

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK BİYOKÜTLELERDEN PİROLİZ YÖNTEMİ İLE
HİDROJENCE ZENGİN SENTEZ GAZI ÜRETİMİ

KAMER SOLMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK BİYOKÜTLELERDEN PİROLİZ
YÖNTEMİ İLE HİDROJENCE ZENGİN
SENTEZ GAZI ÜRETİMİ

KAMER SOLMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ÖZGÜN YÜCEL

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**HYDROGEN RICH SYNTHESIS GAS
PRODUCTION FROM WASTE BIOMASS
WITH PYROLYSIS METHOD**

KAMER SOLMAZ

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ÖZGÜN YÜCEL

GEBZE
2021

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 07/05/2021 tarih ve 2021/21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/05/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Kamer Solmaz'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Özgün Yücel

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Enes Oruç

ÜYE

: Prof. Dr. Hasan Sadıkoğlu

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada atık biyokütle kaynağı olan fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğundan sabit yataklı reaktör kullanılarak sentez gazı üretilmiştir. Fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğuna ek katalizör olarak kalsine edilmiş dolomit kullanılmıştır. Deneysel çalışması iki kademedeyi kapsamıştır. İlk olarak fındık kabukları, odun peleti ve ceviz kabukları örneklerindeki kül, nem, sabit karbon, uçucu madde, ve bileşen tayinleri yapılmıştır. İkinci kademedeyi ise, sürükleyici gaz ortamında (N₂) numuneye sabit yataklı boru tipi reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı değiştirilerek ürün verimlerine etkisi belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Katalizör kullanmadan yapılan deneyler sonucunda maximum hidrojen verimine (%37,36) 900°C de fındık kabuğu numunesinden ulaşılmıştır. Kalsine edilmiş dolomit katalizörü ile yapılan analiz sonucunda ise maksimum hidrojen verimi (%37,68) 800°C de odun peleti numunesinden ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Sentez Gazı, Piroliz.

SUMMARY

In this work, synthesis gas was produced using a fixed bed reactor from the hazelnut shells, wood pellets and walnut shells, which are waste biomass sources. Calcined dolomite was used as an additional catalyst to hazelnut shell, wood pellets and walnut shell. Experimental study took place in two stages. First, moisture, volatile matter, fixed carbon, ash and component determinations were made in the samples of hazelnut shells, wood pellets and walnut shells. In the second stage, pyrolysis process was applied to the sample in the sweeping gas environment (N_2) in a fixed bed tubular reactor. The effect on product yields was determined by changing the pyrolysis temperature, and the most suitable pyrolysis conditions were investigated considering the liquid product yield.

As a result of experiments without using a catalyst, the maximum hydrogen yield (37.36%) was obtained from the hazelnut shell sample at 900 °C. As a result of the analysis made with calcined dolomite catalyst, maximum hydrogen yield (37.68%) was measured from wood pellet sample at 800 °C.

Key Words: Biomass, Synthesis Gas, Pyrolysis.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde, değerli bilgi ve birikimini benden hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Özgün YÜCEL'e,

Laboratuvar çalışmam sırasında bilgi ve desteğini benden esirgemeyen Dr. Ebubekir SİDDİK'a

ve bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, manevi desteğini esirgemeyen annem, babam, kardeşim ve eşime teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. BİYOKÜTLE	4
2.1. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi	5
2.2. Biyokütle’nin Kimyasal Yapısı	6
2.2.1. Selüloz	7
2.2.2. Hemiselüloz	8
2.2.3. Lignin	9
3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	11
3.1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri	11
3.1.1. Kurutma	11
3.1.2. Boyut Küçültme	12
3.1.3. Peletleme	12
3.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri	12
3.2.1. Yakma	12
3.2.2. Gazlaştırma	13
3.2.3. Piroliz	15
3.2.4. Sıvılaştırma	18
3.3. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri	19
3.3.1. Fermantasyon	19
3.3.2. Anaerobik Fermantasyon	19
3.3.3. Mekanik Ekstraksiyon	20

4. KATALİZÖR SEÇİMİ	21
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	22
6. YAPILAN ÇALIŞMALAR	30
6.1. Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri	30
6.1.1. Nem Miktarı Tayini	30
6.1.2. Kül Miktarı Tayini	31
6.1.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini	32
6.1.4. Sabit Karbon Tayini	32
6.2. Hammaddeye Uygulanan Bileşen Analiz Tayinleri	32
6.2.1. Ekstraktif Madde Tayini	32
6.2.2. Hemiselüloz Tayini	33
6.2.3. Lignin Tayini	34
6.2.4. Selüloz Miktarının Hesaplanması	35
6.3. Katalizöre Uygulanan Karbonizasyon Tayini	36
6.4. Sabit Yataklı Piroliz Deney Sistemi	37
7. DENEY SONUÇLARI	39
8. TARTIŞMALAR	55
KAYNAKLAR	57
ÖZGEÇMİŞ	63
EKLER	64

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Açıklamalar

Kısaltmalar

CK	:	Ceviz Kabuğu
CKD	:	Ceviz Kabuğu + Dolomit
FK	:	Fındık Kabuğu
FKD	:	Fındık Kabuğu + Dolomit
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MTEP	:	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
OP	:	Odun Peleti
OPD	:	Odun Peleti + Dolomit
SEM	:	Spektral eleman yöntemi
XRD	:	X-ışını difraksiyon spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli.	6
2.2: Tga'da Hemiselüloz, Selüloz ve Ligninin Piroliz Eğrisi.	7
2.3: Selülozun Yapısı.	8
2.4: Hemiselüloz'un Yapısı.	8
2.5: Lignin'in Yapısı.	9
3.1: Biyokütle Gazlaştırıcı Tipleri İçin Uygulanabilirlik Aralığı.	14
3.2: Biyokütle Pirolizi'nin Enerji Dönüşüm Süreci.	15
5.1: Biyokütle Piroliz/Gazlaştırma Diyagramı.	21
5.2: 5-10-15 mm İçin Ürün Verimleri.	23
5.3: Reaktör Sisteminin Şeması.	25
6.1: Kül Fırınında Numuneler.	31
6.2: Ekstraksiyon İşlem.	33
6.3: NaOH ile Muamele Edilen Numuneler.	34
6.4: Yıkama İşlemi Yapılan Numune.	35
6.5: Sabit Yataklı Reaktör.	38
7.1: Fındık Kabuğu Numunesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Sonuçları (800°C).	45
7.2: Fındık Kabuğu Numunesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Sonuçları (900°C).	45
7.3: Odun Peleti Numunesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Sonuçları (800°C).	46
7.4: Odun Peleti Numunesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Sonuçları (900°C).	47
7.5: Ceviz Kabuğu Numunesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Sonuçları (800°C).	48
7.6: Ceviz Kabuğu Numunesinin Katalizörlü ve Katalizörsüz Piroliz Sonuçları (900°C).	48

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
7.7: Fındık Kabuğuna ait XRD Sonuçları.	50
7.8: Odun Peletine ait XRD Sonuçları.	50
7.9: Ceviz Kabuğuna ait XRD Sonuçları.	51
7.10: Fındık Kabuğuna ait FTIR Sonuçları.	52
7.11: Ceviz Kabuğuna ait FTIR Sonuçları.	53
7.12: Odun Peleti'ne ait FTIR Sonuçları.	53



TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.1: Farklı Piroliz Sıcaklıklarında Kütle Dengesi ve Gaz Konsantrasyonları.	22
5.2: Fındık Kabuğu ve birkaç Biyokütlenin Proximate Analiz Sonuçları.	24
5.3: Fındık Kabuğu (Hh) ve birkaç Biyokütlenin Ultimate Analiz Sonuçları.	24
5.4: Odun Peleti Biyokütlesinin Ultimate ve Proximate Analiz Sonuçları.	24
5.5: Biyokütlelerin Proximate Analiz Sonuçları.	27
5.6: Biyokütlelerin Proximate Analiz Sonuçları.	28
5.7: Biyokütlelerin Kimyasal Analiz Sonuçları.	28
7.1: Fındık Kabuğunun Temel Özellikleri.	39
7.2: Odun Peletinin Temel Özellikleri.	40
7.3: Ceviz Kabuğunun Temel Özellikleri.	40
7.4: Fındık Kabuğu'nun Piroliz Sonuçları.	41
7.5: Fındık Kabuğu ve Dolomitin Piroliz Sonuçları.	42
7.6: Odun Peletinin Piroliz Sonuçları.	42
7.7: Odun Peleti ve Dolomitin Piroliz Sonuçları.	43
7.8: Ceviz Kabuğu'nun Piroliz Sonuçları.	43
7.9: Ceviz Kabuğu ve Dolomitin Piroliz Sonuçları.	44

