglerde üzerinde birçok çalışmanın yapılmakta olduğu yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir (Sawayama *et al.* 1999).

#### **2.2.1.5 Şehirselle ve Endüstriyel Atıklar**

Şehirselle atıklar, evsel ve ticari kullanım sonucu oluşan bitki türevli organik maddeler içeren kanalizasyon ve çöp atıklarından oluşmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi yönünde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Atıkların yok edilmesinde ve atıklardan enerji elde edilmesinde kullanılan iki çeşit şehirselle atık vardır. Birincisi çöpler gibi şehirselle katı atıklar ikincisi ise kanalizasyon suyu, çamur gibi sıvı kanalizasyon atığı ve biyokatılardır (Yaman *et al.* 2000).

Endüstriyel işletmelerin paketleme, ürün işleme, pazarlama, taşıma, dağıtma gibi işlemlerinin sonucundan meydana gelen atıklar endüstriyel atıklar olarak adlandırılmaktadır. Endüstriyel atıklar sektörlere göre farklılıklar göstermektedir.

Bu tür atıkların yeniden değerlendirilmesi yalnızca ek enerji kaynakları olarak kullanılabilmesi için değil çevresel kirliliğinin büyük ölçüde giderilmesi içinde önem taşımaktadır.

### 2.3 Türkiye’de ve Dünya’da Biyokütle Enerjisi

Petrol, doğalgaz, kömür gibi enerji kaynaklarının çevre kirliliğine neden olması ve günden güne tükeniyor olmasından dolayı alternatif enerji kaynakları arayışına girilmiştir. Enerji ve çevre sorununu çözmek için uygun bir alternatif enerji kaynağı olarak biyokütlenin kullanımı oldukça uygun görülmektedir.

Ülkemizde biyokütle enerjisinin % 5’i tarımsal bitki ve atıkları, sert meyve kabuklarından, % 24’ü evsel katı atıklardan, % 64’ü orman bakımı ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan maddelerden elde edilmektedir (Demirtaş 2010). Çizelge 2.3 'e bakıldığında Türkiye 'nin yıllık biyokütle üretimi ve enerji değerleri görülmektedir.

**Çizelge 2.3** Türkiye'nin yıllık biyokütle üretimi ve enerji değeri (Demirtaş 2010).

<b>Biyokütle</b>	<b>Yıllık Potansiyel (Mton)</b>	<b>Enerji Değeri (Mton Eşdeğer Petrol)</b>
Yıllık Bitkiler	55	14.9
Çok Yıllık Bitkiler	16	4.1
Orman Atıkları	18	5.4
Tarım - Sanayi Atıkları	10	3.0
Orman Endüstri Atıkları	6	1.8
Hayvan Atıkları	7	1.5
Diğer	5	1.3
<b>Toplam</b>	<b>117</b>	<b>32.0</b>

## **2.4 Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri**

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretebilmek için çeşitli dönüşüm prosesleri kullanılmaktadır. Bu yakıtların elde edilmesinde yeni üretim yöntemleri geliştirilmekte ve yıllar içinde verimlilikleri arttırılmaktadır. Biyogaz, biyodizel ,biyo-etanol gibi yakıtların dışında yine biyokütleden elde edilebilen gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha bir çok yakıt çeşidi saymak mümkündür (Türe 2001).

Biyokütleyi enerji değeri açısından daha yararlı türlere dönüştürülebilmek, çevre kirliliğini azaltmak ve enerji problemlerinin çözümüne katkı sağlayabilmek için biyokütleyle uygulanan dönüşüm yöntemleri üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaya devam etmektedir. Biyokütleyle uygulanabilecek dönüşüm prosesleri, fiziksel, kimyasal-biyolojik ve termokimyasal süreçler olmak üzere üç ana başlık altında incelenmektedir.

### **2.4.1 Fiziksel Süreçler**

Biyokütlenin işlenmesinde gerekli temel fiziksel süreçler kırma ve öğütme gibi boyut küçültme, kurutma, pelletleme ve briketleme şeklinde olup, biyokütleyle yapılan ön hazırlık işlemleri olarak adlandırılmaktadır. Biyokütleyle uygulanan fiziksel süreçler yakıt kalitesini arttırmaktadır (Ölçüm 2006).

Kurutma işlemi, biyokütlenin sahip olduğu nem oranı ile doğrudan ilişkilidir. Nem miktarında meydana gelen azalma biyokütlenin sahip olduğu enerji miktarında artışa sebep olmaktadır. Biyokütlenin depolanması sırasında ıslak olması, biyokütlenin içeriğinde bulunan sabit karbon oranında azalmaya ve mikroorganizmaların oluşumuna neden olabileceği için kurutma işlemini zorunlu ve önemli hale getirmektedir (Turan 2009).

Pelletleme ve briketleme işleminin en önemli özellikleri; depolama hacminin azalması, atıkların enerji değerini yükselterek termokimyasal dönüşümlerde kullanımı için işleme ve taşımının kolaylaşması, enerji yoğunluğu/hacim oranının artması şeklinde sıralanabilir (Saraçoğlu 2008).

Parçacık boyutunun küçültülmesi işlemi ise biyokütlenin, doğrudan yakıt olarak kullanımı depolama ve yükleme gibi diğer dönüşüm süreçleri ve biyokütlenin kullanımını kolaylaştırması açısından oldukça önemlidir.

#### **2.4.2 Kimyasal - Biyolojik Süreçler**

Temel olarak heksozların, pentozların ve ligninin asitle hidroliz edilmesi kimyasal dönüşüm süreçleri olarak adlandırılmaktadır. Biyokütlenin kimyasal süreçlerle dönüşümü üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Biyokütlenin enzimlerle gerçekleşen hidroliz reaksiyonları, asitlerle gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarına göre oldukça yavaştır. Hidroliz işleminde kullanılan asitler iki kısımda incelenmektedir. Bunlardan birincisi seyreltik asit ortamında gerçekleşen hidroliz, ikincisi ise sülfürik asit kullanılarak gerçekleşen hidroliz işlemidir.

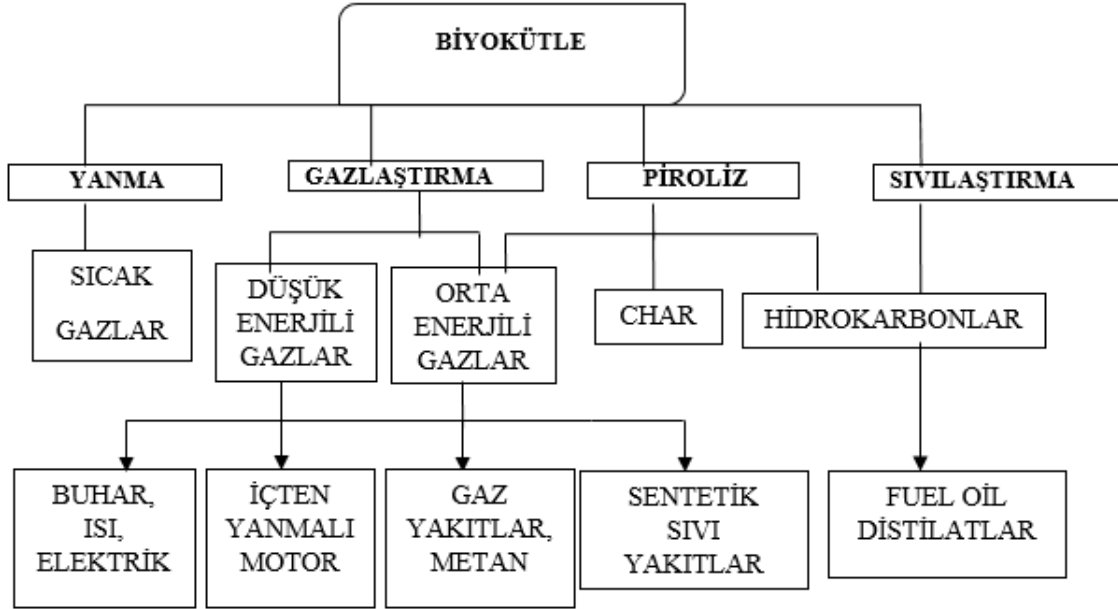
Biyolojik süreçler; oksijensiz çürüme ve fermantasyon olmak üzere 2 ana başlık altında incelenmektedir. Biyolojik süreçte hemiselülozun parçalanması işlemi gerçekleşir fakat lignin parçalanmaz. Parçalanamayan lignin ise termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile geri kazanılmaktadır (Ben-Iwo *et al.* 2016).

#### **2.4.3 Termokimyasal Süreçler**

Yapısında karbon bulunduran biyokütle kaynaklarına ısı işlemler uygulanması sonucunda biyokütle yükseltgenerek sıvı, katı ve gaz ürünler meydana gelir. Bu ısı işlemler genel olarak termokimyasal süreçler olarak adlandırılır.

Termokimyasal süreçlerin sonucunda kararlı, kolay depolanabilen ve taşınabilir özelliklere sahip yakıtlara ulaşmak hedeflenmektedir. Bu süreçte oluşacak ürünün kalitesini, bileşimini ve verimini etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. Bunlar sıcaklık, sürükleyici gaz akış hızı, katalizör, bekleme süresi, hammadde türü, ısıtma hızı, partikül boyutu, reaktörün tipi olmak üzere sıralanabilir (Bridgwater 1994).

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi termokimyasal süreçler kendi aralarında 4 alt başlık altında incelenebilmektedir. Bunlar yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz işlemleridir.



Şekil 2.3 Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemleri ve sonucunda oluşan ürünler (McKendry 2002).

#### 2.4.3.1 Yanma

Yanma, biyokütle içinde bulunan yanabilir maddelerin hızlı bir şekilde oksijen ile kimyasal tepkimesi olarak açıklanabilir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi işleminde kullanılan en eski yöntemlerden birisidir. Her türlü biyokütle kaynağına yakma işlemini uygulamak mümkündür. Yanma işleminde biyokütle enerjisininin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi söz konusudur. Bu dönüşüm verimleri % 20-40 arasında değişebilmektedir (Akgül 2003).

Gerçekleşen yakma işlemlerinin ısıl verimi biyokütlenin içeriğinde bulunan nem miktarına bağlıdır. Kullanılacak biyokütlenin nem içeriğinin genellikle % 50'yi geçmemesi istenir. Eğer kullanılan biyokütlenin nem içeriği % 50'den fazla ise yanma işleminin verimi % 20-22 arasında olacaktır ve biyokütleden elde edilen ısıl değer azalacaktır (Goyal *et al.* 2008).

### **2.4.3.2 Gazlaştırma**

Gazlaştırma işlemi biyokütleyi gaz ürüne dönüştürmek için yüksek sıcaklarda yapılan piroliz benzeri bir işlemidir. Pirolizden ayrılmasında en önemli etken işlemin gerçekleşmesi sırasında sisteme oksijen verilmesidir. Gazlaştırma işlemi sonucunda biyokütleyi yanabilir bir gaz karışımına dönüştürmek hedeflenmektedir. Gazlaştırma işleminde önemli olan biyokütlenin içerdiği nem oranıdır. Nem oranının % 30'u geçmemesi istenilmektedir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmektedir (Olgun *et al.* 1999).

### **2.4.3.3 Sıvılaştırma**

Sıvılaştırma, yüksek ve düşük sıcaklık altında, katalizör kullanılarak gerçekleşen termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biridir (Akgül 2003). Yüksek basınç kullanımı sıvılaştırma işleminin maliyetinin artmasına, biyokütlenin besleme işleminin zorlaşmasına, katı-sıvı ürününün birbirinden ayrılmasında sorunlar oluşacağı için pek tercih edilen bir yöntem değildir (Meier and Rupp 1991).

### **2.4.3.4 Piroliz**

Piroliz (pyrolysis) kelimesi yunanca kökenli bir kelime olup “pyr” ve “olysis” sözcüklerinin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Ortamda inert, indirgen veya yükseltgen gaz olmaksızın meydana gelen ısı bozundurma işlemi olarak bilinmektedir.

Oksijensiz ortamda, yüksek sıcaklıklarda biyokütleyle uygulanan termal bozundurma işlemine piroliz adı verilmektedir. Piroliz işlemi sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelir. Elde edilen yapıda organik bileşikler bulunduran sıvı ürün biyoyağ olarak adlandırılmaktadır (Bridgwater 2003). Piroliz yöntemi kullanılarak biyokütleden fuel-oil, motorin vb. yakıtların alternatifi olarak kullanılabilen sıvı yakıtlar elde edilmektedir.

Böylece çeşitli atıklar alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmekte ve piroliz işlemi ile elde edilen sıvı ürünün ham petrole eşdeğer bir yakıt olması, diğer dönüşüm yöntemleri ile kıyaslandığı zaman üstünlük sağlamaktadır (Angın and Şensöz 2006).

Piroliz sonucunda oluşan ürünlerin her birinin verimi, reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık, ısıtma hızı, alıkonma süresi ve ortamdaki sürükleyici gazın akış hızı gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Uzun bekleme sürelerinde ve düşük sıcaklıklarda odun kömürü üretimi meydana gelirken; yüksek sıcaklık ve uzun bekleme sürelerinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşüm verimi artar. Orta sıcaklık ve kısa bekleme sürelerinde ise maksimum sıvı ürün verimi gerçekleşir (Bridgwater 2003).

## **2.5 Piroliz Yöntemleri**

Biyokütlenin pirolizi sıcaklık olarak 350-550 °C'de başlar ve 700-800 °C'ye kadar sürer (Goyal *et al.* 2008). Piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri işlemlerin gerçekleştiği proseslerin şartlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Piroliz proseslerini kullanılan şartlara bağlı olarak geleneksel (yavaş), hızlı ve flash (ani) piroliz olmak üzere 3 gruba ayrılabiliriz.

### **2.5.1 Geleneksel (Yavaş) Piroliz**

Geleneksel (yavaş) piroliz, uzun sürede gerçekleşen ve biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile uygulanan piroliz yöntemi olarak bilinmektedir. Geleneksel (yavaş) piroliz, 600 °C'den daha düşük sıcaklıklarda, uzun bekleme sürelerinde, yüksek verimde katı ürün elde etmek için uygulanmaktadır (Encinar *et al.* 2000).

Genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmek olan geleneksel (yavaş) piroliz uygulanan en eski yöntemlerdendir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık 500°C'ye kadar ısıtılmaktadır ve alıkonma süresi 5 - 30 dakika arasında değişmektedir. Geleneksel pirolizde ısıtma hızı, hızlı pirolize oranla daha yavaştır. Biyokütle yavaş olarak ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur (Yaman 2004, Mohan *et al.* 2006, Bridgwater 2006).

### 2.5.2 Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa bekleme süreleri ile yüksek verimli sıvı ürün elde etmek için günümüzde fazlaca tercih edilen bir yöntemdir (Bridgwater *et al.* 2002).

Biyokütle, havasız ortamda aniden ısıtılır, buhar çıkar ve yoğunlaşarak koyu kahverenge sahip bir sıvıya dönüşür (Pindora *et al.* 1999, Murvvanashyaka *et al.* 2001).Piroliz işlemi sonucunda oluşan bu sıvı ürüne piroliz sıvısı, pirolitik yağ, biyo-yag, biyo-petrol ve biyo-yakıt gibi çeşitli isimler verilebilmektedir (Klass 1998).