1. GİRİŞ

Ülkelerin ekonomik ve sosyal olarak kalkınmasında ayrıca toplumsal refahın arttırılmasında en önemli etken enerjidir [Alkaisi et al., 2017]. Dünya nüfusunun her geçen gün artması ve artan teknoloji ihtiyacı ile doğru orantılı olarak insanoğlunun enerjiye olan ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır. Türkiye enerji ihtiyacının %38 'ini petrolden, %23'ünü doğalgazdan, %27'sini kömürden, %12'sini ise yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlamaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları şu şekildedir; rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidroelektrik enerji, jeotermal enerji, biyoenerji ve hidrojen enerjisi. Hidrojen doğada en bol bulunan, rengi kokusu olmayan en hafif elementtir. Birincil enerji kaynaklarını kullanan hidrojen su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen doğal bir yakıt değil sentetik bir yakıttır. 21. yüzyılın enerjisi olarak adlandırılan hidrojen enerjisi temiz, bol ve çevreye zarar vermeyen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Ayrıca hidrojenin taşınmasında zorlukların yaşanmaması, hidrojenin faydaları arasında sayılabilir. Hidrojen iki şekilde kullanılmaktadır. İlki yakıt pili bir diğeri ise doğrudan yanmalı motor teknolojisidir [Tutar ve Eren, 2011].

Enerji kaynakları arasında ise son zamanların öne çıkan ismi biyokütle enerjisidir. Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle enerjisi, organik malzemelerin yakılması ile elde edilen bir tür enerjidir. Biyokütle; sürdürülebilirlik, kolaylıkla bulunabilirlik ve çevre dostu olması gibi önemli avantajlara sahiptir [Sriram and Shahidehpour, 2005]. Biyokütle, ısı ve enerji üretiminde kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları arasında sıvı, katı ve gaz ürünler verebilen tek enerji kaynağıdır [Bridgwater and Peacocke, 2000]. Yaklaşık 15 yıl sonra, kimya endüstrisi için hammaddelerin %30'u kadarının yenilenebilir biyokütleden üretileceği tahmin edilmektedir [Dutta et al., 2013].

Biyokütle kullanımı için dönüşüm teknolojileri üç ana kategoriye ayrılabilir: fiziksel süreçler, termokimyasal süreçler ve biyokimyasal süreçler. Termokimyasal dönüşüm işlemleri gazlaştırma, piroliz, yakma ve doğrudan sıvılaştırma olarak alt bölümlere ayrılabilir. Piroliz, biyokütleyi hava yokluğunda ısıtarak metanol, hidrojen, etanol veya metan gibi çeşitli enerji kaynaklarına dönüştürülebilir. Amaç, biyokütle pirolizinden kaynaklanan sıvı ürünlerin verimini en üst düzeye çıkarmaktır [Demirbaş, 2001]. Biyokütle maddelerin oksijensiz ortamda ısıl bozunma işlemi

olarak tanımlanan piroliz işlemi sonucunda, karbonca zengin katı ürün, yağimsı yapıda sıvı ürün ve hidrokarbonca zengin gaz ürün elde edilir [Çağlar ve Demirtaş, 2000]. Termokimyasal yollarla biyokütle karbonmonoksit, karbondioksit, metan ve hidrojenin karışımı olan sentez gazına dönüştürülür. Sentez gazı ise buhar ıslahı ile biyohidrojene dönüştürülebilir [Kumar and Sarkar, 2011].

Çeşitli biyokütle kaynaklı son ürünler üretmek için kullanılabilecek bir dizi biyokütle hammaddesi bulunmaktadır. Buradaki odak noktası, yakıtlar ve kimyasallar için lignoselülozik biyokütle kullanımıdır. Bu lignoselülozik biyokütle hammaddeleri, orman veya tarımsal kaynaklara dayalı olabilir [Kumar and Sarkar, 2011]. Türkiye özellikle Karadeniz bölgesi fındık bakımından çok zengindir. Bu çalışmada, ülke ekonomisine fındık içinin katkısı olduğu kadar fındık kabuğu'nun da katkısı olması hedeflenmiştir. Buna ek olarak kullanılan ceviz kabuğu ise yine Türkiye'de oldukça fazla olarak üretilmektedir. Odun peleti ise rendelenmiş odun atıklarının silindir şeklinde preslenmesi ile oluşmuştur. Odun peleti temiz, çevre dostu bir maddedir. Peletleme'nin avantajı taşıma, işleme ve depolama kolaylığı sağlamasıdır. Ayrıca peletlenmiş ürünler yüksek yoğunluk ve yüksek ısı değerine sahip olacaklardır.

Günümüzde biyokütlenin katma değerli ürünlere dönüşümünde zorluklar yaşanmaktadır. Bu bağlamda, katı katalizörler üstün seçicilikleri ve maliyete olan katkıları nedeniyle çok önemli bir rol oynamaktadır [Dutta et al., 2013]. Bu çalışmada katalizör olarak kalsine edilmiş dolomit kullanılmıştır. Kullanılan dolomit bir kayadır ve ülkemizde çok yaygın bir şekilde bulunmaktadır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu yüksek lisans tezinin amacı atık biyokütle kaynaklarından (ceviz kabuğu, fındık kabuğu, odun peleti) piroliz yöntemiyle sentez gazı üretmektir. Aynı zamanda atık biyokütlelere ek katalizör olarak dolomit kullanılmış ve sentez gazına etkisi araştırılmıştır. Deneyde sabit yataklı borusal reaktör kullanılmış olup 700, 800 ve 900°C lerde ölçümler alınmıştır.

Lignoselülozik biyokütle çoğunlukla tarım ve orman atıklarından oluşur. Lignoselülozik biyokütlenin yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin bulunur.

Kullanılan atık biyokütle örneklerinin hemiselüloz, selüloz ve lignin tayini yapılarak içerdikleri yüzdelere göre sentez gazı oluşuma etkileri araştırılmıştır.

Artan nüfus yoğunluğu ile enerjiye olan ihtiyaç her gün artmaktadır. Bu sebeple yenilenebilir enerji kaynaklarına yoğunlaşmak gerekmektedir. Fındık ve ceviz ülkemizde sıkça bulunan ve çok tüketilen besinlerdir. Bu sebeple ciddi bir kabuk atığı oluşmaktadır. Odun peleti ise mobilya atığıdır ve gene ülkemizde sıkça bulunmaktadır. Bunlar göz önüne alındığında bu atıkların değerlendirilmesi ve enerji bakımından fayda sağlaması hedeflenmiştir.



2. BİYOKÜTLE

Bitkiler ve hayvanlardan üretilen organik malzemelere biyokütle adı verilmektedir [Basu, 2013]. Biyokütle kaynağı, güneş ışığının enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik madde olarak da düşünülebilir. Komşu karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar sindirim, yanma veya ayrışma yoluyla kırıldığında, bu maddeler depolanan kimyasal enerjilerini serbest bırakır. Biyokütle, insanlık için her zaman önemli bir enerji kaynağı olmuştur ve şu anda dünyanın enerji arzının %10-14'üne katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir [McKendy, 2002].