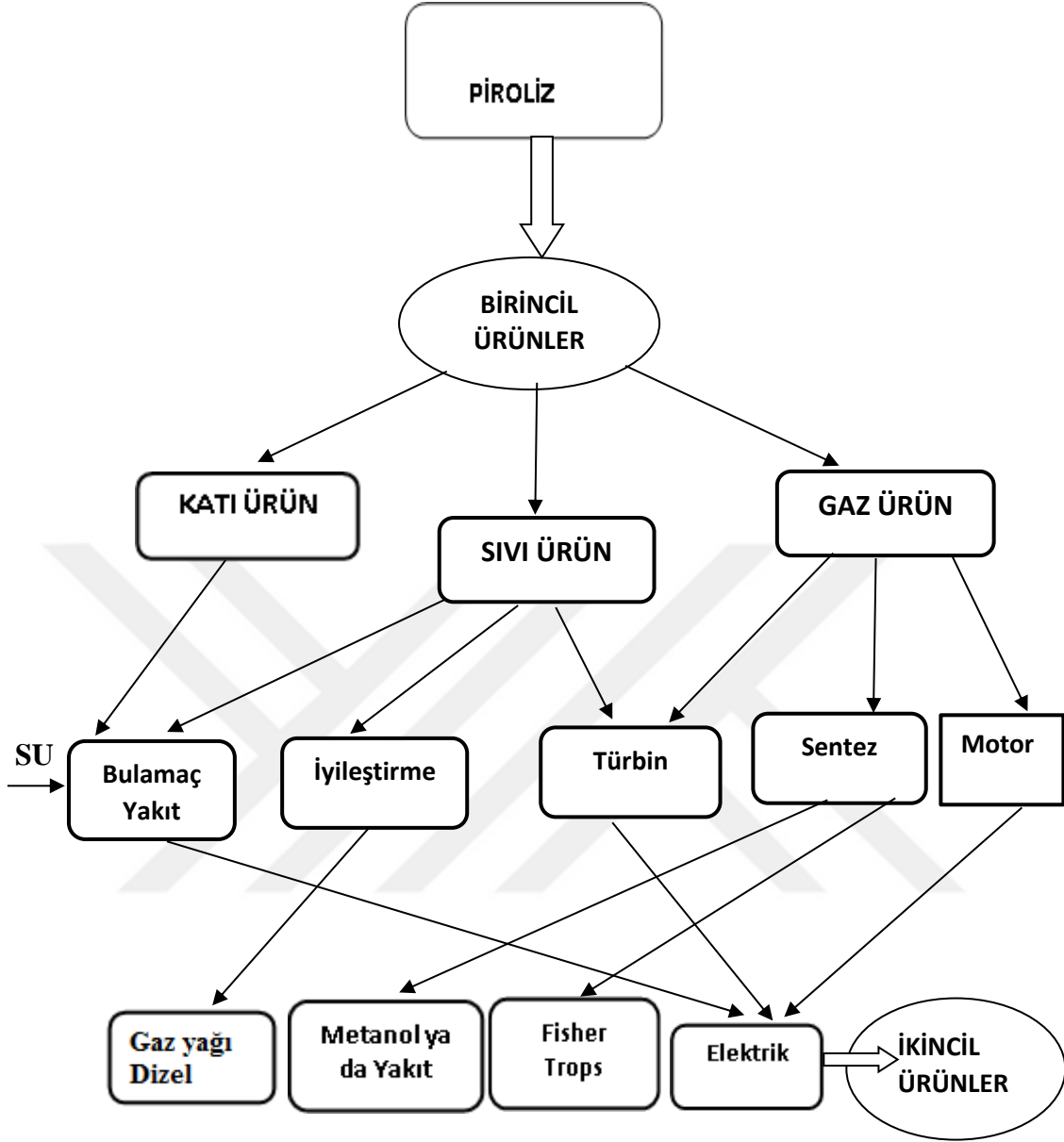
Biyokütleye uygulanan hızlı ısıtma işlemi, biyokütlenin yapısında bulunan polimerik bileşenlerin bağlarının kırılmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte oksijenlenmiş monomer ve polimerlerden oluşan, ağırlıkça % 60-70 oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır (Ganesh and Banerjee 2001).

### 2.5.3 Flash (Ani) Piroliz

Flash (ani) piroliz, genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde gerçekleşmektedir. Bu işlemin gerçekleşmesi için gerekli olan süre sadece birkaç saniye ya da daha az bir zamandır. Oluşan sıvı ürün katran, biyoyakıt veya biyohamyakıt olarak adlandırılabilir ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilirler (Bridgwater 1994).

## 2.6 Piroliz İşlemi Sonucunda Elde Edilen Ürünler

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Birincil ürünlerin doğrudan kullanılabilirken, birincil ürünlere kimyasal işlemler uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek kullanılabilirliğinin olması da mümkündür.



Şekil 2.4 Piroliz Sonucu Elde Edilen Ürünler (Bridgwater and Cottom 1992).

### 2.6.1 Katı Ürün

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen, fazlaca karbon ihtiva eden, yapısal olarak kararlı, uçucu olmayan katı artık char (biochar) olarak adlandırılmaktadır (Balcı *et al.* 1993). Biyokütlenin türüne ve yapısına bağlı olarak ısıl değeri 22-28 MJ/kg, oluşan kül içeriği % 2-20 arasında değişmektedir. Katı ürünün verimi flash piroliz veya hızlı piroliz yöntemlerinde, yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştiği zaman oldukça düşüktür (Bridgwater and Bridge 1991).

## 2.6.2 Sıvı Ürün - Biyoyağ

Biyokütleyle uygulanan piroliz işlemi sonucunda oluşan yüksek oranda su ihtiva eden, kompleks yapıya ve koyu kahverengi renge sahip piroliz sıvısına sıvı ürün, biyoyağ, pirolitik katran, ham biyoyakıt, odun distilatı gibi çeşitli isimler verilmektedir. Oluşan bu ürünün su içeriğinin yüksek olması, yapısının yüksek sıcaklıktan etkilenip bozunması, viskozitesinin yüksek olması ve düşük pH oranına sahip olması dezavantajları olarak bilinmektedir (Zheng *et al.* 2006).

## 2.6.3 Gaz Ürün

Biyokütleyle uygulanan piroliz işlemi sonucunda oluşan gaz ürün içeriğinde doymuş ve doymamış hidrokarbon bileşiklerinin buharları ile birlikte CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> bileşiklerini bulundurmaktadır. Orta derecede ısıl değere sahip değerli bir yakıt olan gaz ürün, benzin ve metanol gibi daha yüksek ısıl değerli ürünlere dönüşebilmektedir (Bridgwater 1990).

## 2.7 Piroliz Ürün Verimini Etkileyen Parametreler

Pirolizin gerçekleştiği sıcaklığın, ısıtma hızının, alıkonma süresinin, ortamda kullanılan sürükleyici gazın akış hızının, piroliz ortamının, parçacık boyutunun ve katalizörün etkilerinin piroliz sonucunda oluşan ürünlerin verimlerini doğrudan etkileyen başlıca parametreler arasında olduğu bilinmektedir. Bu parametreler bir sonraki kısımda alt başlıklar halinde incelenmiştir.

### 2.7.1 Sıcaklığın Etkisi

Piroliz işlemi sonucunda meydana gelecek ürünlerin verimlerini etkileyen en önemli faktörlerden biri pirolizin gerçekleştiği sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıklarda çalışıldığı zaman oluşan sıvı ve katı ürünlerin verimlerinde düşüş gözlenirken, yüksek çalışma sıcaklığında gaz fazda bulunan katranın ve hidrokarbonların parçalanması ile hidrojen oranı ve meydana gelen gaz ürün miktarında artış gözlenmektedir (Zanzi *et al.* 1996).

### **2.7.2 Isıtma Hızının Etkisi**

Piroliz işlemi sonucunda oluşan katı ürünün verimiyle doğrudan ilişkili bir parametredir. Düşük ısıtma hızlarında sıvı ürün için en iyi ürün verimleri sağlanırken, yüksek ısıtma hızları söz konusu olduğunda orta ve kısa alıkonma sürelerinde çalışıldığı zaman gaz ürün için en iyi verim sağlanmaktadır (Bridgwater *et al.* 2002).

### **2.7.3 Alıkonma Süresinin Etkisi**

Piroliz işleminde alıkonma süresinin uzun tutulması sırasında uçucuların parçalanma reaksiyonları gerçekleştiği için uçucu ürünlerin bozunması ve meydana gelen karbon atığının tekrar gazlaşması gözlemlenmektedir. Bunun sonucunda ise gaz ürün veriminde artış meydana gelmektedir (Chen *et al.* 2003).

### **2.7.4 Sürükleyici Gazın Akış Hızının Etkisi**

Piroliz işleminde sıvı ürün verimi için önemli olan bir diğer parametre sürükleyici gazın akış hızıdır. N<sub>2</sub>, He ve Ar gazları sürükleyici gaz olarak kullanılmaktadır. Çoğunlukla piroliz işlemlerinde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır. Ortamda sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması ile ikincil reaksiyonların meydana gelmesi engellenmiş olmakta ve piroliz buharları ortamdan hızlıca ayrılmaktadır. Bunun sonucunda ise sıvı ürün veriminde artış gözlenmektedir (Pütün *et al.* 2005).

### **2.7.5 Pirolizin Gerçekleştiği Ortamın Etkisi**

Piroliz işleminin meydana geldiği ortamları normal, sürükleyici gaz, su buharı ve hidrojen (hidropiroliz) şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Sürükleyici gazın bulunduğu ortamda, durgun piroliz ortamına göre daha fazla sıvı ürün veriminin elde edildiği bilinmektedir. Çünkü piroliz sisteminde kullanılan sürükleyici gaz birincil reaksiyonlar sonrasında oluşan piroliz buharlarını hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil reaksiyonların oluşmasını engellemektedir (Sunol and Sunol 1994).

### **2.7.6 Parçacık Boyutunun Etkisi**

Piroliz işlemlerinde kullanılan biyokütlenin parçacık boyutunun 2 mm'den küçük olması oluşacak sıvı ürün verimini olumlu yönde etkilemektedir. Parçacık boyutu büyük olan biyokütlelerden elde edilen katı ürünün verimi yüksek iken, küçük parçacık boyutunda kullanılan biyokütlelerden meydana gelen piroliz işlemi sonucunda ise elde edilen sıvı ürünün verimi maksimumdur (Uzun *et al.* 2006).

### **2.7.7 Katalizörün Etkisi**

Piroliz işleminde elde edilen ürünler, katalizör kullanımı ile daha yararlı ikincil ürünlere dönüşebilmektedir. Katalizör kullanımı sonucunda sıvı ürün veriminde artış meydana gelmektedir. Bu işlem için doğal katalizörlerin tercih edilmesi sonucunda yüksek verimler elde edilmiştir (Bridgwater 1996).

## **2.8 Tercih Edilen Biyokütle Kaynağı: İşlenmiş Deri Atıkları**

Dericilik, dünyanın her yerinde olduğu gibi; Anadolu'da da gelişme göstermiş ve en önemli sektörlerden biri haline gelmiştir. Selçuklular zamanında üretiminde ve ticaretinde büyük gelişmeler yaşanmış, önemli ticaret mallarından biri olmuştur. Ahiliğin kurucusu, esnaf ve sanatkarların lideri; Ahi Evran'da dericilik ile uğraşmış, küçük sanayi siteleri kurup bu alanda pek çok usta yetiştirmiştir.

Sığır, koyun gibi insanın beslenmesi amacı ile yetiştirilen hayvanların yanı sıra, az miktarlarda sürüngenler, balıklar ve kuşların derileri ham deri kaynağı olarak çoğunlukla kullanılmaktadır. İnsanların ihtiyaçlarının karşılanması için beslenen hayvanların kesimi sonrası yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (İnt. Kyn. 1).

Deri sanayisinde çok çeşitli ve önemli miktarda atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar kuru ve rutubetli atıklar olarak ikiye ayrılmaktadır. Atıkların bir kısmı üretim öncesi oluşur. Bu atıklar üretime sokulmadan önce toplanarak hem prosesin yükü azaltılır hem de kullanılacak kimyasal maddelerin israfı önlenmiş olur. Bu atıkların başında da ham deri atıkları gelmektedir (İnt. Kyn. 1).

Deri kimyasal olarak; % 50-55 karbon, % 6-8 hidrojen, % 19-25 oksijen, % 14-20 azot, % 0.5-1.5 kükürt, fosfor, demir, iyot ve klordan meydana gelir. Derinin biyolojik yapısı: % 65 su, % 32.5 protein, % 2 yağ, % 0.5 mineral tuzlardan ve % 0.5 diğer unsurlardan meydana gelir. Kesilen hayvanın sırtından yüzülmüş ham derinin, mamul deri eldesi için işleme alınmasına kadar geçen süre içerisinde mikroorganizma faaliyetleri sonucu bozulmasını önlemek amacıyla bünyesindeki suyun çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılması ve mikroorganizma faaliyetlerini durdurmak için çeşitli işlemler uygulanması gerekir (İnt. Kyn. 1). Üretimlerde kullanılmakta olan deri işleme prosesi aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır:

- 1. Konservasyon:** Deri hayvandan yüzüldükten sonra bakteri faaliyetine son derece açık bir hale gelir ve hızla bozulmaya başlar. Bunu önlemek için çeşitli metotlar ile deri koruma altına alınır. En çok uygulanan metot ise derinin tuzlanmasıdır. Tuzlama işlemiyle derinin su seviyesi düşürülür ve bakteri faaliyeti önlenir.
- 2. Islatma-Yumuşatma:** Islatma işlemiyle derinin doğal şişkin yapısı yeniden kazandırılır ve derideki kirli maddeler, çözünebilir proteinler ve konservasyon işlemi için kullanılan maddeler deriden uzaklaştırılır.
- 3. Kıl Giderme - Kireçlik:** Deri üzerindeki kıllar ve epidermis tabakası uzaklaştırılır, derideki doğal yağların sabunlaşması sağlanır ve tabaklama maddelerinin bağlanarak sağlam bir yapı oluşturmasını sağlayacak aktif gruplar serbest hale getirilir.
- 4. Etleme (Kavaletto):** Kireçlik işlemiyle şişmeye maruz kalan derinin, deri üretiminde öneme sahip olmayan yağlı tabakası olan hipodermis mekanik olarak deriden uzaklaştırılır.
- 5. Kireç Giderme:** Kireçlik işlemiyle deriye kimyasal veya mekanik olarak bağlı olan kirecin giderilmesi işlemidir.

6. **Sama:** Spesifik enzimlerin kullanımıyla deri üretiminde işe yaramayan tipteki proteinlerin çözünmesi sağlanır.
7. **Pikle:** Krom tabaklama maddelerinin deri kesitine kadar inerek tabaklama işlemini gerçekleştirebilmesi için derinin asitlendirilmesi işlemidir.
8. **Tabaklama:** Daha önceki işlemlerde mümkün olduğunca saflaştırılan derinin ana maddesi olan kollagenin bozunmadan ve kokuşmadan kullanılacak sağlam bir yapıya dönüştürülmesidir. Krom tabaklama tuzları günümüzde tabaklama işlemlerinin % 80-90 'nında kullanılmaktadırlar. Tabaklama işlemi için +3 değerliliğine sahip olan krom kullanılmaktadır ve bu kimyasalın yerine başka bir kimyasal kullanılarak aynı kalitede deri elde etmek mümkün değildir. Bazik krom (III) sülfatın günümüzde de kullanılmasının nedeni çevreye deşarjının kolay kontrol edilmesi ve çevreye az zarar vermesidir. Kanserojen olarak bilinen krom (VI) deri üretim aşamalarında kullanılmamaktadır (İnt. Kyn. 1).
9. **Asort:** Tabaklanmış derilerin cilt durumu vb. gibi kalite özelliklerine göre sınıflara ayrılması işlemidir.
10. **Sıkma:** Deride varolan fazla suyun mekanik olarak giderilmesi işlemidir.
11. **Yarma:** İstenilenden çok kalın olan derinin asıl deri üretiminde kullanılacak cilt kısmının elde edilmesi için kesitinden yarıldığı işlemidir. Böylece deri istenilen traş kalınlığına yaklaştırılmış olur. Ayrıca elde edilen yarma deriler çeşitli şekillerde değerlendirilirler.
12. **Traş:** Deriler mekanik olarak istenilen bitiş kalınlığına ayarlanırlar.
13. **Nötralizasyon:** İleriki işlemlerde kullanılacak boya, dolgu ve yağlama maddelerinin deriye iyi işleyebilmesi için derinin asitliğinin azaltılması işlemidir.