Biyokütle, doğanın bize sunduğu tükenmez bir kaynaktır. Biyokütle her yerde yetiştirilebilir ayrıca kırsal kesimler için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile ucuz ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Fosil yakıtlar gibi tükenmekte olan enerji kaynakları sınırlı olduğu, ayrıca çevre kirliliği oluşturduğu için biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için gün geçtikçe önem kazanmaktadır [Kaplukan, 2014]. Biyokütle enerjisi birçok avantaja sahiptir:

- Ulaşım, ısı ve elektrik için yakıt kullanımında oldukça geniş üretim potansiyaline sahip olma,
- Global ölçekte enerji talebinde daha büyük sağlayıcı olma,
- Birçok çevresel yarara sahiptir ayrıca sera gazı emisyonlarında önemli azalmalara sebep olur.
- Enerji güvenliğini arttırmak ve fosil yakıtların ithal edilmesinin yerini yerel biyokütle enerjisi üreterek ödemeler dengesini iyileştirme,
- Kırsal yerlerde yaşayanlar için sosyal kalkınma ekonomik fırsatlar,
- Atıkların bertaraf problemini azaltma ve kaynakları daha iyi kullanma [Avcioğlu, 2017]

Biyokütle kaynakları, doğal ve türetilmiş malzemeler olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Biyokütle kaynakları arasında odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler ve bunların atık yan ürünleri, belediye katı atıkları, hayvan atıkları, gıda işleme ve su bitkileri ve alglerden kaynaklanan atıklar bulunmaktadır. Biyokütle kaynakları üç kategoriye ayrılabilir.

Atıklar: Tarımsal üretim atıkları, zirai işleme atıkları, mahsul artıkları, değirmen odun atıkları, şehrsel organik atıklar.

Orman ürünleri: Orman açıklıklarından odun, tomruk artıkları, ağaçlar, çalılar ve odun artıkları, talaş, ağaç kabuğu vb.

Enerji mahsulleri: Kısa rotasyonlu odunsu mahsuller, otsu odunsu mahsuller, otlar, nişasta mahsulleri (mısır, buğday ve arpa), şeker mahsulleri (kamış ve pancar), yağlı tohumlar (soya fasulyesi, ayçiçeği, aspir). [Goyal et al., 2008]

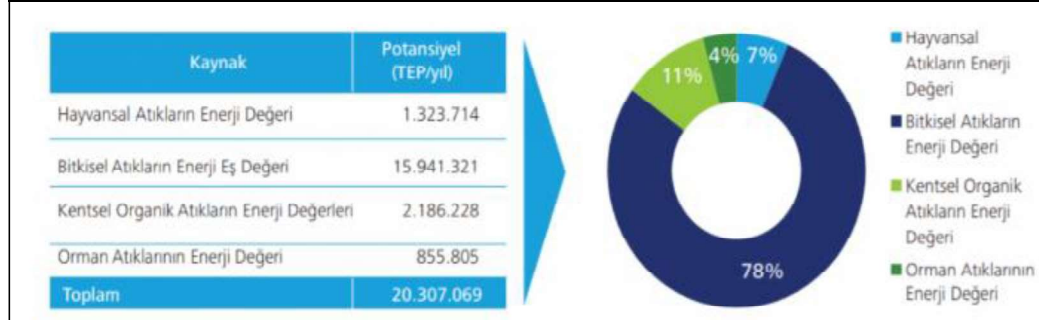
Biyokütle enerjisini çağdaş ve geleneksel olarak iki kategoriye ayırmak mümkündür. Geleneksel; bitki ve hayvan atıklarından ayrıca ormanlardan elde edilen yakacak odunlardan oluşur. Çağdaş biyokütle enerjisi; enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanabilir. Bu maddeler biyokütle yakıt teknolojileri kullanılarak katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. [İllez, 2020].

2.1. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi

Ülkemiz enerji ihtiyacını yaklaşık olarak %80’nini petrol, doğal gaz ve kömür ithalatı ile karşılamaktadır. Bu sebeple Türkiye’de hava kirliliği gibi oldukça önemli olan çevre sorunları yaşanmaktadır. Bu çevre sorunları sebebiyle, yenilenebilir enerji kaynakları ülkemiz için sürdürülebilir enerji gelişiminin sağlanması ve çevresel hava kirliliğinin en aza indirilmesinde etkili olmaktadır. Türkiye’nin coğrafi konumu, yenilenebilir enerji kaynaklarının birçoğunu (güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, su) kolay bir şekilde kullanabilme olanakları sağlamaktadır. Biyokütlenin enerjisinin diğer enerji kaynaklarına göre eşsiz faydaları:

- Sera gazı emisyonlarını azaltıcı ve iklim değişikliğini yavaşlatıcı tek enerji kaynağı olması,
- Toprak koruma, su, enerji ve besin üretiminin güvence altına alınması, peyzaj değeri oluşturması,
- Sürekli iş olanakları oluşturması,
- Devlete ekonomik ve siyasal avantajlar sağlamasıdır.

Türkiye; biyokütle maddesi üretimi açısından, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun olan bir ülkedir [Karayılmazlar vd, 2011]



Şekil 2.1: Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli.

Ülkemizdeki zirai atıklardan her yıl elde edilebilecek enerji potansiyeli 5,4 milyon ton petrole eşdeğerdir. Bunların dışında ülkemizde ağaç, orman ve sanayi atıkları olarak 5,9 MTEP, hayvan atıkları olarak da 1,5 MTEP'e denk gelen bir potansiyel bulunmaktadır. Buna karşın bu atıkların yalnızca %60'ı enerji üretimi için kullanılabilir kalitededir. Bu tarımsal ve hayvansal atıklardan elde edilecek enerjinin Türkiye'nin yıllık enerji tüketiminin %22-27'sine eşit olduğu bilinmektedir [Karayılmazlar vd., 2011].

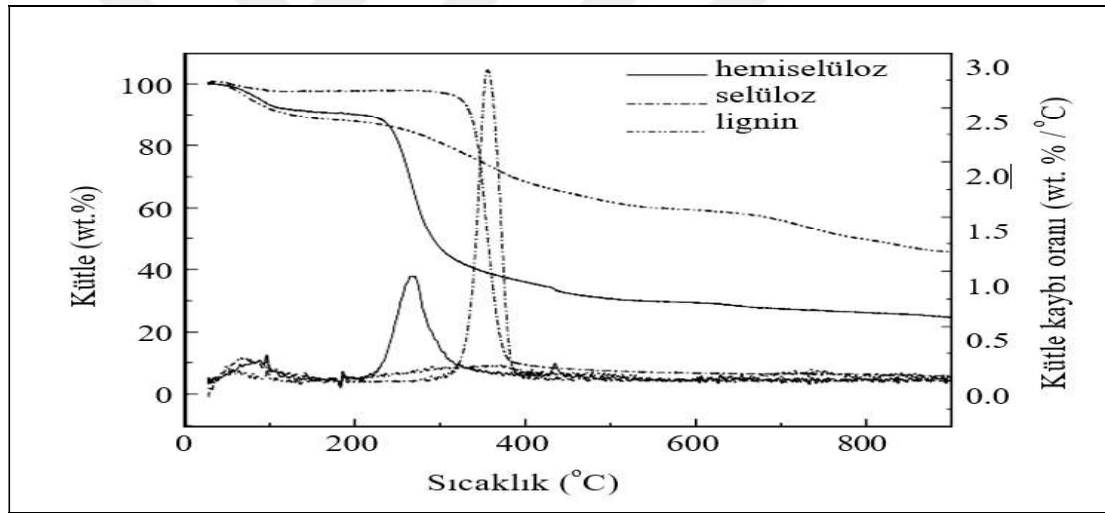
Ülkemizde bugün çok fazla kullanılmayan tarım atığı bulunmaktadır. Bunun en önemli nedenleri arasında, toplu bir şekilde bulunmayan bu atıkların taşıma ve işçilik maliyetleri gelmektedir. Ancak kırsal yerlere kurulacak enerji tarlalarından alınacak ürünlerle beraber bu atıkların değerlendirilmeleri maliyetleri oldukça azaltacaktır. [Demirtaş, 2010].

2.2. Biyokütle'nin Kimyasal Yapısı

Biyokütlenin başlıca organik bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak sınıflandırılabilir. Selüloz, hemiselüloz ve lignin, lignoselülozik biyokütlenin yaklaşık %85-90'ını oluşturur; geri kalanını organik ekstraktlar ve inorganik mineraller oluşturmaktadır [Pasangulapati et al., 2012].

Biyokütle polimerlerinin kimyasal bileşimi biyokütle türlerine göre önemli ölçüde farklılık gösterir. Ağaçlar ağırlıkça %40-50 selüloz, %25-35 hemiselüloz ve %16-33 arasında lignin içerirler. Ağaçlar, tarımsal atıklara veya otsu mahsullere kıyasla daha fazla lignin içerirken daha az hemiselüloz içerir. Tarım atıklar ağırlıkça %33-35 selüloz, %21-24 hemiselüloz ve %17-22 arasında ise lignin içerirler. Otsu mahsuller ise %38-40 oranında selüloz ve %15-19 arasında lignin içerir [Pasangulapati et al., 2012].

Termogravimetrik analiz (TGA), bir biyokütlenin kütlesinde artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık değişimlerini veren bir tekniktir [Pasangulapati et al., 2012]. TGA analizinde hemiselüloz, selüloz ve lignin'in ağırlık kayıpları bulunur. Böylece biyokütle de bulunan bu üç ana bileşenin piroliz verimine olan etkisi incelenebilir.

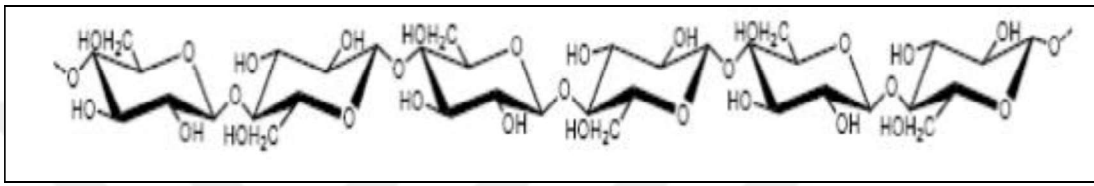


Şekil 2.2: TGA'da hemiselüloz, selüloz ve ligninin piroliz eğrisi.

2.2.1. Selüloz

Selüloz, bir bitki hücre duvarının ana yapısal polimeridir ve genellikle mikrofibril adı verilen uzun iplik benzeri lifler olarak bulunur [Pasangulapati et al., 2012]. Ayrıca selüloz bitkiler tarafından sentezlenen ve doğa da en çok bulunan karbonhidrattır. Selüloz, bitki hücre duvarının temel elemanıdır ve her bitkide farklı oranlarda bulunmaktadır. Selüloz aynı zamanda fungus, bakteri, alg ve bazı deniz hayvanlarının yapısında da bulunmaktadır. Selüloz, çok fazla glukoz molekülünden

oluşan büyük bir polimerdir. Selülozdaki moleküler bağlar katı, yüksek derecede kararlı ve kimyasal ajanlara karşı dirençli lineer zincirler oluşturur. Selüloz molekülünün uzunluğu, içerisindeki glukan birimlerinin sayısı ile belirlenmektedir ve buna polimerizasyon derecesi denilmektedir. Selülozun polimerizasyon derecesi bitkinin tipine bağlıdır ve 2000-27000 glukan birimi arasında değişiklik gösterir. Selüloz zincirlerinin birbirine bağlanması hidrojen bağları ve Van Der Waals etkileşimleriyle gerçekleşmektedir. Bu bağlanmaların sonucunda selülozun kristalin yapısı meydana gelmektedir [Adıgüzel, 2013].

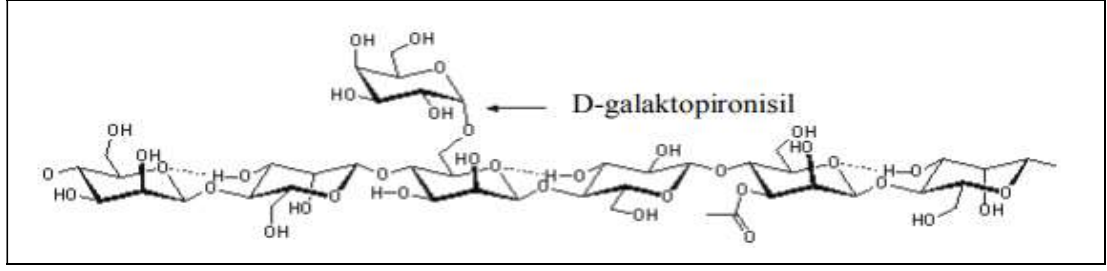


Şekil 2.3: Selülozun yapısı.

2.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, glikoz, ksiloz, mannoz, galaktoz ve arabinoz ve üronik asitler gibi farklı şeker monomerlerinden oluşan dallı bir polisakkarittir. Selülozdan farklı olarak mikrofibril oluşturmazlar. Ancak selüloz ve lignin ile hidrojen bağları oluşturabilirler ve bu nedenle "çapraz bağlı glukanlar" olarak adlandırılırlar [Pasangulapati et al., 2012].

Hemiselülozlar, hücre duvarında selüloz ile birlikte yer alan kompleks polisakkaritlerdir, ancak selülozdan farklı olarak, hemiselülozlar seyreltik alkalide çözünürler. Birçoğunun genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ şeklindedir. Hemiselülozlar genellikle 50–200 monomerik birim ve birkaç basit şeker kalıntısı ile oluşmuştur. En fazla bulunanı ksilandır. Ksilanlar, yumuşak ağaçlarda ve sert ağaçlarda sırasıyla türlerin kuru ağırlığının yaklaşık %10 ve %30'u kadar bulunurlar [Yaman, 2004].

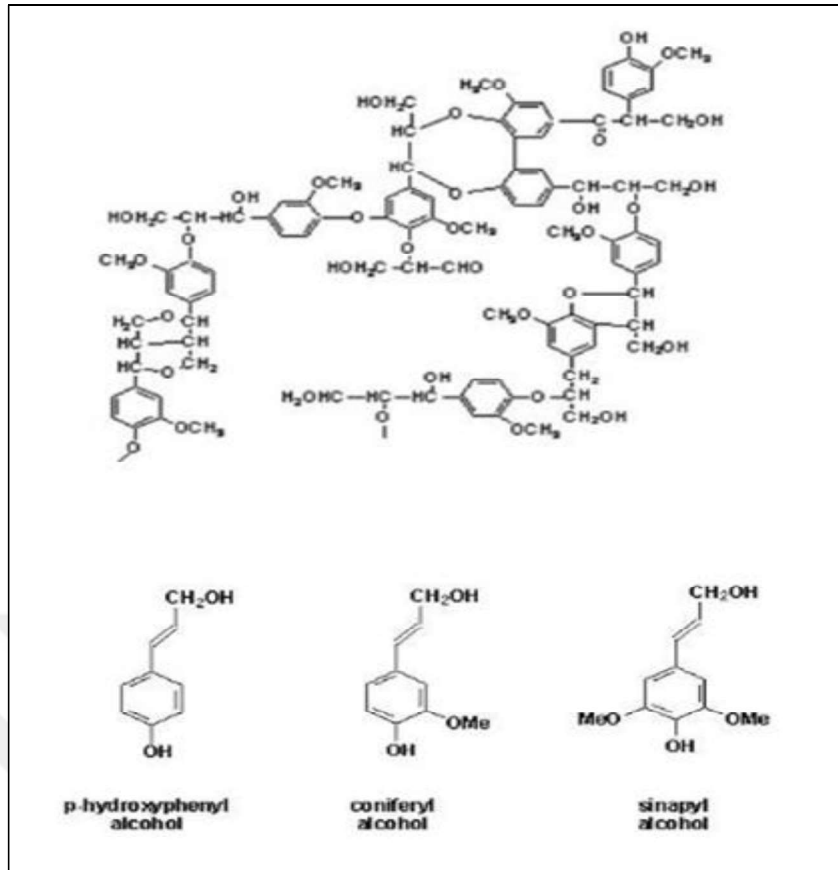


Şekil 2.4: Hemiselüloz'un yapısı.

2.2.3. Lignin

Lignin, ahşaba elastikiyet ve mekanik mukavemet sağlayan çimentolama malzemesidir Fenilpropan birimleri arasında yüksek derecede çapraz bağlanmaya sahip fenolik bir makromoleküldür. Bu çapraz bağlanma, lignini termal olarak yarı selülozdan daha kararlı hale getirir [Pasangulapati et al., 2012].