- 14. Retenaj:** Derinin istenilen dolgunluk, sıklık, mukavemet gibi özelliklere sahip olması için çeşitli sentetik ve/veya bitkisel maddeler ile işlem görmesidir. Böylece tabaklama işlemi geliştirilmiş olur.
- 15. Boyama:** Derinin çeşitli tipteki boyama maddeleriyle renklendirilmesi işlemidir.
- 16. Yağlama:** Derinin istenilen yumuşaklık ve tutum gibi özelliklere sahip olarak kullanılabilir forma dönüşmesi için çeşitli özellikteki yağlama maddeleriyle muamele edilmesi işlemidir.
- 17. Açık Sıkma:** Derinin mekanik olarak suyunun giderildiği ve açıldığı işlemidir.
- 18. Kurutma:** Çeşitli yöntemler ile derinin nem seviyesinin düşürülerek kuru hale getirildiği işlemlerdir.
- 19. Finisaj:** Mamül deride istenilen özelliklerinin sağlandığı işlemleri kapsayan geniş bir aşamadır. Deriye son hali finisaj işlemleriyle verilir. Finisaj işlemi sonrasında, boyalı budama atıkları ve zımpara tozu atıkları ortaya çıkmaktadır. Su bazlı finisaj kullanımı temiz işlemin temelini oluşturur ancak; doğal olarak çapraz bağlayıcıların kullanılma zorunluluğu unutulmamalıdır. Finisajda kullanılan kimyasallar çevresel açıdan istenmeyen ağır metaller veya kullanımı sınırlanmış diğer ürünleri içermemelidir. Krom içeren tabaklama aşamasında açığa çıkan atıklarla ilgili aşağıdaki iyileştirmeler yapılabilmektedir (İnt. Kyn. 1).

**Deri Mukavva Üretimi:** Birçok ülkede firmalar, deri mukavva üretimi için kromlu ve bitkisel tabaklanmış deri talaşlarından, kromlu derilerin (wet-blue) budama atıklarından ve yarmalarından, kürkçülerin taşlama (tozak) atıklarından yararlanmaktadır. Ancak kullanacakları bu materyallerin kaliteleri üretimlerine uygun olması gerekmektedir. Deri lifleri latex ile karıştırılmakta ve koagülasyon işleminin ardından karışımın suyu uzaklaştırılmakta, preslenmekte ve kurutulmaktadır. Nihai ürün ya ayrılmış tabaklar halinde veya sürekli materyal halinde elde edilmektedir (İnt. Kyn. 1).

**Kimyasal Hidroliz:** Bir jelatin üreticisi kromlu deri talaşlarını magnezyum oksit ile karıştırmakta ve sıcak su ekstraksiyonu sonucunda %50 jelatin ihtiva eden ekstrakt elde etmektedir. Bu işlemde krom ihtiva eden çamur atık olarak ortaya çıkmaktadır (İnt. Kyn. 1).

Asit hidrolizi konsantre sülfürik asit ve buhar enjeksiyonun kullanımına dayanmaktadır. Elde edilen hidrozat fosfatlar ile nötralize edilmekte ve üzerine çeşitli organik maddeler katılarak gübre üretilmektedir. Protein hidrozatların çeşitli endüstriyel kullanım alanları bulunmaktadır. Örneğin; deri sanayisinde retenaj maddesi kauçuk endüstrisinde koagülasyon maddesi, yüzey aktif maddelerde katkı maddesi ve beton üretiminde plastifiyen madde olarak kullanılabilirler (İnt. Kyn. 1).

**Termal Muamele:** Çeşitli laboratuvar ve endüstriyel denemeler ortalama % 50 krom oksit ihtiva eden kül üretmek için kromlu deri atıklarının termal olarak muamele edilebileceğini göstermişlerdir. Kül içerisindeki krom oksit, krom kimyasalları sanayinde hammadde olarak kullanılan sodyum kromite benzerlik göstermektedir. Sodyum kromit deri sanayinde kullanılan krom tabaklama tuzlarının ve birçok diğer krom kimyasalının hammaddesi olan kromata dönüştürülür (İnt. Kyn. 1).

**Enzimatik Muamele:** Kromlu deri talaşlarının enzimlerle muamelesi sonucunda yüksek kalitede ve değerli hidrozat veya jelatinleşebilen protein ve protein ihtiva eden krom çamuru oluşmaktadır. Hidrozat retenaj maddeleri olarak, köpük stabilize edici olarak, sunta ve alçı taşı üretimlerinde kullanılır. Krom çamuru bir dikromat indirgeme tesisinde krom sülfat üretmek amacıyla kullanılabilir. Bu tip geri kazanım tesisleri Çek Cumhuriyeti ve ABD’de hali hazırda tam kapasite çalışmaktadırlar (İnt. Kyn. 1).

**Tuğla Yapımı:** Güney Afrika’da belli miktarda kromlu talaş atığı kil ile karıştırılarak tuğla yapımı amacıyla kullanılmaktadır (İnt. Kyn. 1).

Yukarıda bahsedilen çeşitli işlemlerin dışında bu atığın alternatif bir enerji kaynağı (biyoyakıt) olarak değerlendirilebilir olması açısından piroliz deneysel çalışmalarında kullanılması planlanmıştır. Bu amaçla biyokütle kaynağı olarak deri üretiminde bahsedilen işlemlerin içinden kromlama işleminin atığı olan işlenmiş deri atığı (wet-blue, kromlu deri talaşı) seçilmiştir.



## 2.9 Literatür İncelemeleri

Chen vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada sabit yataklı bir reaktörde moso bambu hammaddesi kullanılarak ısıtma hızının yavaş piroliz üzerindeki etkisi incelenmiştir. Oluşan katı ürünün yüzey alanı artan ısıtma hızı ile artarken, oluşan sıvı ürünün su miktarının ve katı ürünün veriminin azaldığı gözlemlenmiştir.

Koçkar vd. (2001) tarafından sabit yataklı heinze reaktöründe fındık kabuğuna piroliz işlemleri uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun piroliz ürünlerinin üzerinde etkileri incelenmiştir. 550°C piroliz sıcaklığında, 7 °C/dak ısıtma hızında,  $0.85 < D_p < 1.8$  mm parçacık boyutunda ,100 cm<sup>3</sup>/dak sürükleyici gaz akış hızında sabit yataklı heinze reaktöründe piroliz işlemi sonucunda elde edilen en iyi sıvı ürün verimi % 22.5 olarak belirlenmiştir.

Şensöz ve Angın (2008) tarafından yapılan bir çalışmada sabit yataklı reaktörde biyokütle kaynağı olarak safran tohum küspesi kullanılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Sürükleyici gaz akış hızı, ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığının piroliz sonucunda oluşan ürünlerin verimleri üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. 50, 30 ve 10 °C/dak ısıtma hızlarında ve 400–600 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerinin sırasıyla verimleri; katı ürün için % 25 ve % 34 arasında, sıvı ürün için % 28 ve % 36 arasında ve gaz ürün için % 19 ile % 25 arasında değiştiği belirlenmiştir. Piroliz işleminde azot gazı sürükleyici gaz olarak kullanılmıştır. 50 °C/dak ısıtma hızında, 100 cm<sup>3</sup> /dak akış hızında ve 500 °C piroliz sıcaklığında oluşan sıvı ürün için en iyi verimin elde edildiği belirlenmiştir. Piroliz işleminde sürükleyici gaz akış hızının ve pirolizin gerçekleştiği sıcaklığın öneminin büyük olduğu bu çalışmada ortaya koyulmuştur.

Aysu ve Küçük (2013) tarafından yapılan bir çalışmada, otoklavda toz halde bulunan *Heracleum persicum* saplarının farklı sıcaklıklar ve basınç altında, çeşitli organik çözücüler ve katalizörleri kullanarak sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ürün dönüşümü 558 K sıcaklıkta etanol ortamında ve NaOH katalizör olarak kullanıldığında % 70.5 olarak elde edilirken, katalizörsüz ortamda aynı şartlar sağlandığında aseton ortamında % 71 olarak en yüksek ürün dönüşümü elde edilmiştir.

Ateş vd. (2005) tarafından yapılan sabit yataklı reaktörde gerçekleşen bir piroliz çalışmasında düşük yağ içeriğine sahip bir bitki olan *Euphorbia rigida* biyokütle kaynağı olarak kullanıldığı zaman düşük sıvı ürün verimlerinin elde edildiği belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün verimini artırmak için 550 °C piroliz sıcaklığında, parçacık boyutunun 0.55 mm olduğu ve 7 °C/dak ısıtma hızında, Criterion-534 ve aktive edilmiş alimüna ticari katalizörleri farklı oranlarda kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün veriminin katalizör kullanılmadığı zaman % 21.6'da olduğu bilinmektedir. Sıvı ürün veriminin aktive edilmiş alimüna kullanıldığı zaman % 28.1'e ve Criterion-534 kullanıldığı zaman % 31'e kadar yükseldiği gözlemlenmiştir.

Garcia vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen çalışmada biyokütlenin katalitik piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. 650 ve 700 °C sıcaklıklarında alüminyum ve nikel katalizörleri ilave edilerek hızlı piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan katalizörlerin aktivasyon ve kalsinasyon sıcaklığının katalizörün performansını ve piroliz işlemini önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir.

Biswas vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada sabit yataklı piroliz reaktöründe buğday samanı, mısır koçanı, pirinç kabuğu ve pirinç samanı biyokütle kaynağı seçilerek 300, 350, 400, 450 °C piroliz sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada biyokütlenin çeşidi ve piroliz sıcaklığının piroliz ürünlerinin verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 450 °C piroliz sıcaklığında biyokütle olarak mısır koçanı kullanıldığında % 47.3 iken en düşük sıvı ürün verimi ise 400 °C piroliz sıcaklığında biyokütle olarak pirinç samanı kullanıldığında % 28.4 olarak ortaya koyulmuştur.

Kader vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada sabit yataklı reaktör kullanılarak demir hindi tohumunun pirolizi sonucunda oluşan sıvı ürün verimine etki eden gaz akış hızı, hammadde tanecik boyutu, piroliz sıcaklığı gibi çeşitli parametreler incelenmiştir.

Sellin vd. (2016) tarafından yapılmış olan bir çalışmada akışkan yataklı piroliz reaktöründe hammadde olarak muz ağacının kurutulmuş yaprakları kullanılarak pirolizi incelenmiştir. Hammaddeye çeşitli ön analizler uygulanmıştır. Piroliz sonucunda oluşan gaz ürün sisteme geri beslenerek reaktörün ısıtılmasında kullanılmıştır. Biyoyağın üst ısıl değeri 25 Mj/kg olarak bulunmuştur.

Zhang vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada akışkan yataklı piroliz reaktöründe biyokütle olarak mısır koçanları kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz hızlı piroliz işlemleri yapılmıştır. Piroliz parametrelerinden olan gaz akış hızı, sıcaklık, akış hızı, HZSM-5 zeolit katalizörünün ürün verimi ve sıvı bileşimi üzerine etkisi incelendiğinde sonuç olarak 550 °C piroliz sıcaklığında, gaz akış hızının 3.4 L/dak olduğu, ve parçacık boyutunun 1.0–2.0 mm olduğu optimum şartlarda sıvı ürün verimi % 56.8 ile maksimum değere sahip olmuştur. Piroliz işleminde katalizör kullanıldığı zaman oluşan sıvı ürünün ve kok veriminin düştüğü gözlenmiştir.

### **2.9.1 Deri ile İlgili Çalışmalar**

Yılmaz (2005) tarafından yapılmış olan bir çalışmada hammadde olarak deri sanayi arıtma çamuruna 450 °C ve 600 °C sıcaklıklarında, 5 ve 8.5 °C/dk ısıtma hızlarında sabit-yataklı yarı kesikli reaktörde ve sürükleyici gaz olarak N<sub>2</sub> gazı kullanılarak piroliz işlemi yapılmıştır. Gaz, katran, amonyum karbonat, su/suda çözünen organik bileşikler piroliz ürünleri olarak sınıflandırılmıştır. Çalışmanın sonucunda elde edilen piroliz koklarının 4338 – 6008 kcal/kg arasında değişen ısıl değeriyle linyit kömürüne eşdeğer bir yakıt niteliğinde olduğu belirlenmiştir.

2019 yılında yapılan bir başka piroliz çalışmasında ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada tubular yüksek sıcaklık reaktörü kullanılmıştır. Deneyler 3 gram kromlu deri talaşı kullanılarak 300-800 °C piroliz sıcaklıklarını aralığında, 0.2 L/dk N<sub>2</sub> sürükleyici gaz akışında 20 dakikada gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 29 olarak 600 °C de gerçekleştirilen piroliz işleminde elde edilmiştir (Fang *et al.* 2019).

Filho vd. (2016) tarafından yapılan piroliz çalışmasında ise elde edilen katı ürünün demir pelletleri üretim prosesinde mineral kömür yerine kullanımı araştırılmıştır. Sonuçta pirolizden elde edilen katının kullanıldığı demir pelletlerinin basınç dayanımının standart numuneye göre % 10 oranında arttığı belirlenmiştir.

Marcilla vd. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada yine wet blue'nun yavaş ve flash pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda flash piroliz kullanıldığında en yüksek verim verimi % 44.5 olarak 500 °C de elde edilmiştir. Tepkime kum yataklı reaktörde gerçekleştirilerek verim % 55'e çıkarılmıştır.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1 Materyal

Deneysel çalışmamızda kullanmış olduğumuz işlenmiş deri atıkları BOLU / GEREDE de bulunan yerel dericilerden temin edilmiştir. İşlenmiş deri atıklarının piroliz işlemleri için Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği araştırma laboratuvarının imkânlarından faydalanılmıştır.

Çalışmalar sırasında kullanılan ekipmanlar aşağıda yer almaktadır.

- a. Desikatör
- b. Elektronik Hassas Terazi (OHAUS)
- c. Magnetik Karıştırıcı Isıtıcı (Heidolph Rotary Evaporator)
- d. Fırın (PROTHERM/PLF 110/8)
- e. Muhtelif Cam ve Porselen Laboratuvar Malzemeleri
- f. Etüv (JEIO TECH/OF-11E)
- g. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/ Jeol JSM-5600 LV)
- h. FT-IR Spektrometresi (Perkin Elmer 1605)
- i. Termogravimetrik Analiz Cihazı (Linseis Thermowaage L 81)
- j. Gaz Kromatografisi Cihazı (Agilent HP-5MS)
- k. Hızlı Piroliz Reaktörü (Defne Mühendislik)

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler aşağıda yer almaktadır.

- a. n- Hekzan (teknik)
- b. Etil alkol (teknik)
- c. Diklorometan (Sigma)
- d. Kalsiyum oksit (CaO Katalizör)

## 3.2 Metot

### 3.2.1 Hammaddeye Uygulanan İşlemler

Bu çalışmada ham deri işleme üretimi prosesinden tabaklama işleminin ardından arta kalan Resim 3.1’de verilen işlenmiş deri atıklarının (kromlu deri talaşı,wet-blue) piroliz yöntemi ile biyoyakıt eldesi araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan kromlu deri talaşı Haziran/2017’ de Bolu’da bulunan yerel dericilerden temin edilmiştir.

Hammadde öncelikle oda koşullarında 1-2 gün bekletildikten sonra 105 °C’ de etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Sonrasında hammaddeye boyut küçültme, nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, yağ miktarı vb gibi çeşitli analizler uygulandıktan sonra piroliz işlemi için hazır hale getirilmiştir.



**Resim 3.1** Hammadde olarak kullanılan işlenmiş deri atığı.

### 3.2.1.1 Nem Miktarı Tayini

Piroliz işlemi için kullanılacak olan kromlu deri talaşlarının nem miktarını hesaplamak için kurutulan numuneden petri kabı üzerine % 0.2 duyarlılıkta tartılarak bir miktar alınmıştır. 105 °C sıcaklığa ayarlanan etüve konulmuş 2 saat bekletildikten sonra çıkarılan numuneler desikatörde soğutulup tartılmış ve değerleri kaydedilmiştir. Bu işlemlere iki tartım arasındaki fark 0.2 mg olana kadar devam edilmiştir. % Nem miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = \left[ \frac{(g_1 - g_2)}{g_2} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlikte;

$g_1$  = Numunenin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_2$  = Numunenin fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

### 3.2.1.2 Kül Miktarı Tayini

600 °C'deki kül fırınına boş bir porselen kroze ve kapağı konulmuştur, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0.1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrar edilmiştir. Piroliz işlemi için kullanılan hammaddeden 2 g alınmış sabit tartıma getirilmiş olan kroze konulmuş, kapağı kapatılarak tartılmıştır. Daha sonra numuneler sıcaklığı 600 °C ye ayarlanmış bir kül fırınında 2 saat bekletilmiş ve çıkarıldıktan sonra kroze ve kapağı desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini çekmemesine dikkat edilmiştir. 2 saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0.2 mg olana kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Yüzde kül miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \left( \frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Kül ağırlığı, (g)

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

### 3.2.1.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze, havada kurutulmuş örnekten 1 g, 0.1 mg duyarlılıkta tartılmıştır. Krozenin kapağı kapatılarak  $950\pm 20^\circ\text{C}$  deki fırına konulmuştur. Numunenin yanmamasına dikkat edilmiştir. Krozeler fırında 7 dk bekletildikten sonra fırından çıkarılmış desikatörde soğumaya bırakılmıştır ve soğuduktan sonra tartımları yapılmıştır. Numunede bulunan % uçucu madde miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[ \frac{(g_1 - g_2)}{g_2} - M \right] \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Kullanılan numunenin ağırlığı, (g)

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

M = Kullanılan numunenin nem yüzdesi

### 3.2.1.4 Yağ Miktarı Tayini

Kartuşun içine parçacık boyutu küçültülmüş numuneden 10 gr alınmıştır, kartuşun ağzı kapatıldıktan sonra ekstraksiyon cihazına konulmuştur. Balona çözücü olarak 300 mL n-Hekzan eklenmiştir. Çözücü ve yağ karışımı 4 saat süren ekstraksiyon işlemi sonrasında alınmıştır ve içinde bulunan çözücü uzaklaştırılmıştır. % Yağ miktarı ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır (Çoban 2016).

$$\text{Yağ miktarı} = \frac{m_1 \times 100}{m_0} \quad (3.4)$$

Yukarıdaki eşitlikte;

$m_1$  = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

$m_0$  = Numunenin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

### **3.2.1.5 Hammaddenin Elementel Analizi**

Piroliz işlemleri için kullanılacak olan işlenmiş deri atığı hammaddesinin elementel analizi Hacettepe Üniversitesi HUNİTEK 'de Leco marka Truspec Micro Elementel Cihazı ile yapılmıştır.