Lignin karmaşık bir yapıya sahip karbonhidrat olmayan bir bileşiktir. Lignin iğne yapraklı ağaç odunlarında %25-%35, yapraklı ağaç odunlarında %17-%25 oranında bulunur. Yapı taşı fenilpropan ünitesidir. Suyu iten bir madde olan lignin, selülozu yarı selülozlara bağlayarak ağaçsı yapıyı ortaya çıkarır. Bu nedenle ağacın veya odunun selüloz, yarı selüloz ve ligninden meydana gelen kompozit bir yapısı bulunmaktadır. Bu haliyle lignin doğal bir polimer veya çimento olarak görülebilir. Lignin ne bir polisakkarit, ne bir lipid, ne de bir DNA veya RNA dır. Aromatik ve alifatik işlevleri olan bir yapısı bulunmaktadır. Kaotik bir yapısı olduğu da söylenmektedir. Optik olarak pasiftirler [Bilici, 2016]



Şekil 2.5: Lignin'in Yapısı.

3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütle, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve bazı proseslerle işlenerek enerji yoğunluğu artırılarak kullanılmaktadır [Üçgöl ve Akgöl, 2010]. Biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütle ve biyokütle atık maddelerden yakıt ve kimyasal madde üretimini amaçlayan proseslerdir. Bu prosesler 3 ana başlık altında toplanabilir [Avcıoğlu, 2017].

- Fiziksel İşlemler
- Termokimyasal İşlemler
- Biyokimyasal İşlemler

3.1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri

Birçok farklı biyokütle bulunmaktadır. Farklı biyokütlelerin nem, kül ve ısı değerleri de birbirlerinden farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar biyokütlenin dönüşüm süreçlerinde bazı sorunlara yol açmaktadır. Termokimyasal yada biyokimyasal dönüşüm süreçlerinden önce uygulanan fiziksel dönüşüm süreçleri (boyut küçültme, kurutma ve yoğunlaştırma) bu yolla gerçekleşen dönüşümlerin uygulanabilirliğini artırmaktadır [Avcıoğlu, 2017].

3.1.1. Kurutma

Kurutma işlemi biyokütlelerin bozulmadan uzun süre depolanabilmesini sağlar. Sıcak hava ile kurutma, güneşte kurutma, vakumla kurutma gibi çeşitli kurutma işlemleri bulunur [Üçgöl ve Akgöl, 2010].

3.1.2. Boyut Küçültme

Kuru biyokütle'nin parçacık boyutunu proses öncesinde miller, bıçaklar, bilyeler gibi çeşitli teknikler kullanılarak istenilen boyuta ayarlanma işlemidir [Üçgül ve Akgül, 2010].

3.1.3. Peletleme

Pelet, odun artıklarının kurutulup, öğütülerek talaş haline getirildikten sonra yüksek basınçla sıkıştırılması işlemidir. Bu sayede depolama alanı azalır, taşıma işlemi kolaylaşır ve masraflar azalmış olur. Enerji yoğunluğu / hacim oranının artmış olur ve böylece madde kaybı ortadan kalkmış olur [Üçgül ve Akgül, 2010].

3.2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Termokimyasal dönüşümde, biyokütlenin tamamı gazlara dönüştürülür ve bunlar daha sonra istenen kimyasallara sentezlenir veya doğrudan kullanılır [Basu, 2013]. Termokimyasal proseslerde oluşan ürünler şu şekilde sıralanabilir; gazlar, buhar, katran ve karbon açısından oldukça zengin olan katı artıklar [Das and Ganesh, 2003]. Isıl değeri düşük, nem içeriği yüksek biyokütlelerden yüksek ısı değere sahip yakıtların elde edilmesi amacıyla termokimyasal dönüşüm teknolojileri uygulanmaktadır. [Demirtaş, 2001].

3.2.1. Yakma

Uygarlığın ateşin keşfi ile başladığı düşünülürse, yanma biyokütlenin en eski kullanım araçlarını temsil eder. Orman odunlarının yakılması insanlara yemek pişirmeyi ve kendilerini nasıl sıcak tutacaklarını öğretti. Kimyasal olarak yanma ise biyokütle, oksijen ve hidrokarbon arasında ekzotermik bir reaksiyondur. Serbest bırakılan reaksiyon ısısı biyokütleden gelen enerjinin %90'ından fazlasını oluşturan en büyük enerji tüketimi kaynağıdır.

Isı ve elektrik, biyokütleden elde edilen iki ana enerji şeklidir. Biyokütle özellikle kırsal alanlarda pişirme ve sıcaklık için ısı sağlar. Bölgesel veya endüstriyel

ısıtma da biyokütle yakıtlı kazanlarda üretilen buhar tarafından sağlanmaktadır [Basu, 2018].

Yanma işlemin verimliliği sadece yaklaşık olarak %10'dur ve bu kullanım şekli önemli bir kirlilik kaynağıdır [Thornley et al., 2009].

3.2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, katı hammaddelerin enerjiye dönüştürülmesi için yüzyılı aşkın süredir kullanılan termokimyasal bir süreçtir. İlk gazlaştırıcı patenti 18. yüzyılın sonunda İngiltere'de yayınlandı ve 19. yüzyıl boyunca kömürden üretilen üretici gaz aydınlatma yakıtı olarak kullanıldı. 20. yüzyılın başında, kömürden elde edilen üretici gazın ana kullanımı, içten yanmalı motorlarla elektrik üretimi ve otomotivde oldu. Son on yılda, biyokütle ve kentsel katı atık gazlaştırması giderek artan bir ilgi görmektedir [Bauen, 2004]. Bunun sebebi ise şudur; Orijinal biyokütleden daha çevre dostu bir yakıt ve çok amaçlı kullanılabilen bir gaz üretilmesidir [Kalıncı vd., 2009].

Gazlaştırma, enerji üretimini veya kimyasalların ve yakıtların üretimini içeren, enerji amaçlı kullanılacak bir yanıcı gaz (sentez gazı) üretmek için hammaddenin kısmi oksidasyonudur. İşlem, yüksek sıcaklık aralığında (700-1300 °C) oksijensiz bir ortamda ve gazlaştırma ajanının (hava, oksijen, buhar, karbon dioksit veya bunların kombinasyonu) ilavesiyle gerçekleştirilerek bir yataklama malzemesi ile reaksiyona girer [Dunnu et al., 2012].

Gazlaştırma işlemi üç ana çıktı üretir; bir katı kalıntı (kül ve bazı dönüştürülmemiş karbon veya kömür), bir sıvı fraksiyon (hidrokarbonlu su karışımı) ve gaz (H_2 , CO, CO_2 , CH_4); ancak burada istenen ana ürün gazdır. Üretici gaz, sıvı yakıtlar (dizel, benzin), metanol, amonyak, sentetik doğal gaz (SNG) ve enerji üretiminde (ısı ve elektrik) kullanılmaktadır [Higman and Burgt, 2008].

Gazlaştırma, doğrudan yanmaya kıyasla, özellikle biyokütleden enerji sistemlerine özgü nispeten küçük ölçeklerde kullanılması açısından daha avantajlıdır [Bauen, 2004].

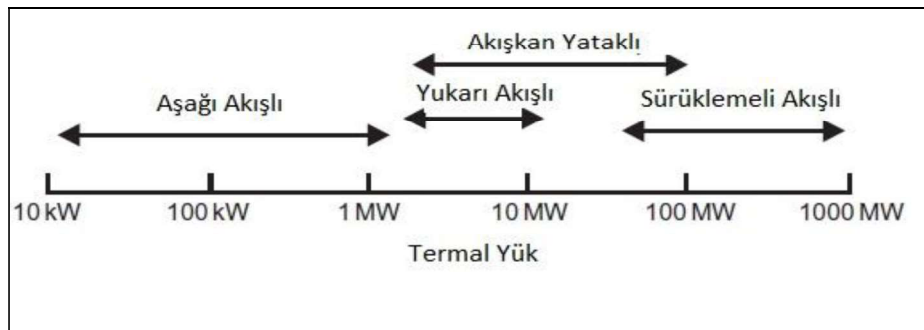
Gazlaştırma, maddesine ve ısının sağlanma şekline bağlı olarak üç ana tür gazlaştırma olduğu söylenebilir: doğrudan ısıtılmış havayla gazlaştırma, doğrudan ısıtılmış oksijenle gazlaştırma ve dolaylı olarak ısıtılmış gazlaştırma [Bauen, 2004].