### **3.2.1.6 Hammaddenin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi (TG)**

Hammaddenin hangi sıcaklıkta bozunduğunu ve termal davranışlarını belirlemek amacıyla Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılarak TG verileri elde edilmiştir.

### **3.2.1.7 Hammaddenin SEM ve FT-IR Analizleri**

Afyon Kocatepe Üniversitesi, TUAM laboratuvarında bulunmakta olan "Jeol, JSM-5600 LV Scanning Electron Microscope" cihazı kullanılarak hammaddenin yüzey yapısının belirlenebilmesi için SEM görüntüleri alınmıştır.

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 1605 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı kullanılarak piroliz işleminde kullanılacak olan hammaddenin yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için KBr diski hazırlanarak FT-IR analizi yapılmıştır.

## **3.3 Katalizöre Uygulanan İşlemler**

Mermer tozundan elde edilen katalizörün XRD analizinde CaO bileşiğine ait  $2\theta$  açıları. AKÜ TUAM'da bulunan Bruker Marka D 8 Advance Model X-ışınları kırınımı Cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.4 Hammaddenin Pirolizi

Kurutularak ve çeşitli ön analizleri yapılarak piroliz işlemleri için hazır hale getirmiş olduğumuz biyokütle kaynağımız olan işlenmiş deri atığından hassas terazide 10'ar gramlık numuneler tartılarak hazırlanmıştır.

İşlenmiş deri atıklarının pirolizi deneysel çalışması için Resim 3.2'de verilen Defne Mühendislik tarafından tasarlanan hızlı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. PID kontrol elemanı ile piroliz sıcaklığı ve deneyler sırasında ısıtma hızı ölçülmüştür. Sıcaklık değerleri kontrol panosundan okunmuştur. Rotametre tipi akış ölçer sayesinde gaz akış hızı ölçülmüştür.



**Resim 3.2** Piroliz deney düzeneği.

Piroliz işlemleri ortamda sürükleyici gaz olarak azot kullanılarak ve kullanılmadan yapılmıştır. Piroliz işlemi sonrasında, yoğuşturucularda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (teknik) ile yıkanarak toplanmıştır. Organik fazı ayırma hunisi yardımı ile su fazından ayırarak su miktarı belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünün (biyoyağ) miktarı ise döner buharlaştırıcıda diklorometan çözücüsü uzaklaştırılarak belirlenmiştir.

Reaktörde kalan katı ürün (char) miktarı ise doğrudan tartılarak bulunmuştur. Piroliz işleminde çıkan gaz ürünün miktarı ise reaktörde toplanacağı bir sistem bulunmadığı için toplam kütle denkleğinden faydalanılarak hesaplanmıştır.

İşlenmiş deri atıklarının pirolizi, piroliz koşullarının sıvı ürün (biyoyağ) verimine olan etkilerinin incelenmesi maksadıyla farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sıcaklığın sıvı ürün verimine olan etkisi araştırılıp en uygun piroliz sıcaklığını belirleyebilmek amacıyla 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Akış hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi için sırasıyla 0.25, 0.50, 1L/dk N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> 'siz ortamda piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi 25, 50 ve 100 °C/dk ısıtma hızlarında piroliz deneyleri yapılarak incelenmiştir. Alıkonma süresinin sıvı ürün verimine etkisi 10, 20, 30 dk alıkonma sürelerinde deneyler yapılarak belirlenmiştir. Yapılan tüm deneyler için katı, sıvı, gaz ürün ve oluşan su verimleri hesaplanmıştır.

Bu parametreler sonucunda maksimum sıvı ürün veriminin gerçekleştiği sıcaklık, akış hızı, ısıtma hızı ve alıkonma süresi belirlenmiştir. Deneylerin ikinci aşaması olarak ise maksimum sıvı ürün veriminin elde edildiği şartlar belirlendikten sonra katalizörün sıvı ürün verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma boyunca elde edilen tüm sonuçlar, ilgili piroliz deneylerinin iki kez tekrarlanarak ortalama değerleri alınmıştır.

### **3.5 Biyoyağa Uygulanan Analizler**

Yapılan piroliz deneyleri sonunda elde edilen biyoyağın karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış ve kalorifik değeri belirlenmiştir.

#### **3.5.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)**

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen biyoyağın içeriğinin belirlenmesi için ODTÜ Petrol Araştırma Merkezinde Agilent HP-5MS GC-MS cihazıyla analizi gerçekleştirilmiştir.

### **3.5.2 FT-IR Spektrometresi**

FT-IR analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 1605 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı kullanılarak piroliz sonucu elde edilen biyoyağın yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için KBr diski hazırlanarak analizi yapılmıştır.

### **3.5.3 Biyoyağın Kalorimetrik Analizi**

Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan kalorimetre bombası kullanılarak piroliz işlemi sonucunda oluşan biyoyağın kalorifik değerleri belirlenmiştir.

### **3.5.4 Biyoyağın Elementel Analizi**

Piroliz işlemleri sonucunda oluşan biyoyağın elementel analizi Hacettepe Üniversitesi HUNİTEK 'de Leco marka Truspec Micro Elementel Cihazı ile yapılmıştır.

### **3.6 Katı Ürüne Uygulanan SEM ve FT-IR Analizleri**

Afyon Kocatepe Üniversitesi, TUAM laboratuvarında bulunmakta olan “Jeol, JSM-5600 LV Scanning Electron Microscope” cihazı kullanılarak katı ürünün yüzey yapısının belirlenebilmesi için SEM görüntüleri alınmıştır.

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer 1605 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazı kullanılarak piroliz işlemi sonrasında oluşan katı ürünün yapısındaki fonksiyonel grupları belirlemek için KBr diski hazırlanarak FT-IR analizi yapılmıştır.

### **3.7 Katı Ürünün Elementel Analizi**

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün elementel analizi Hacettepe Üniversitesi HUNİTEK 'de Leco marka Truspec Micro Elementel Cihazı ile yapılmıştır.



## 4. BULGULAR

Bu araştırmada, biyokütle kaynağı olarak işlenmiş deri atıkları kullanılarak elde edilen biyoyağın verimi üzerine ısıtma hızı, sıcaklık, sürükleyici gaz akış hızı, alıkonma süresi, parçacık boyutu ve katalizör oranı gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Piroliz işlemlerinden önce biyokütleyle ilk olarak çeşitli ön analizler yapılarak incelenmiş, daha sonra da hammaddenin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ve katı ürünler incelenmiştir. İncelemeler sonucunda elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde aşağıda açıklanmıştır.

### 4.1 Hammaddeye Uygulanan İşlemler

Hammaddeye uygulanan nem, kül, uçucu madde ve yağ miktarı analizlerinin sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.1** Biyokütleyle Uygulanan Ön Analiz Sonuçları.

Yapılan Analizler	İşlenmiş Deri Atığı (Wet- Blue)
Nem Miktar Tayini	% 45.62
Kül Miktar Tayini	% 5.24
Uçucu Madde Tayini	% 43.35
Yağ Miktar Tayini	% 0.34

Çizelge 4.1’ de görüldüğü nem içeriği % 45.62, kül içeriği % 5.24, uçucu madde içeriği % 43.35 ve yağ miktarı % 0.34 olarak bulunmuştur. Hammaddenin yüksek oranda nem içeriğine sahip olması elde edilecek yakıtın kalitesi üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. (Agrawalla *et al.* 2011). Bunu önlemek için hammadde metod kısmında bahsedildiği gibi 105 °C ‘de kurutulmuştur.

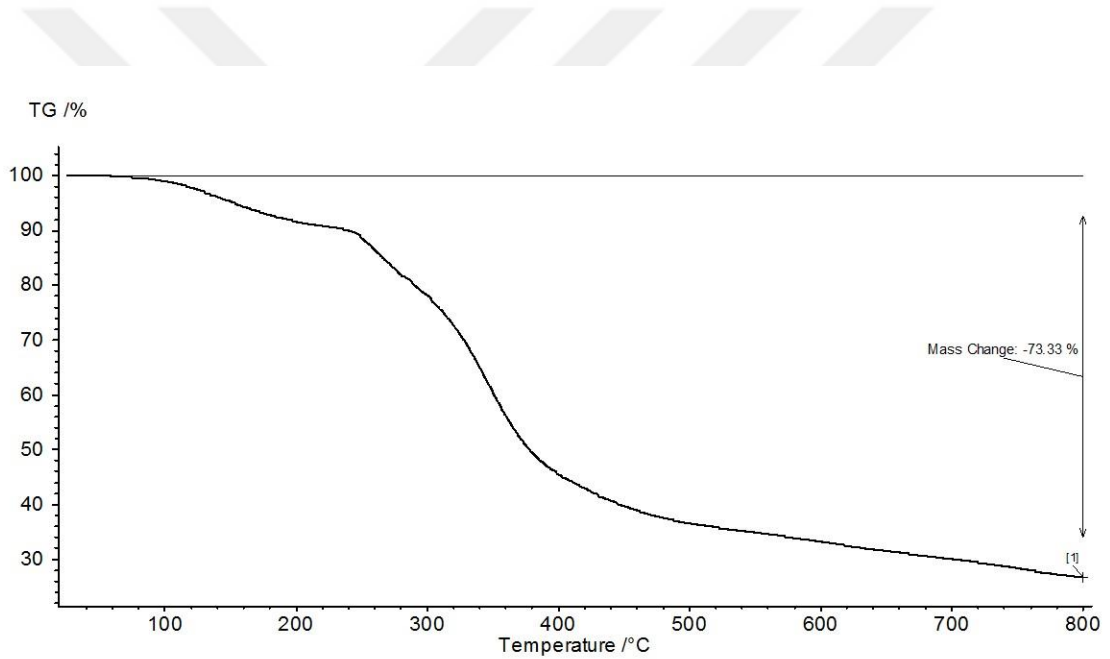
Kül içeriğinin düşük olması yakıtlara dönüştürülemeyen kalıntıların az olduğu anlamına gelmektedir, bu durum yakıt eldesi için bir avantajdır. Uçucu maddenin miktarının yüksek olması ise daha fazla uçucu maddenin oluşumuna ortam sağlayabileceği için piroliz için olumlu bir özellik olarak kabul edilmiştir (Prasad and Mohanty 2014).

#### 4.1.1 Hammaddenin Elementel Analizi

Piroliz işlemleri için kullanılacak olan işlenmiş deri atığı hammaddesi elementel analizi sonuçları C: % 40.14, H: % 5.29, N: % 14.4 , S: % 1.54 , O: % 38.58 olarak bulunmuştur. Literatürdeki verilerle bu veriler uyum içerisindedir ( Marcilla et al 2012).

#### 4.1.2 Hammaddenin Termal Özelliklerinin Belirlenmesi (TG)

Hammaddenin ısıl davranışını belirlemek ve piroliz sıcaklıklarının tespit edilmesi amacıyla ürüne TG analizi uygulanmıştır. Şekil 4.1' de TG analiz sonucu elde edilen termogram görülmektedir.

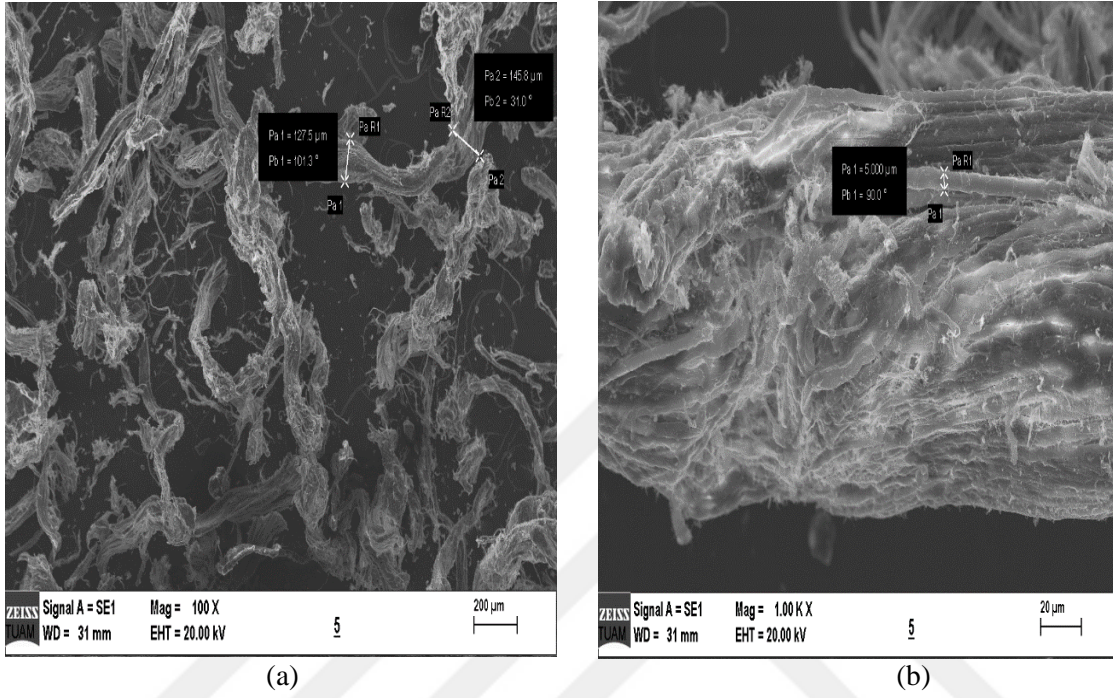


Şekil 4.1 TG analiz sonuç grafiği.

Şekil 4.1'e bakıldığında 200 °C ye kadar olan kısımdaki % 10' luk kütle kaybının nem ve uçucu bileşenlerin düşük sıcaklıklarda buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ani düşüşün olduğu 250-475° C arasındaki kısım piroliz bölgesi olarak adlandırılır. Hammaddenin bu bölgede ortalama kütle kaybının % 55 civarında olduğu tespit edilmiştir.

### 4.1.3 Hammaddenin SEM Analizi Sonuçları

Hammaddenin 100 ve 1000 defa büyütülmesi sonucu elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.2 (a) ve Şekil 4.2 (b) ' de verilmiştir.