İlk iki durumda, enjekte edilen gazlaştırma ajanı, havasız bir ortamda beslemenin geri kalanını gazlaştırmak için gerekli ısıyı sağlamak üzere besleme stoğunun bir kısmını yakar. Havayla gazlaştırma, nitrojen bakımından zengin (%50-65) ve sonuç olarak düşük kalorifik değer ($4-8 \text{ MJ} / \text{Nm}^3$) bir ürün gazına yol açar. Küçük ölçekli gazlaştırıcılar genellikle hava gazlaştırma tipindedir, ancak havayla gazlaştırma daha büyük ölçekli gazlaştırma sistemleri için de bir seçim olabilir. Oksijen gazlaştırma için maliyetleri ve enerji tüketimini artıran bir tesis gerekmektedir. Kalorifik değeri ise $10-18 \text{ MJ} / \text{Nm}^3$ 'tür. Biyokütle gazlaştırma için oksijen ve buhar gazlaştırma gerekli değildir, ancak kömür gibi daha az reaktif yakıtların gazlaştırılması için kullanılır [Bauen, 2004].

Dolaylı ısıtılmış gazlaştırıcılar, gazlaştırma için gerekli olan ısı gazlaştırıcının dışında üretildiği için hava veya oksijen girişi gerektirmez. Dolaylı olarak ısıtılmış gazlaştırıcılar, orta kalorifik değerde bir gaz üretirler ve gazlaştırma reaksiyonunu desteklemek için gazlaştırıcıya buhar girilebilir [Bauen, 2004].

Gazlaştırıcılar, esas olarak gaz katı temaslarına ve gazlaştırma ortamlarına göre sınıflandırılır. Gaz katı temaslarına dayalı olarak, gazlaştırıcılar genel olarak üç ana türe ayrılır: sabit veya hareketli yatak, akışkan yatak ve sürüklenmiş akış yatağı [Basu, 2013].

Belirli bir gazlaştırıcı tipi, tüm gazlaştırıcı kapasiteleri için uygun olmayabilir. Her biri için uygun bir uygulama aralığı vardır. Örneğin, hareketli yatak (updraft ve downdraft) tipi daha küçük üniteler ($<10 \text{ MW}_{\text{th}}$) için kullanılır [Basu, 2013]. Dünya çapında küçük ölçekli sabit yataklı biyokütle gazlaştırma uygulamalarının çok sayıda örneği vardır [Bauen, 2004]. Akışkan yatak tipi, ara üniteler ($5-100 \text{ MW}_{\text{th}}$) için daha uygundur; Büyük kapasiteli üniteler ($>50 \text{ MW}_{\text{th}}$) için sürüklemeli akış reaktörleri kullanılır [Basu, 2013].



Şekil 3.1: Biyokütle gazlaştırıcı tipleri için uygulanabilirlik aralığı.

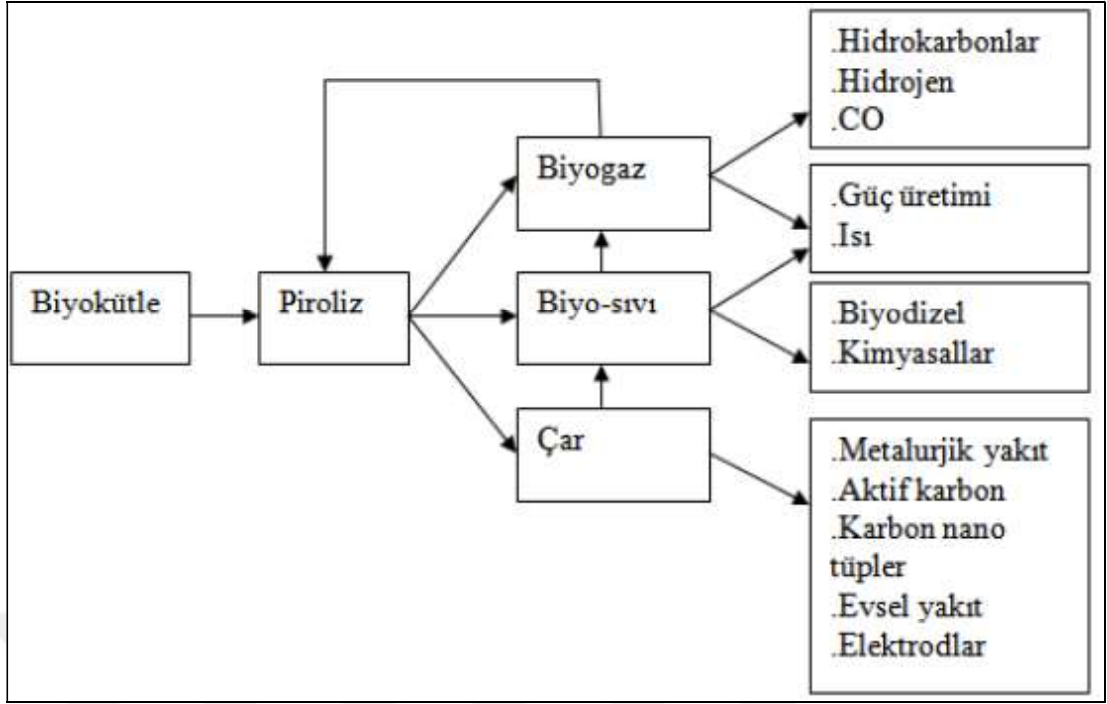
3.2.3. Piroliz

Piroliz, biyokütle veya polimer gibi maddelerin oksijen olmayan ortamda yüksek sıcaklıklarda termokimyasal olarak bozundurulması işlemidir. Bu işlem esnasında hidrokarbon zincirleri küçük ve basit yapılara kırılarak gaz, sıvı ve char olmak üzere üç ana ürüne dönüşür. Sıvı ürün genelde biyo-yağ olarak isimlendirilir. Katran ise ağır hidrokarbonlar ve sudan oluşur. Bu ürünlerin miktarları yapılan işlem koşullarına göre belirlenir [Salan and Alma, 2014]. Biyokütlenin pirolizi süreci karmaşık bir süreçtir ve organik materyal reaktif olmayan bir atmosferde ısıtıldığında hem eş zamanlı hem de ardışık reaksiyonlardan oluşur. Bu süreçte; Biyoküttelede organik bileşenlerin termal ayrışması 350 ° C – 550 ° C'de başlar ve oksijen yokluğunda 700 ° C – 800 ° C'ye kadar çıkar [Fisher et al., 2002].

Piroliz, gazlaştırmaya benzer bir süreçtir; bununla birlikte, gazlaştırma oksijeni daha keskin bir akışla kontrol eder ve genellikle piroliz daha fazla char üretir ve bu nedenle bazen karbonizasyon olarak adlandırılır [Mohan et al., 2006].

Piroliz işlemi farklı şekilde sınıflandırılabilir. Bunları sıralayacak olursak; Karbonizasyon işlemi uzun bekleme sürelerinde çok az ısıtma hızında gerçekleşen ve çoğunlukla odun kömürü üretimi için kullanılan piroliz işlemidir. Yavaş piroliz tekniği maliyeti az ve verimli bir yöntemdir. Yavaş pirolizin bir diğer adı ise geleneksel pirolizdir. Pirolizin bir sonucu olarak katı, sıvı ve gaz ürünler açığa çıkmaktadır. Sıvı ürün verimini artırmak için düşük sıcaklıklar istenirken, gaz ürün verimi arttırmak için daha yüksek sıcaklıklar kullanılır. Bir başka piroliz işlemi ise hızlı pirolizdir. Hızlı piroliz çok yüksek sıcaklıklarda çok kısa reaksiyon süresinde sıvı ürün elde etmek için kullanılan oldukça gelişmiş bir teknolojidir [Salan and Alma, 2014].

Diğer teknolojilerle karşılaştırıldığında, pirolizin daha yüksek verimlilik sunması beklenmektedir [Bridgwater, 2012].