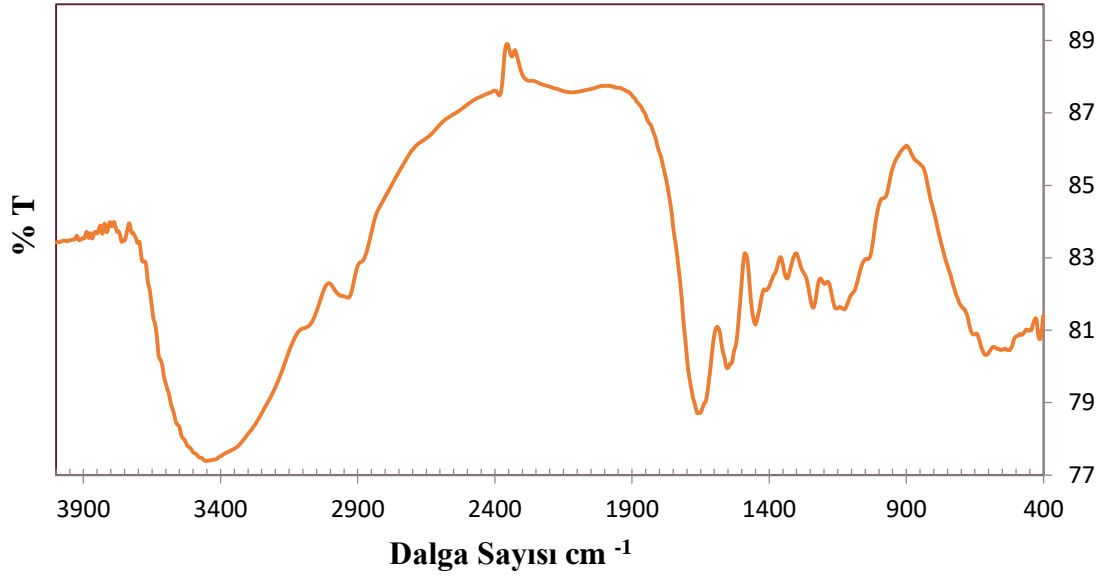


Şekil 4.2 Hammaddenin (a) 100 kez (b) 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

Şekil 4.2 (a) ve (b) ' de görülen deri talaşının SEM görüntülerine bakıldığında iplikli bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu görüntü derinin yapısı düşünüldüğünde beklenen bir durumdur.

### 4.1.4 Hammaddenin FT-IR Spektroskopisi Sonuçları

Hammaddeye ait FT-IR spektrumu Şekil 4.3'te verilmiştir.

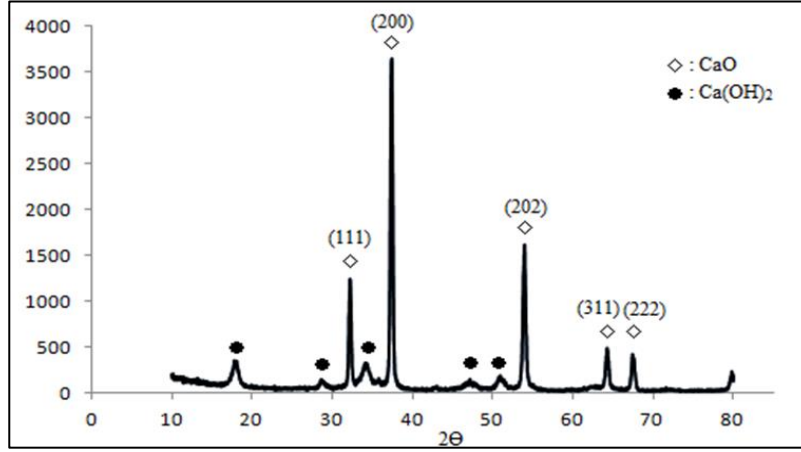


**Şekil 4.3** Hammaddenin FT-IR Spektrumu.

Ham maddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde  $3450\text{ cm}^{-1}$  de geniş ve şiddetli bir pik gözlenmiştir. Bu pik yapıdaki hidroksil (-OH) ve amin (-NH) gruplarının gerilme titreşimlerine aittir.  $3080\text{ cm}^{-1}$  deki pik yapıda aromatik grupların,  $2950$  ve  $2900\text{ cm}^{-1}$  pikleri ise alifatik grupların varlığını göstermektedir.  $1660\text{ cm}^{-1}$  piki karbonil (-C=O) gruplarına,  $1550\text{ cm}^{-1}$  piki karbon-karbon ikili (-C=C-) bağlarından kaynaklanan doymamışlığa veya -NH grubu eğilmesine işaret etmektedir. Yine yapıdaki alifatik gruplara ait eğilme titreşimleri  $1450$  ve  $1380\text{ cm}^{-1}$  gözlenmiştir.

#### **4.2 Katalizöre Uygulanan İşlemler**

Mermer tozundan elde edilen katalizöre ait XRD analizi Şekil 4.4'te verilmiş olup XRD analizinde CaO bileşiğine ait  $2\theta$  açıları  $32.2^\circ$ ,  $37.3^\circ$ ,  $54.5^\circ$ ,  $64.5^\circ$  ve  $67.3^\circ$  olarak belirlenmiştir. Bu değerler literatürdeki bilgilerle uyum içerisindedir.



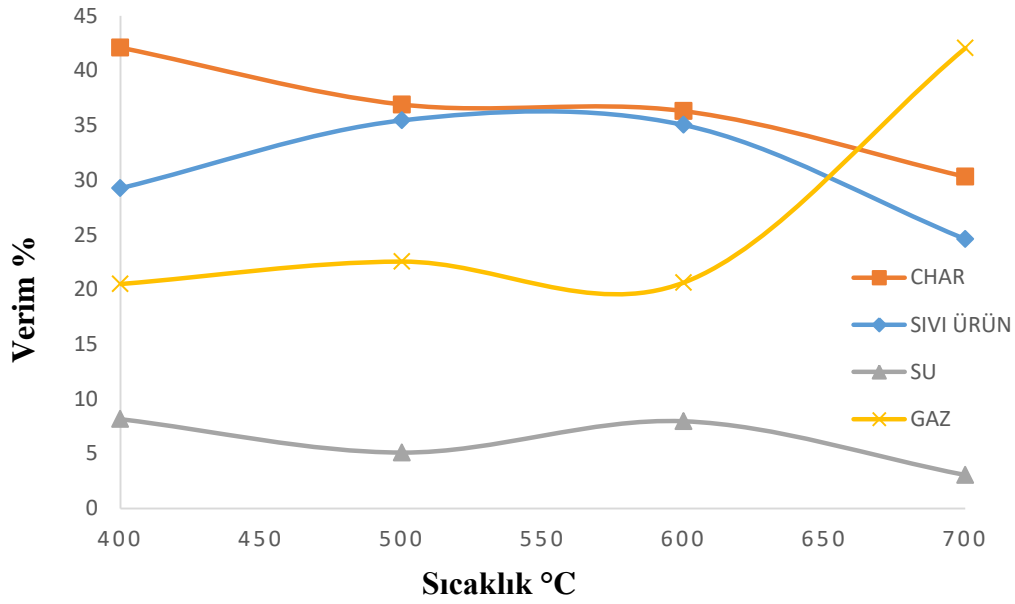
Şekil 4.4 Atık toz halinde alınıp kalsine edilerek elde edilen CaO'in XRD analizi.

### 4.3 Hammaddenin Pirolizi

Bu bölümde pirolize etki eden parametrelerin piroliz ürün verimleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Tüm sonuçlar, aynı koşullarda tekrarlanan iki deney sonucunun ortalamasıdır.

İşlenmiş deri atıklarının pirolizi, piroliz koşullarının sıvı ürün (biyoyağ) verimine olan etkilerini incelemek üzere farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak sıcaklığın sıvı ürün verimine olan etkisi araştırılıp en uygun piroliz sıcaklığını belirleyebilmek amacıyla 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarında çalışılmıştır. Akış hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi için sırasıyla 0.25, 0.50, 1 L/dk N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>'siz ortamda piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

İlk aşamada 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerdeki piroliz sonrasında oluşan katı, sıvı, gaz ürünler ve su miktarları her sıcaklık için Şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5 Piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi.

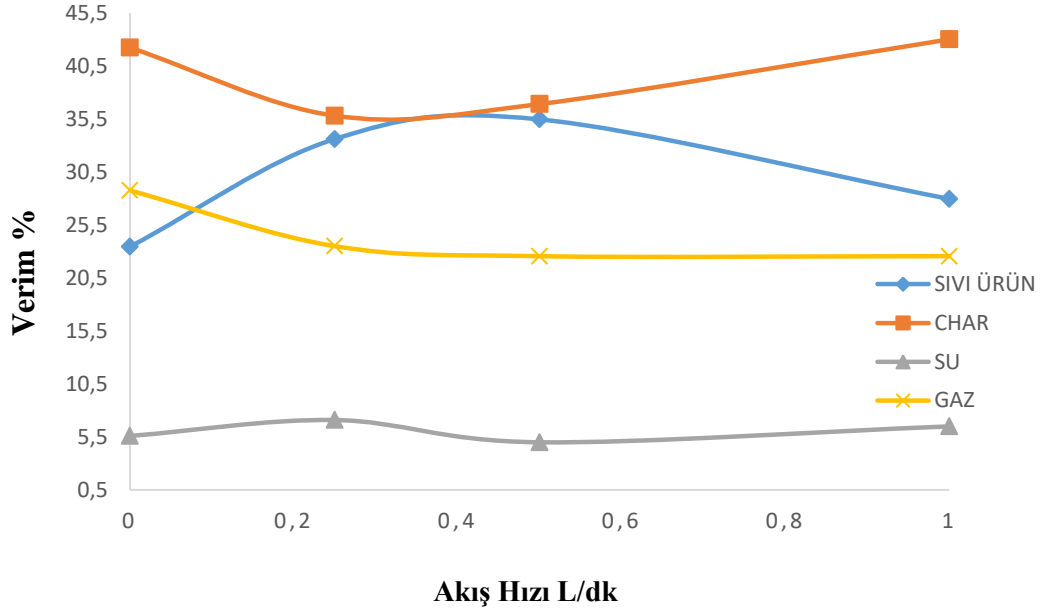
Şekil 4.5’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıcaklığının artmasıyla gaz ürün veriminde bir artış olduğu, katı ürün veriminde ise bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. Sıvı ürün veriminin ise, başlangıçta sıcaklığın artırılmasıyla yükseldiği fakat daha da artan sıcaklıklar için azaldığı belirlenmiştir

Çizelge 4.2 Sıcaklığın piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.

% VERİM	400°C	500°C	600°C	700°C
SIVI ÜRÜN	29.25	35.45	35.03	24.60
CHAR	42.10	36.90	36.30	30.30
SU	8.15	5.10	7.99	3.05
GAZ	20.50	22.55	20.68	42.05

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün verimi % 42 olarak 700 °C’ de elde edilmiştir, diğer sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi yaklaşık olarak aynı olmuştur (ort. %21). Katı ürün verimi ise 400 °C’de % 42 iken, 700 °C’de % 30’a kadar düşmüştür. Tüm sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında en iyi sıvı ürün verimi % 35.45 olarak 500 °C ’de elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmaların bundan sonraki kısımlarında piroliz sıcaklığı değeri 500 °C olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada ise akış hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi için 500 °C’de sıcaklıkta sırasıyla 0.25, 0.50, 1L/dk N<sub>2</sub> akış hızında ve N<sub>2</sub> ’siz ortamda piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyle sonuçunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 Piroliz ürün verimi üzerine akış hızının etkisi.

Şekil 4.6’da elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz akış hızının artmasıyla gaz ürün veriminde azalma olduğu belli bir akış hızından sonra % 22.55 değerinde sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Sıvı ürün veriminin ise akış hızının artmasıyla yükseldiği ancak akış hızının 0.50 L/dk N<sub>2</sub> ’nin üzerinde olduğu değerler için azaldığı gözlemlenmiştir.

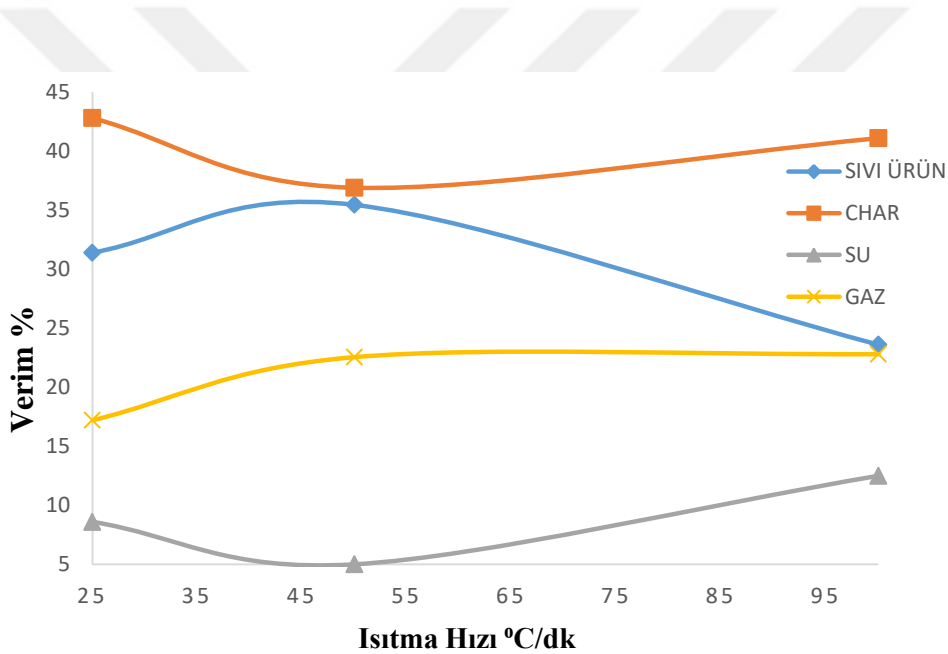
Çizelge 4.3 Akış hızının piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.

% VERİM	0 L/dk	0,25 L/dk	0,5 L/dk	1 L/dk
SIVI ÜRÜN	23.45	33.60	35.45	27.95
CHAR	42.20	35.80	36.90	43.00
SU	5.60	7.10	5.10	6.50
GAZ	28.75	23.50	22.55	22.55

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün verimi % 28.75 akış hızının sıfır olduğu yani N<sub>2</sub>’siz ortamda elde edilmiş, diğer akış hızları için ise yaklaşık olarak aynı

olduğu görülmüştür ( ort. % 22 ). Akış hızları kıyaslandığı zaman en iyi sıvı ürün verimi % 35.45 olarak 0.50 L/dk N<sub>2</sub> akış hızında elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki parametrelerin etkilerini incelemek için yapılacak deneylerde uygun sıcaklık 500 °C ve uygun akış hızı 0.50 L/dk N<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada ise ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi için 500 °C'de sıcaklıkta, 0.50 L/dk akış hızında sırasıyla 25, 50 ve 100°C/dk ısıtma hızlarında piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Piroliz ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi.

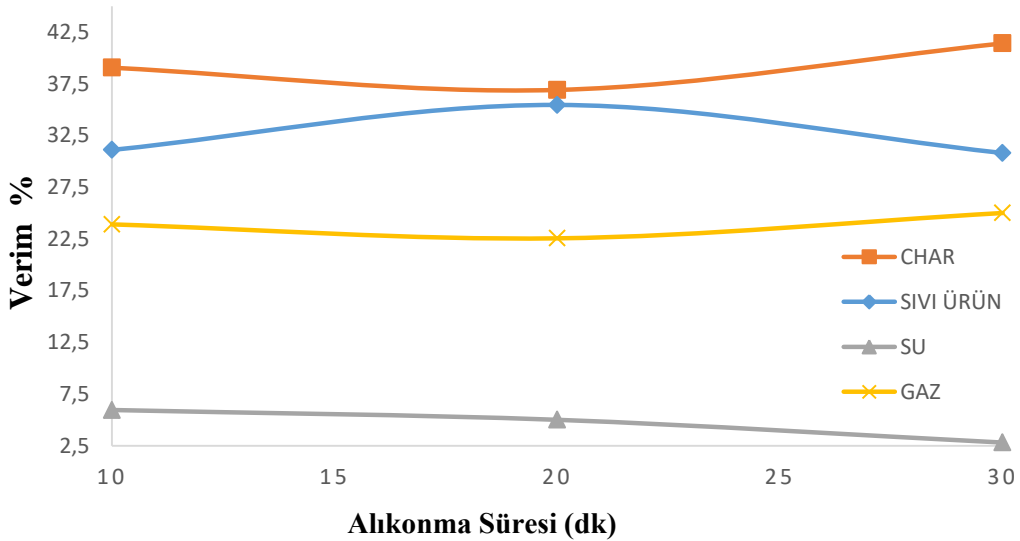
Şekil 4.7'de elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz ısıtma hızının artmasıyla gaz ürün veriminde artış gözlenirken, katı ürün veriminde azalma gözlemlenmiştir. Sıvı ürün veriminin ise, başlangıçta akış hızının arttırılmasıyla yükseldiği daha sonra ki artan ısıtma hızı değerleri için azaldığı görülmüştür.