Şekil 3.2: Biyokütle pirolizi'nin enerji dönüşüm süreci.

Genel olarak piroliz aşamalı bir süreçtir. İlk olarak, işlem sıcaklığı artırılır ve ısı bir kaynaktan hammaddeye aktarılır. İkinci olarak, istenen sıcaklığa kadar ve bu sıcaklıkta, kömür oluşturan ve uçucu maddeler boşaltan reaksiyonlar meydana gelir. Üçüncü olarak, yüksek sıcaklıktaki uçucular ve düşük sıcaklıkta pirolize edilmemiş besleme stoğu arasında bir ısı transferi olur. Dördüncü olarak ise, uçucular yoğunlaştırılır ve katran üretilir. [Ward et al., 2014]

Çalışma koşullarına bağlı olarak piroliz üç ana kategoriye ayrılabilir: Yavaş Piroliz, Hızlı Piroliz ve Flaş Piroliz.

3.2.3.1. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz, oldukça ucuz, yüksek verimli, sürekli sistemler olup piroliz ürünleri gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. Proses koşullarına bağlı olarak ürünler farklı miktarlarda elde edilirler. Sıvı ürün için düşük sıcaklıklar kullanılırken gaz ürün için 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılır. Yavaş pirolizin amacı biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüşmesini sağlamaktır. Yavaş piroliz uzun sürede gerçekleştirilen bir piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz geleneksel olarak odun kömürü üretiminde uygulanmaktadır. Bir başka deyişle yavaş piroliz, biyokütledeki

çoğu lignoselülozik polimerlerden oluşan organik bileşiklerin, oksijensiz ortamda, ısı etkisiyle yavaş bozundurulmasıdır [Rao and Sharma, 1998].

Yavaş piroliz, düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma oranlarında kömür üretimini artırmak için binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bu süreçte, buhar kalış süresi çok yüksektir (5 dakika ila 30 dakika) ve buhar fazındaki bileşenler birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederek katı kömür ve diğer sıvıların oluşumuna neden olur [Bridgwater et al., 2001]. Bununla birlikte, yavaş piroliz bazı teknolojik sınırlamalara sahiptir ve bu da onu kaliteli biyo-yağ üretimi için uygun olma ihtimalini düşük kılmıştır [Demirbaş, 2005].

3.2.3.2. Hızlı Piroliz

Hızlı pirolizin temel amacı, sıvı veya biyo-yağ üretimini en üst düzeye çıkarmaktır. Biyokütle, parçalanmadan önce en yüksek piroliz sıcaklığına ulaşmaya kadar hızlı bir şekilde ısıtılır. Isıtma hızı 1000-10.000 °C/s kadar yüksek olabilir, ancak biyo-yağ ürünü ise tepe sıcaklığı 650 °C'nin altında olmalıdır.

Sıvı verimini arttırmaya yardımcı olan hızlı piroliz işleminin dört önemli özelliği vardır;

- çok yüksek ısıtma hızı,
- 425-600 °C aralığında reaksiyon sıcaklığı,
- reaktörde ki buharın kısa kalış süresi (<3 s)
- ürün gazının hızlı söndürülmesi [Basu, 2018].

Biyokütle çok çabuk bir şekilde ısıtılınca, biyokütlerde bulunan polimerik bileşenlerin kırılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da oksijenlenmiş monomer ve polimerden oluşan, ağırlıkça %60-70 oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır. Hızlı piroliz sonucunda açığa çıkan ürünün çabuk ve etkili bir şekilde soğutulması ve reaktörde kısa kalma süreleri spesifik ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır [Çağlar ve Demirtaş, 2001].

3.2.3.3. Flaş Piroliz

Flash piroliz süreçleri yüksek sıcaklıklarda, kısa etkileşim zamanına sahiptirler ve genellikle atmosferik basınçta gerçekleşmektedir. Piroliz işleminde ortamda oksijen ve diğer reaktifler bulunmamaktadır [Gross et al., 2003]. Flaş pirolizinde, biyokütle 450-600 °C'lik sıcaklık aralığına kadar oksijen yokluğunda hızlı bir şekilde ısıtılır. Yoğunlaşabilen ve yoğunlaşmayan gaz içeren ürün piroliz cihazını 1 saniyeden daha az bir süre içinde terk eder. Soğutulduktan sonra, yoğunlaşan buhar daha sonra "biyo-yağ " olarak bilinen bir sıvı yakıt haline getirilir. Böyle bir işlem, char üretimini azaltırken sıvı verimini artırır. Flaş pirolizinde tipik bir biyo-yağ verimi, toplam piroliz ürününün %70-75'i kadardır [Basu, 2018].

3.2.4. Sıvılaştırma

Kullanımı zor olan, fazla yer işgal eden ve düşük enerjiye sahip biyokütlelerin pompalanabilmesi, yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesi, depolanabilmesi amacıyla biyokütle sıvı yakıtlara dönüştürülür. [Gross et al., 2003].

Sıvılaştırma işlemi biyokütlenin sıvıya dönüştürülmesini sağlamaktadır bu yönüyle sıvılaştırma işlemi piroliz işlemine oldukça benzemektedir. Sıvılaştırma, uzun molekül yapılarını katalizör yardımıyla bozularak kısa molekül yapısına dönüştürerek sıvı yakıt elde edilmesidir. Piroliz yüksek sıcaklıklarda gerçekleşirken sıvılaştırma işlemi daha düşük sıcaklıklarda olabilmektedir. Sıvılaştırma işlemi yüksek basınç altında ve hidrojen atmosferinde uygulanmaktadır. Sıvılaştırma prosesi ile birçok avantaj sağlanabilmektedir. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir; enerji içeriği yüksek, daha az yer kaplayan, kolayca depolanabilen, pompalanan, başka kimyasal ve yakıtların üretilmesi için kullanılan yağlar üretilir. [Avcıoğlu, 2017].

Biyokütle, bir süre için yüksek sıcaklık (300-350°C) ve yüksek basınçta (12-20 MPa) su ve biyokütle ile temas edilerek yağlı bir sıvıya dönüştürülür. Biyokütlenin doğrudan sıvılaşması için süper kritik su prosesi dahil olmak üzere başka araçlar da vardır [Basu, 2018].

3.3. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokimyasal dönüşümde, biyokütle molekülleri bakteri veya enzimler tarafından daha küçük moleküllere ayrılır. Bu süreç, termokimyasal dönüşüm sürecinden çok daha yavaştır, ancak çok fazla dış enerji gerektirmez [Basu, 2013].

3.3.1. Fermantasyon

Glikozun alkole dönüştüğü reaksiyonlar zincirlerine fermantasyon denir. Şekerli ve nişastalı bitkiler, lignoselülozik bitkiler (odunsu biyokütle)'e uygulanmaktadır. Ürün olarak etanol ve metanol elde edilir ve yakıt olarak kullanılabilir [Saxena et al., 2008].

3.3.2. Anaerobik Fermantasyon

Anaerobik fermantasyon, oksijensiz ortamda gerçekleşir ve yavaş bir şekilde ilerler. [Huang and Tang, 2007]. Anaerobik mikroplar oksijene çok duyarlıdır; bu nedenle, ortamı olabildiğince oksijensiz tutmak için özel aparatlara ihtiyaç vardır. Biyo-reaktörlerde, anaerobik koşullar genellikle reaktörden nitrojen gazı (N_2) geçirilerek oluşturulur. Anaerobik fermantasyon, çoğunlukla glikozun substrat olarak kullanıldığı H_2 üretimi için kullanılır [Wu et al., 2010]. Anaerobik fermantasyon sonucunda yaklaşık olarak %60 CH_4 ve %40 CO_2 içeren gaz elde edilir. Bu işlem göllerin derin bölgelerinde doğal olarak; biyogaz, kanalizasyon atığı ve çöp işleme tesislerinde ise teknik olarak gerçekleştirilir. Lağım sularının ya da hayvan dışkılarının havasız ortamda çürümesiyle oluşan gaz biyogaz, toprak altında gömülü olan şehir atıklarının anaerobik sindirimi ile oluşan gaz ise toprakaltı gazı olarak adlandırılır [Higman and Burgt, 2003].