**Çizelge 4.4** Isıtma hızının piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.

<b>% VERİM</b>	<b>25°C/dk</b>	<b>50°C/dk</b>	<b>100°C/dk</b>
SIVI ÜRÜN	31.40	35.45	23.60
CHAR	42.80	36.90	41.10
SU	8.60	5.10	12.50
GAZ	17.20	22.55	22.80

Çizelge 4.4'te görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün verimi 100 °C/dk ısıtma hızında % 22.80 olarak elde edilmiştir. Katı ürün verimine bakıldığında ise en yüksek verim 25 °C/dk ısıtma hızında % 42.80 olarak elde edilmiştir. Tüm ısıtma hızları karşılaştırıldığı zaman en iyi sıvı ürün veriminin 50 °C/dk ısıtma hızında % 35.65 olarak elde edilmiştir. Bu nedenle bundan sonraki parametlerin etkilerini incelemek için yapılacak deneylerde uygun sıcaklık 500 °C uygun akış hızı 0.50 L/dk N<sub>2</sub> ve uygun ısıtma hızı 50 °C/dk olarak belirlenmiştir.

Dördüncü aşamada ise alıkonma süresinin sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi için 500 °C'de sıcaklıkta, 0.50 L/dk akış hızında, 50 °C/dk ısıtma hızında 10, 20, 30 dk alıkonma sürelerinde piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.8** Piroliz ürün verimi üzerine alıkonma süresinin etkisi.

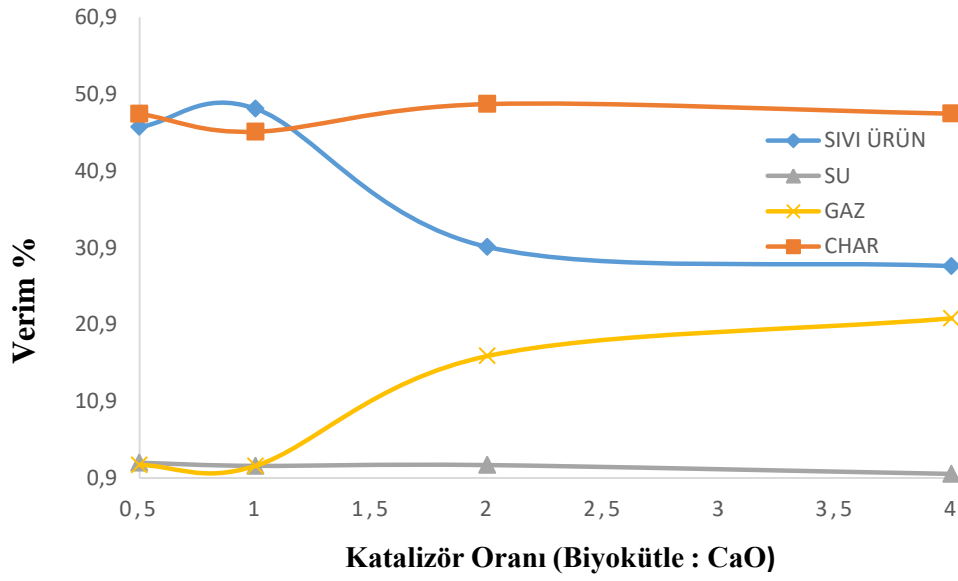
Şekil 4.8’de elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz alıkonma süresinin artmasıyla gaz ürün veriminde artış gözlenirken, su miktarında azalma gözlenmiştir. Artan alıkonma süresine bağlı olarak sıvı ürün veriminin ise başlangıçta artış gösterdiği sonraki değerler için azaldığı gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.5** Alıkonma süresinin piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.

<b>% VERİM</b>	<b>10 dk</b>	<b>20 dk</b>	<b>30 dk</b>
SIVI ÜRÜN	31.10	35.45	30.80
CHAR	39.05	36.90	34.70
SU	5.95	4.10	4.80
GAZ	23.90	23.55	29.70

Çizelge 4.5’te görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün verimi % 29.70 olarak 30 dk alıkonma süresinde elde edilmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu değer % 35.45 olarak 20 dk alıkonma süresinde elde edilmiştir.

Çalışmanın bundan sonraki kısmında katalizörün sıvı ürün verimine etkisini incelemek için optimum koşullar olan 500 °C sıcaklıkta, 0.50 L/dk akış hızında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 20 dk alıkonma süresinde kütlece 1:1, 1:2, 2:1, 4:1 oranlarında biyokütleyle katalizör eklenerek piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen piroliz ürün dağılımları Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9 Piroлиз ürün verimi üzerine katalizör oranının etkisi (Biyokütle : CaO).

Şekil 4.9'da elde edilen sonuçlar incelendiğinde, katalizör oranının artmasıyla gaz ürün veriminde artış gözlenmiştir. Artan katalizör miktarına bağlı olarak sıvı ürün veriminin ise başlangıçta artış gösterdiği sonraki değerler için azaldığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6 Katalizör oranının piroliz sonrasında oluşan ürünlerin verimi üzerine etkisi.

% VERİM	4:1	2:1	1:1	1:2
SIVI ÜRÜN	28.50	31.00	49.00	46.60
CHAR	48.35	49.60	46.00	48.30
SU	1.45	2.60	2.50	2.80
GAZ	21.70	16.80	2.50	2.30

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün verimi % 21.7 olarak 4:1 biyokütle-katalizör oranında elde edilmiştir. Katı ürün veriminin en yüksek olduğu değer 2:1 biyokütle katalizör oranında % 49.6 olarak elde edilmiştir. En yüksek sıvı verimi ise % 49 olarak 1:1 biyokütle katalizör oranında elde edilmiştir.

#### 4.4 Biyoyağa Uygulanan Analizler

Yapılan piroliz deneyleri sonunda elde edilen biyoyağın karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış ve kalorifik değeri belirlenmiştir.

##### 4.4.1. GC-MS Spektroskopisi Sonuçları

GC-MS analizi biyoyağ veriminin en fazla olduğu sıcaklıkta elde edilen katalizörsüz ve katalizörlü numuneye uygulanmıştır. Yapılan GC-MS analizlerine göre; doğruluk oranı % 80 ve üstü ve pik alanı % 0.1' in üzerinde olan bileşenler Çizelge 4.7 ve 4.8' te verilmiştir.

**Çizelge 4.7** Katalizör kullanılmadan elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

Sıra	Alıkonma zamanı	Yüzde	Bileşik	Formül
1	6.255	1.096	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
2	7.949	1.192	p-Krezol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
3	8.49	0.416	2-bütanon, dietilhidrazon	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O
4	9.28	0.952	2,6-piperidindion	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
5	9.36	3.192	1H-pirol-2-karbonitril	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>
6	10.92	1.192	3-fenilpropiyonnitril	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N
7	14.33	0.392	1,2 dihidro-2,2,4-trimetil kinolin	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N
8	16.31	1.880	2,6-dihidroksi benzoik asit	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
9	18.27	21.920	3-fenoksi fenol	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
10	18.60	0.968	N-asetil-3-metil-1,4-diazabisiklo[4.3.0]nonan-2,5-dion	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11	18.89	17.984	Hekzahidropirol [1,2-a]pirazin-1,4-dion	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
12	21.09	0.472	3-izobutilheksahidropirol[1,2-a]pirazin-1,4-dion	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
13	21.23	13.68	5,10-dietoksi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirol[1,2-a:1',2'-d]pirazin	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
14	25.89	0.304	N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-1,4-benzendiamin	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>
15	27.78	28.024	Diizooktil ftalat	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>

Biyokütlenin katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucunda elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonuçları çizelgede görüldüğü gibidir.

Sonuçlar incelendiğinde biyoyağın bileşiminin yaklaşık % 28'inin diizooktil ftalat (ester, DOP) bileşiğinden oluştuğu belirlenmiştir.

Ftalat ismi ile anılan maddeler polivinil klorür (PVC) yapımında plastiklerin esnekleştirilmesi için kullanılmaktadır. Plastiklere üretim aşamasında eklendiklerinde uzun polivinil moleküllerin birbirleri üzerinde kaymasına izin verirler. Bu esterlerin suda çözünürlükleri düşük, yağda çözünürlükleri yüksek ve uçuculukları düşüktür. Ftalat eklenen sert plastik maddeler; yumuşak, daha kolay işlenebilen, istenilen şeklin daha rahat uygulandığı, gevrekliğin azaldığı ve daha esnek bir plastik malzemeye dönüşür.

Bu tür kimyasallar; oyuncaklarda, alışveriş torbalarında, eldivenlerde, kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde (sabun, şampuan, oje vb.), ayakkabılarda, inşaat malzemelerinde ve tıbbi cihazlar ve malzemelerde (serumlar, kan torbaları, vb.), alüminyum folyolarda, deterjanlarda, kablo ve çatı izolasyonlarında, kırtasiye ürünlerinde (kalemler, silgi, boya malzemeleri, oyun hamurları, çantalar vb.), bebek araç ve gereçlerinde (emzik, biberon vb.) kullanılabilir.

Yine yapıda yaklaşık % 22 oranında 3-fenoksi fenol (eter), % 18 oranında heksahidropirol [1,2-a]pirazin-1,4-dion bileşiği (keton) ve % 14 oranında da 5,10-Dietoksi-2,3,7,8-tetrahidro-1H,6H-dipirol [1,2-a:1',2'-d] pirazin ester ve amin bileşikleri bulunmaktadır.

**Çizelge 4.8** Katalizör kullanılarak elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

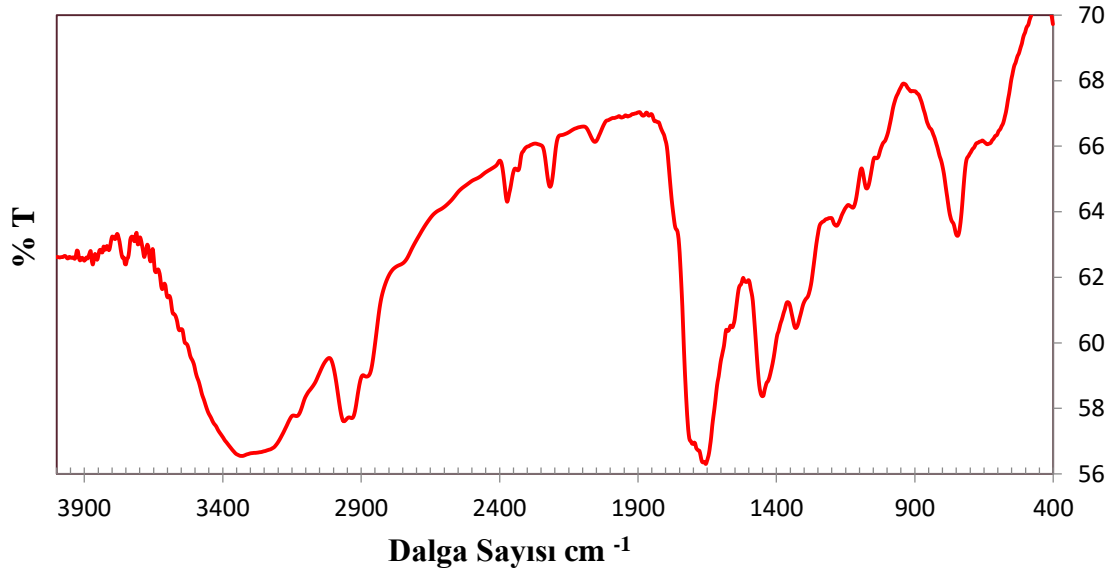
Sıra	Alıkonma zamanı	Yüzde	Bileşik	Formül
1	10.67	0.6	Benzotiyazol	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS
2	14.33	0.45	2,4-dimetil kinolin	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N
3	18.60	1.21	3-pirolidin-2-il propanoik asit	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>
4	18.87	5.48	heksahidropirol [1,2-a]pirazin-1,4-dion	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
5	20.30	0.17	Diizobutil ftalat	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
6	20.66	0.25	Pentadekan nitril	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N
7	21.23	3.64	5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
8	25.89	0.62	(N-(1,3-dimetilbutil)- N'-fenil-1,4-benzendiamin	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>
9	26.26	0.3	Hekzadioik asit bis (2-etilhekzil ester)	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub>
10	27.80	82.4	Diizooktil ftalat	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>

1:1 Biyokütle-katalizör oranı kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucunda elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonuçları çizelge 4.8' te görüldüğü gibidir. Sonuçlar incelendiğinde biyoyağın bileşiminin yaklaşık % 82.5 inin diizooktil ftalat bileşiğinden oluştuğu belirlenmiştir.

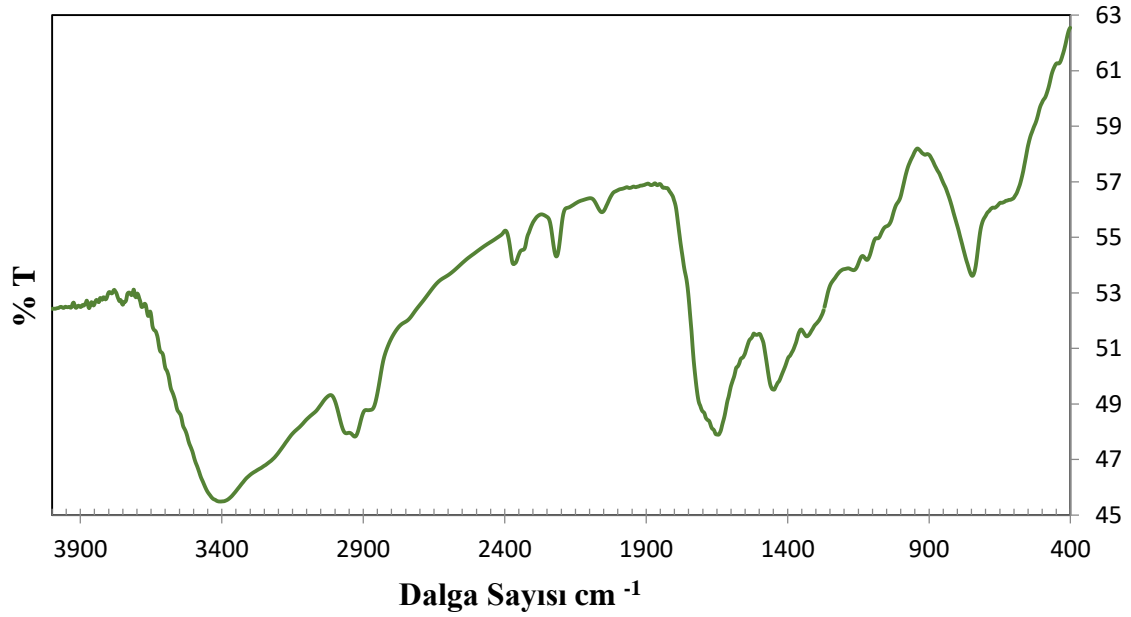
Katalizörsüz deney sonucu ile karşılaştırıldığında bu oranın yaklaşık 3 kat arttığı görülmektedir. Diğer yüksek yüzdeli bileşenlerin ise heksahidropirol [1,2-a] pirazin-1,4-dion (% 5.5), 5,10-Dietoksi-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipirolo[1,2-a:1',2'-d] pirazin (% 3.64) bileşikler olduğu belirlenmiştir. Bu bileşenlerin yüzde değerlerinde katalizör kullanılmayan deneyin sonucuna göre bir miktar azalma gerçekleşmiştir. DOP bileşiğinin çok yüksek yüzde değerine sahip olması diğer bileşenlerinin değerlerinin azalmasına neden olmuştur.

#### 4.4.2. Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları

En iyi sıvı ürün verimine ulaşılan sıcaklık olan 500 °C'deki katalizör kullanılmadan ve katalizör kullanılarak elde edilen biyoyağa ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.10 Katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağın FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.11 Katalizör kullanılarak elde edilen biyoyağın FT-IR Spektrumu.

FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde, her iki bileşen için alınan spektrumların neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu spektrumlardaki  $3300\text{ cm}^{-1}$  deki pik sıvı ürünün yapısındaki  $-\text{OH}$  ve  $-\text{NH}$  gruplarının gerilme titreşimlerine aittir.  $3120\text{ cm}^{-1}$  pik yapıda aromatik grupların ( $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) ve doymamışlığın göstergesidir.

2950 ve 2920  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler  $-\text{CH}$  (alkan) gerilme pikleri iken 1440 ve 1320  $\text{cm}^{-1}$  pikleri ise alifatik eğilme pikleridir. 2880  $\text{cm}^{-1}$  piki ise bileşenlerin arasında aldehit grubunun varlığını göstermektedir. 2210 ve 2060  $\text{cm}^{-1}$  pikleri yapıda bulunan üçlü bağ içeren fonksiyonel gruplara aittir (alkin, nitril). Yapıdaki karbonil gruplarına ( $-\text{C}=\text{O}$ ) ait pikler ise 1705 ve 1660  $\text{cm}^{-1}$  pikleri iken, yakın bölgedeki 1550  $\text{cm}^{-1}$  piki ise yapıda amin ( $-\text{NH}$ ) ve alken ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) gruplarına işaret etmektedir. 750  $\text{cm}^{-1}$  deki pik ise yapıdaki süstitüe benzene işaret etmektedir.

#### 4.4.3. Biyoyağın Kalorimetrik Analizi

En iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklık olan 500  $^{\circ}\text{C}$ ' deki katalizör kullanılarak ve katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağın kalorifik değerleri tespit edilmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleşen piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın ısıl değerinin 31.157 MJ/kg, katalizör kullanılarak gerçekleşen piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağın ısıl değerinin ise 27.609 MJ/kg olduğu görülmüştür. Fuel oilin ısıl değeri (40.19 MJ/kg) ile kıyasladığımızda ısıl değerin düşük olduğu ama belirli oranlarda yakıtlarla karıştırılabilir olduğu düşünülmektedir. Katalizör kullanılarak gerçekleşen piroliz işlemi sonucunda daha yüksek verimle sıvı ürün elde edilmesine karşı bu ürünün kalorifik değeri, katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün kalorifik değerine göre % 11.4 daha düşüktür. Bu durum verimin artmasının kalorifik değeri olumsuz etkilediğinin göstergesidir.

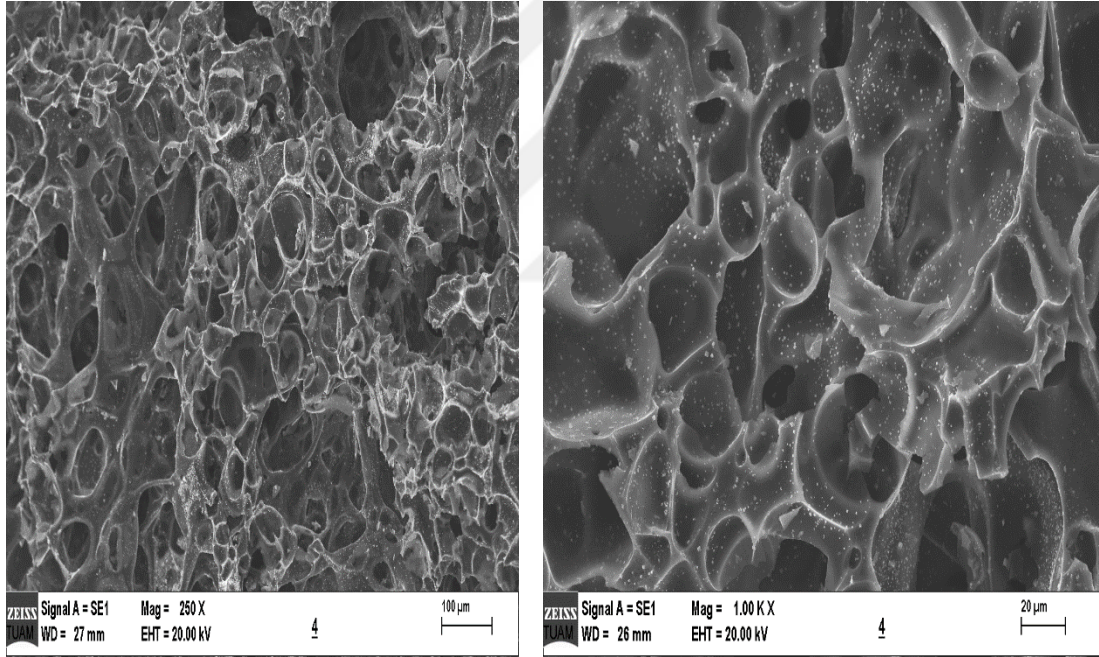
#### 4.4.4. Biyoyağın Elementel Analizi

Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizi sonuçları C: % 60.43, H: % 5.98, N: % 14.45 , S: % 1.32 ve O: % 17.82 katalizör kullanılarak yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizi sonucu ise C: % 68.2, H: % 6.25, N: % 11.86 , S: % 1.50 ve O: % 12.19 olarak bulunmuştur.

#### 4.5 Katı Ürünün (Char) SEM Görüntüsü

Piroliz deneyleri sonrası oluşan katı ürünün yüzey yapısını, karakterize etmek için 500 °C’de sıcaklıkta, 0.50 L/dk akış hızında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 20 dk alıkonma süresinde ve 1:1 katalizör oranında elde edilen katı ürünün farklı kısımlarından taramalı elektron mikroskobu ile çekimleri yapılmıştır.

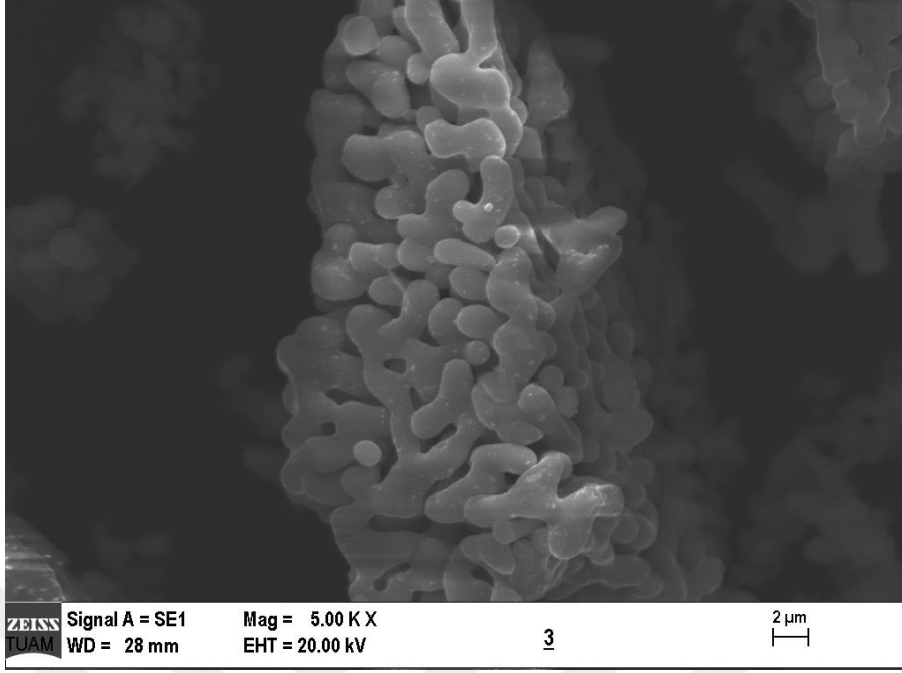
Şekil 4.12 (a), (b) ve Şekil 4.13’ de piroliz sonrasında oluşan katı ürünlerin SEM görüntülerine bakıldığında katalizörsüz katı ürünün SEM görüntüleri 250 ve 1000 kez büyütülerek, katalizörlü katı ürünün SEM görüntüsü ise 5000 kez büyütülerek çekilmiştir.



(a)

(b)

**Şekil 4.12** Katalizör kullanılmadan elde edilen katı ürünün (a) 250 kez (b) 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

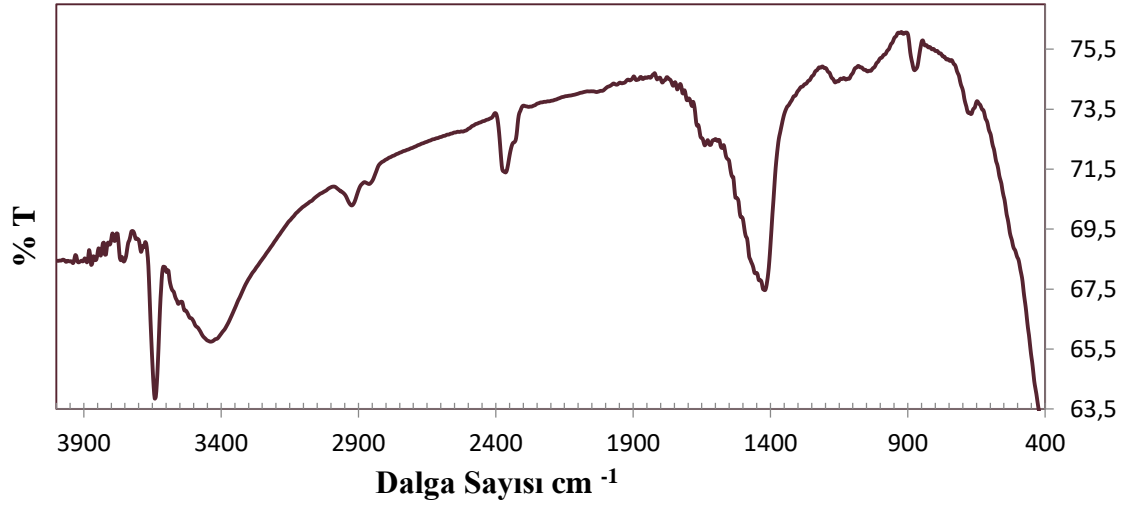


**Şekil 4.13** Katalizör kullanılarak elde edilen katı ürünün 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.

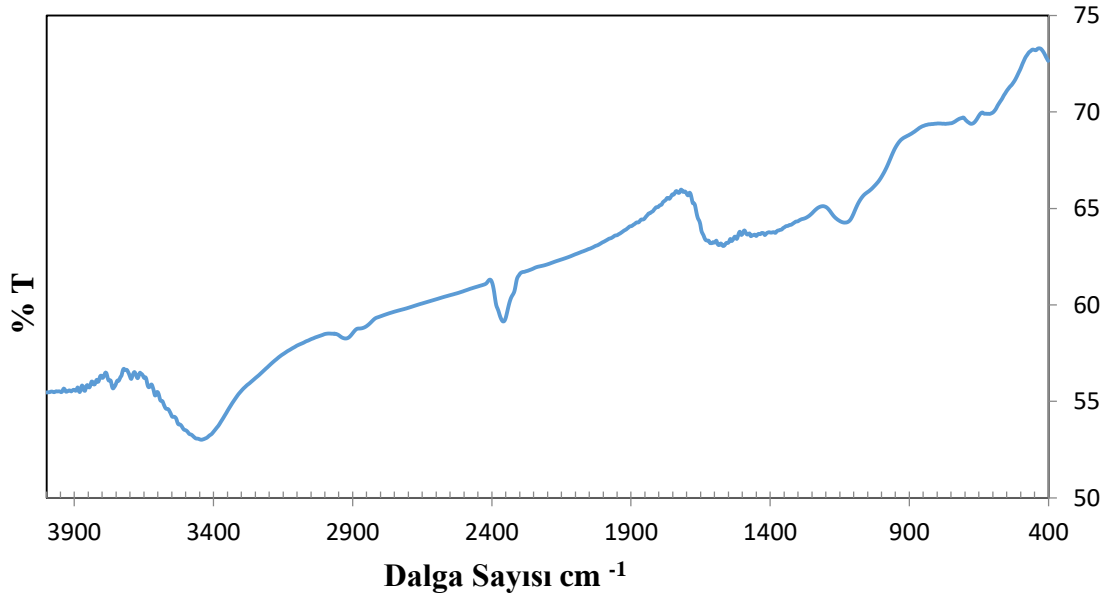
Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edile katı ürünün SEM görüntüleri hammaddeye ait görüntülerle karşılaştırıldığında yapısının ipliksi halden gözenekli bir hale dönüştüğü gözlenmiştir. Katalizör kullanılarak yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edile katı ürünün SEM görüntüsüne bakıldığında ise topaklanma meydana geldiği belirlenmiştir.

#### **4.6 Katı Ürünün (Char) FTIR Spektroskopisi Sonuçları**

500 °C de katalizörsüz ve katalizör kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlere ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' te verilmiştir.



Şekil 4.14 Katalizör kullanılarak elde edilen katı ürünün FT-IR Spektrumu.



Şekil 4.15 Katalizör kullanılmadan elde edilen katı ürünün FT-IR Spektrumu.

Katalizör varlığında gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen katı ürünün IR spektrumu incelendiğinde baskın piklerin CaO'e ait 3640, 3450, 1615, 1415 ve 870  $\text{cm}^{-1}$  pikleri olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar literatür ile uyum içerisindedir. Aynı zamanda yapıda karbon varlığını gösteren 2930, 2850 pikleri de bulunmaktadır. Öte yandan katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz işleminden elde edilen katı ürünün spektrumu da yapıda karbon varlığını gösteren pikleri içermektedir.

Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen piroliz işleminden elde edilen katı ürünün spektrumu ile karşılaştırıldığında CaO'e ait piklerin çıkarılmış hali ortaya çıkan spektrum ile neredeyse aynıdır.

#### **4.7 Katı Ürünün (Char) Elementel Analiz Sonuçları**

Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün (char) elementel analiz sonuçları C: % 48.60, H: % 2.34 , N: % 11.78 , S: % 1.50 ve O: % 35.78 olarak bulunmuştur.



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar;

- İşlenmiş deri atığına uygulanan ön analizlerde hammaddenin % 45.62 nem % 5.24 kül , % 43.35 uçucu madde ,içerdiği tespit edilmiştir.
- İşlenmiş deri atığına uygulanan bileşen analizinde % 0.34 yağ içerdiği belirlenmiştir.
- Piroliz işlemleri için kullanılacak olan işlenmiş deri atığının elementel analizi sonuçları C: % 40.14, H: % 5.29, N: % 14.4 , S: % 1.54 ve O: % 38.58 olarak bulunmuştur.
- Hammaddenin SEM görüntülerine bakıldığında ipliksi bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.
- Ham maddenin FT-IR spektrumu incelendiğinde yapıdaki hidroksil (-OH) ve amin (-NH) gruplarının gerilme titreşimleri, aromatik grupların ve alifatik grupların varlığını gözlenmiştir. Karbonil (-C=O) gruplarına, karbon-karbon ikili (-C=C-) bağlarından kaynaklanan doymamışlığa veya -NH grubu eğilmesi tespit edilmiştir. Yine yapıdaki alifatik gruplara ait eğilme titreşimleri gözlenmiştir.
- Piroliz sonrası oluşan sıvı ürün verimine reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için 400, 500, 600, 700 °C 'de yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça genel olarak sıvı ürün veriminin düştüğü gaz ürün veriminin arttığı görülmüştür. Bu yüzden en uygun sıcaklık değeri olarak 500 °C belirlenmiştir.
- Piroliz sonrası oluşan sıvı ürün verimine akış hızının etkisini incelemek için 0.25, 0.50, 1 L/dk N<sub>2</sub> sürükleyici gaz akış hızlarında yapılan deneylerde akış hızı arttıkça gaz ürün veriminin azaldığı sıvı ürün veriminin 0.25-0.50 L/dk N<sub>2</sub> akış hızları arasında artış gösterdiği gözlenmiştir. Akış hızı için en uygun değer 0.50 L/dk N<sub>2</sub> olarak belirlenmiştir.

- Piroliz sonrası oluşan sıvı ürün verimine ısıtma hızının etkisini incelemek için 25, 50, 100 °C/ dk ısıtma hızında yapılan deneylerde hızlı ısıtma gaz ürün verimini arttırırken, sıvı ürün veriminin 25-50 °C/ dk arasında artış gösterdiği gözlemlenmiştir. En uygun ısıtma hızı 50 °C/ dk olarak belirlenmiştir.
- Piroliz sonrası oluşan sıvı ürün verimine alıkonma süresinin etkisini incelemek için 10, 20, 30 dk alıkonma sürelerinde yapılan deneylerde alıkonma süresi artarken gaz ürün verimi artarken, sıvı ürün veriminin 10-20 dk arasında artış gösterdiği gözlenmiştir. Alıkonma süresi için en uygun değer 20 dk olarak belirlenmiştir.
- Piroliz sonrası oluşan sıvı ürün verimine etki eden parametreler için en uygun değerler olan 500 °C piroliz sıcaklığında, 50°C/dk ısıtma hızında, 0.5 L/dk N<sub>2</sub> sürükleyici gaz akış hızında, 20 dk alıkonma süresinde elde edilen verim % 35.45 olarak hesaplanmıştır.
- Piroliz sonrası oluşan sıvı ürün verimine katalizör oranının etkisini incelemek için sırasıyla kütlece 1:1 ,1:2, 2:1 ,4:1 katalizör oranlarında yapılan deneylerde en uygun katalizör oranı kütlece 1:1 (Biyokütle : CaO) olarak belirlenmiştir.
- Maksimum sıvı ürün (biyoyağ) verimi, 20 dk alıkonma süresinde, 500 °C piroliz sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında, 0.5 L/dk N<sub>2</sub> sürükleyici gaz akış hızında ve kütlece 1:1 katalizör oranında elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen maksimum sıvı ürün verimi % 49 olarak hesaplanmıştır.
- Biyokütlenin katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucunda elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonuçları incelendiğinde biyoyağın bileşiminin yaklaşık % 28' inin diizooktil ftalat (ester, DOP) bileşiğinden oluştuğu belirlenmiştir.

- Kütlece 1:1 Biyokütle-katalizör oranı kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneyi sonucunda elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonuçları incelendiğinde biyoyağın bileşiminin yaklaşık % 82,5 inin diizooktil ftalat bileşiğinden oluştuğu belirlenmiştir.
- En iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklık olan 500°C'deki katalizör kullanılmadan ve katalizör kullanılarak biyoyağa ait FT-IR spektrumları incelendiğinde sıvı ürünün yapısındaki –OH ve –NH gruplarının gerilme titreşimleri, aromatik grupların (–C=C–H) ve doymamışlığı , –CH (alkan) gerilme pikleri , alifatik eğilme pikleri ve aldehit grubuna ait gerilme titreşimleri gözlemlenmiştir.
- En iyi verimlerin elde edildiği katalizörlü ve katalizörsüz sıvı ürünlerin kalorifik değeri sırasıyla 27.609 MJ/kg -31.157 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Katalizör kullanılarak gerçekleşen piroliz işlemi sonucunda daha yüksek verimle sıvı ürün elde edilmesine karşı bu ürünün kalorifik değeri, katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün kalorifik değerine göre % 11.4 daha düşüktür. Buda verimin artmasının kalorifik değeri olumsuz etkilediğinin göstergesidir.
- Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizi sonuçları C: % 60.43, H: % 5.98, N: % 14.45 , S: % 1.32 ve O: % 17.82 olarak bulunmuştur.
- Katalizör kullanılarak yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizi sonucu ise C: % 68.2, H: % 6.25, N: % 11.86 , S: % 1.50 ve O: % 12.19 olarak bulunmuştur.

- Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri hammaddeye ait görüntülerle karşılaştırıldığında yapısının ipliksi halden gözenekli bir hale dönüştüğü gözlemlenmiştir. Katalizör kullanılarak yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün SEM görüntüsüne bakıldığında ise topaklanma meydana geldiği belirlenmiştir.
- Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünün (char) elementel analiz sonuçları C: % 48.60, H: % 2.34 , N: % 11.78 ve S: % 1.50 , O: % 35.78 olarak bulunmuştur.
- Sonuç olarak, işlenmiş deri atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün hem bir yakıt olarak hem de kimyasal madde elde edebilmek için hammadde olarak kullanılabilirliği belirlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ader, G., Buck, F.R. (1979). Organic Wastes as an Energy Source, Study for Energy Technology Support Unit, Harwell, UK.
- Agrawalla, A., Kumar, S. and Singh, R.K. (2011). Pyrolysis of Groundnut De-Oiled Cake and Characterization of the Liquid Product, *Bioresource Technology*, **102**: 10711–10716.
- Akgül, M. (2003). Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, TMMOB, 281-283, Kayseri.
- Akpınar, A., Kömürcü, M. and Kankal, M. (2009). Türkiye’de Hidroelektrik Enerjinin Durumu ve Geleceği, WECTNC Türkiye 11. Enerji Kongresi, Bildiriler
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2006). Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* **18**: 535-542.
- ASTM D 1102-84, (1982). Standart test method for ash in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- ASTM E 897-82, (1982). Standart Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample Refus Derived Fuel-3. In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.
- Ataman, A.R. (2007). Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Kamu Yönetimi ve Siyaset Anabilim Dalı, Ankara.
- Ateş, F., Pütün, A.E. and Pütün, E., (2005). Catalytic pyrolysis of perennial shrub, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**:299-304.
- Aysu, T. and Küçük, M.M. (2013). Liquefaction of *Heracleum persicum* by supercritical fluid extraction. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **35**:1787-1795.

- Balcı, S., Doğu, T. and Yücel, H., 1993, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32**:2573-2579.
- Ben-Iwo, J., Manovic, V. and Longhurst, P. (2016). Biomass resources and biofuels potential for the production of transportation fuels in Nigeria, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **63**: 172–192
- Bergius, F. (1987). Conversion of wood to carbohydrates, *Industrial and Engineering Chemistry Research* , **29**:247–253.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar J. and Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, Wheat Straw, Rice Straw and Rice Husk. *Bioresource Technology*, **237**: 57-63.
- Boyle, G. (1996). *Renewable Energy; Power for a Sustainable Future*, Oxford University Press, United Kingdom.
- Bridgwater, A.V.(1990). Biomass pyrolysis technology, biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 489-496.
- Bridgwater, A.V. and Bridge,S.A. (1991). A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation.Elsevier Applied Science,London and NewYork.
- Bridgwater, A.V. and Cottom, L.M. (1992), Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, Edited by G. Grassi, A. Collina and H.Zibetta, Elsevier Applied Science, London and New York, 679-692.
- Bridgwater., A.V.(1994).Catalysis in Thermal Biomass Conversion. *Applied Catalysis, A General*, 116, 5-47.
- Bridgwater, A.V. (1996). Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catalysis Today*, Vol:29, 285-295.

- Bridgwater, A.V., Toft, A. J. and Brammer, J. G., (2002). A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**:181-248.
- Bridgwater, A.V.(2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*,**91**: 87-102.
- Bridgwater, T. (2006). Review Biomass for Energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**: 1755-1768.
- Budak N., Bayındır H. and Yücel L.H. (2009). Dizel motorlarda biyodizel kullanımının performans ve egzoz emisyonları açısından değerlendirilmesi, V.Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 123-130.
- Chen, D., Zhou, J.and Zhang, Q. (2014). Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo, *Bioresource Technology*, **169**: 313-319.
- Chen,G., Andries, J.and Luo,Z.(2003).Biomass pyrolysis/gasification for product gas production the overall investigation of parametric effects. *Energy Conversion and Management* ,**44**:1875-1884.
- Çoban, H. , (2016). Keçiboynuzu Küspesinin Pirolyzi İle Biyoyakıt Eldesi ,Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyonkarahisar.
- Çubuk, M. (1999). Orhaneli linyiti-biyokütle karışımının akışkan yatakta yakılmasında çevre kirliliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals , *Energy Conversion and Management*, **42**: 1357-1378.
- Demirtaş, S. (2010). Avrupa Birliği ve Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlarda biyokütlenin önemi, 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Drahor, G., Kumlutaş D. and Göktürkler G. (2001). Dünya 'da ve Türkiye 'de Jeotermal Enerji ve Kullanımı, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir.

- Encinar, J. M., Gonzales, J. F. and Gonzales, J.,(2000). Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. product yields and compositions, *Fuel Processing Technology*, **68**: 209-222.
- Ertay, C. (2011). Fizik 9 Ders Kitabı, Paşa Yayıncılık, Ankara.
- ETKB, (2011). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, MaviKitap, Ankara.
- Fang *et al.* (2019). Pyrolysis characteristics and Cr speciation of chrome-tanned leather shavings: influence of pyrolysis temperature , *Energy Sources* , **7**: 881-891.
- Filho, A.T. , Lange , L.C., Melo, G.C. and Praes, G.E. (2016). Pyrolysis of chromium rich tanning industrial wastes and utilization of carbonized wastes in metallurgical process, *Waste Management*, **48**: 448-456.
- Ganesh, A. and Banerjee, R. (2001). Biomass Pyrolysis for Power Generation - A Potential Technology, *Renewable Energy*, **22**: 9-14.
- Garcia, L. ,Salvador, M.L. ,Arauzo, J. and Bilbao, R. (2001) .Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,**58**:491-501.
- Goyal, H.B. , Seal, D. ve Saxena, R.C. (2008). Bio-fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**: 504- 517.
- IEA, (2012). International Energy Agency.
- Kader, M., Islam, M., Parveen, M., Haniu, H. and Takai, K. (2013). Pyrolysis decomposition of tamarind seed for alternative fuel, *Bioresource Technology*, **149**: 1-7.
- Kaygusuz, K. (2004). Hydropower and the World's Energy Future. *Energy Sources*, **26**:215-224.
- Kaygusuz, K. and Keleş, S. (2009). Use of Biomass as a Transitional Strategy to a Sustainable and Clean Energy System, *Energy Sources*, **31**:86-97.

- Keleş, R., Hamamcı, C. and Çoban, A. (2009). Çevre Politikası , İmge Kitabevi Yayınları, 9. Baskı, Ankara .
- Keskin, M.H. (2006). Stratejik açıdan Avrupa Birliği enerji politikası ve uluslararası güvenlik sistemine etkisi,. Doktora tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.
- Klass, D.L. (1998). Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press New York.
- Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. and Pütün, E., (2001). Fix-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell:A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, *Energy Sources*, **22**: 913-924.
- Külekcı, Ö.C. (2009). Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, **2**: 83-91.
- Mahlia, T.M.I., Abdulmuin, M.Z., Alamsyah, T.M.I. and Mukhlisien, D. (2001). An Alternative Energy Source from Palm Wastes Industry for Malaysia and Indonesia, *Energy Conversion and Management*, **42**: 2109-2118.
- Marcilla , A., Leon , M., Garcia , A.N., Banon, E. and Martinez, P. (2012). Upgrading of Tannery Wastes under Fast and Slow Pyrolysis Conditions, *Industrial and Engineering Chemistry Research* , **51**: 3246–3255.
- Mckendry, P. (2002). Energy Production from Biomass (Part 2):Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, **83**: 47-54.
- Meier, D. and Rupp, M. (1991). Direct catalytic liquefaction technology of biomass:Status and review, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation,A.V.Bridgwater and G.Grassi(Eds.), Elsevier Applied Science, 155-176, London.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. and Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, *Energy & Fuels*, **20**: 848 – 889.

- Murvvanashyaka, J.N., Pakdel, H. , Roy, C. (2001). Separation of Syringol from Birch Wood-derived Vacuum Pyrolysis Oil, *Separation and Purification Technology*, **24**:155-165.
- Olgun, H., Doğru, M. and Howart, C.R.(1999). Katı atıkların enerji dönüşümünde kullanılması ve gazlaştırıcılar, IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 835-853.
- Ölçüm, T. (2006). Biyodizel teknolojisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pindoria, R.V., Chatzakis, I.N., Lim, J.-Y., Herod, A.A., Dugweil, D.R. and Kandiyoti, R. (1999). Hydropyrolysis of Sugar Cane Bagasse: Effect of Sample Configuration on Bio-oil Yields and Structures from Two Bench-scale Reactors , *Fuel*, **78**: 55-63.
- Prasad, S.K. and Mohanty, K. (2014). Comparison of Yield and Fuel Properties of Thermal and Catalytic Mahua Seed Pyrolytic Oil. *Fuel*, **117**: 372–380.
- Pütün, A.E.,Uzun,B.B.,Apaydın,E. and Pütün,E. (2005).Bio-oil from olive Oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under differentc onditions. *Fuel Processing Technology*, **87**:25–32.
- Robertson, A.M. (1977). Farm Wastes Handbook Scottish farm Buildings, Investigation Unit.
- Russel, E.W. (1977). The Role of Organic Matter in Soil Fertility, Agricultural Efficiency, The Royal Society, London.
- Saraçoğlu, N. (2008). Modern enerji ormancılığı-ormanlardan biyokütle enerjisi üretimi ve çözümlenmeler, Orman Genel Müdürlüğü Toplantısı, Ankara.
- Sawayama, S., Minowa, T. and Yokoyama, S.Y. (1999). Possibility of renewable energy production and CO2 mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae, *Biomass & Bioenergy*, **17**: 33-39.
- Sellin, N., Krohl, D.R., Marangoni, C. and Souza, O. (2016), Oxidative fast pyrolysis of banana leaves in fluidized bed reactor, *Renewable Energy*, 56-64.

- Sunol, Z.S.G. and Sunol, A.K. (1994). Pyrolysis of coal. Coal Resources Properties Utilization, O. Kural (Ed.),337-351,İstanbul.
- Şenel, M. C. ve Koç, E. (2015). Dünyada ve Türkiye’de rüzgâr enerjisi durumu - genel değerlendirme, *Mühendis ve Makine* , **663** : 46-56.
- Şensöz, S. and Angın, D., (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed pres cake Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the products yields, *Bioresource Technology*, **99**: 5492-5497.
- Şimşek, Y.E. (2006). C3 enerji bitkisi olan enginar (*cynara cardunculus* L.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- TP, (2017). 2016 Yılı Ham Petrol ve Doğalgaz Sektör Raporu, Türkiye Petrolleri Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı.
- Turan, A.Z. (2009). Linyit biyokütle karışımlarının oksijen ortamında yakılması,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Turan, S. (2006). Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Konya.
- Türe, E. (2001). Hidrojen Enerjisi ,Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara.
- Türkiye Çevre Vakfı, (2006). Türkiye’nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Türkiye Çevre Vakfı Yayınları, Ankara.
- Uzun, B.B.,Pütün,A.E. and Pütün,E. (2006). Fast pyrolysis of soybean cake:Product yields and compositions. *Bio resource Technology*, **97**: 569-576.
- Ültanır, M.Ö. (1996). Türkiye'nin Biyokütle Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır, Bilim ve Teknik, 342.
- Yaman, S., Şahan, M., Haykiri-Açma, H., Şeşen, K. and Küçükbayrak, S. (2000). Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste, *Fuel Processing Technology*, **68**: 23-31.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, *Energy Conversion and Management*, **45**: 651-671.

Yılmaz ,O. (2005). Deri Sanayii Katı Atıklarından Aktif Karbon Üretilebilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, İzmir.

Zanzi, R., Sjöström and K. Björnbom, E. (1996). Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, **75**: 545-550.

Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. and Xiao, G.(2009). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, **100**: 1428-1434.

Zheng, J. , Zhu, X., Guo,Q. and ZHU,Q. (2006). Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel. *Waste Management* , **26**:1430-1435.

#### **İnternet Kaynakları**

1) <http://cygm.csb.gov.tr> 17.04.2018

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sinem KARAASLAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : ELAZIĞ 05.10.1993  
Yabancı Dili : İngilizce  
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 507 187 04 93 - sinemkaraaslan\_23@hotmail.com

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyonkarahisar Cumhuriyet Lisesi, (2007-2011)  
Lisans : Fırat Üniversitesi , Kimya Mühendisliği Bölümü  
(2011-2015)  
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri  
Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,  
(2016-2019)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Oruçoğlu Yağ T. A.Ş. (Stajyer) : Temmuz 2013 – Ağustos 2013  
Afyon Çimento T. A. Ş. (Stajyer) : Temmuz 2014 – Ağustos 2014  
Afyonkarahisar Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisi : Eylül 2015 – Mart 2016  
Palalı Çizme – D.O.T.P Üretim Tesisi ( Üretim Mühendisi) : Ekim 2016 – Nisan 2016  
Metin Helva ve Reçelleri (Satın Alma Sorumlusu ) : Haziran 2017 – Ekim 2017  
Bakır Sülfat Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. (Laboratuvar Sorumlusu) : Mayıs 2018 – Halen

Diğer konular

Temel Yangın Eğitimi Afyonkarahisar İtfaiye Dairesi Başkanlığı :15.01.2018

ISO 9001:2015 Kalite Yönetim Sistemi Temel Eğitimi (Ağustos 2018)

ISO 9001:2015 Kalite Yönetim Sistemi Dökümantasyon Eğitimi (Ağustos 2018)

ISO 9001:2015 Kalite Yönetim Sistemi İç Tetkik Eğitimi (Ağustos 2018)