3.3.3. Mekanik Ekstraksiyon

Mekanik ekstraksiyon iki yolla olur. Birincisi zamlık, reçine vb bitkiler çizilir ve çizilen kısımdan dışarı çıkan ürün hemen veya belirli bir süre sonra kazınıp alınır. İkincisi ise badem, fıstık, kakao vb ürünler basınç yardımıyla ezilir ve sıkılır [Web 1, 2020].



4. KATALİZÖR SEÇİMİ

Bir katalizör, reaksiyon sırasında kendisini tüketmeden veya değiştirmeden bir kimyasal reaksiyonun hızını artırır. Katalizör kullanımı biyokütle piroliz işlemlerinde önemli bir rol oynar ve yaygın olarak uygulanır. Genel olarak; katalizörler, daha yüksek moleküler ağırlıklı bileşikler daha hafif hidrokarbon ürünlerine bölerek piroliz reaksiyon kinetiğini geliştirmek için kullanılır [Ahmad and Gupta, 2010]. Ancak; farklı katalizörler, farklı çalışma koşullarında farklı ürün dağılımlarına sahiptir. Uygulamaya bağlı olarak; piroliz katalizörleri üç farklı grupta sınıflandırılabilir. Birinci grup, reaktöre beslenmeden önce biyokütleyle eklenir [Demiral ve Sensoz, 2008]. İkinci grup reaktöre eklenir [He et al., 2009]. Üçüncü grup, piroliz reaktöründen aşağı akışta bulunan ikincil bir reaktöre yerleştirilir [Hao et al., 2003]. Katalizörler için kriterler şu şekilde özetlenebilir:

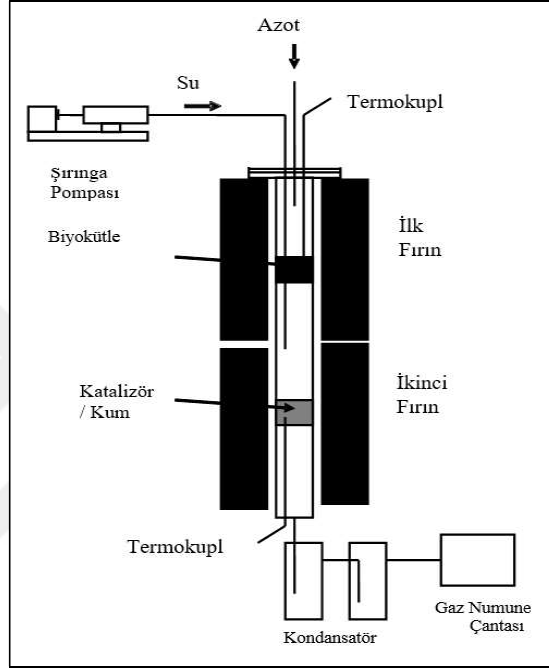
- Katalizörler katranın çıkarılmasında etkili olmalıdır.
- Arzu edilen ürün sentez gazı ise, katalizörler metanı yeniden biçimlendirebilmelidir.
- Katalizörler, amaçlanan işlem için uygun bir sentez gazı oranı sağlamalıdır
- Katalizörler, karbon kirlenmesi ve sinterlenmesinin bir sonucu olarak deaktivasyona dirençli olmalıdır
- Katalizörler kolaylıkla yenilenebilmelidir.
- Katalizörler güçlü olmalıdır.
- Katalizörler pahalı olmamalıdır.

Han ve Kim'in yaptığı çalışmada katalizörleri dört ana gruba ayırmışlardır. Bunlar; Nikel bazlı katalizörler, Alkali metal katalizörleri, Dolomit katalizörü, Novel metal katalizörleri [Han and Kim, 2008].

Katalizör olarak kullanılan kalsine edilmiş dolomit, pahalı olmadığı, bol bulunduğu ve ürün gazında katran oluşumunu önemli ölçüde azalttığı için çok ilgi çekmektedir [Hu et al., 2006]. Xiaodong'un yaptığı çalışmada katalizör olarak kalsine edilmiş dolomit kullanılmış ve kalsine Dolomitin sentez gazı üretim miktarını önemli ölçüde arttırdığını aynı zamanda yağ ve kömür verimini düşürerek ürün verimini büyük ölçüde etkilediğini bulmuştur [Xiaodong, 2003].

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Akeem K. ve arkadaşları (2014) biyokütleden (odun talaşından) Piroliz /gazlaştırma yoluyla Hidrojen üretimi çalışması yapmışlardır. Farklı Piroliz sıcaklıklarında (300, 400, 500, 600 °C) Ni/Al₂O₃ katalizörü ve sabit yataklı reaktör kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan sistemin şematik halini görmektesiniz.



Şekil 5.1: Biyokütlenin piroliz/gazlaştırma diyagramı.

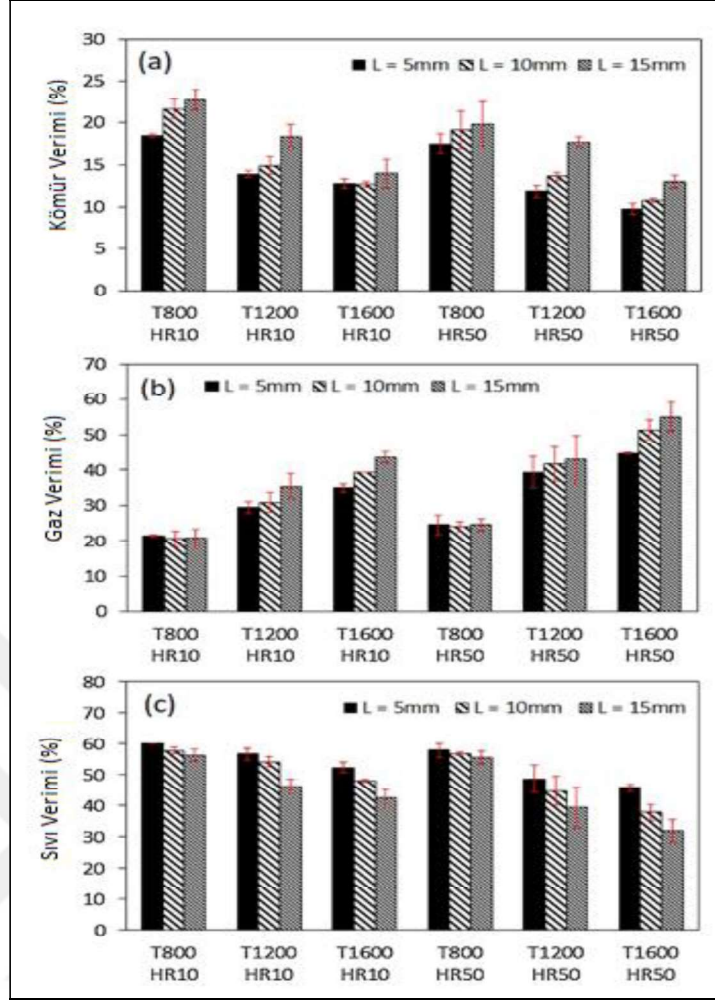
Aşağıdaki tabloda görüldüğü gibi gaz verimi sıcaklığın artması ile beraber %58 lere kadar çıkmıştır. Char ise sıcaklığın artması ile beraber %21 lere düşmüştür. Ayrıca üretilen hidrojenin molü'nün ham biyokütlenin ağırlığına bölünmesiyle hesaplanan hidrojen verimi, 4,24'ten 11,01'e önemli ölçüde artış göstermiştir. Hidrojen konsantrasyonu ise sıcaklığın artışıyla önce bir azalma ve beraberinde ise bir artış göstermiştir [Akeem, 2014].

Tablo 5.1: Farklı piroliz sıcaklıklarında kütle dengesi ve gaz konsantrasyonları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)	300	400	500	600
Kütle dengesi (wt. %)				
Gaz/biyokütle	21,65	51,18	54,83	58,04
Kömür/biyokütle	46,00	28,00	25,00	21,00
Yağ/biyokütle	32,35	20,82	20,17	20,96
H ₂ verim (mmol/g biyokütle)	4,24	8,12	9,77	11,01
Gaz konsantrasyonu (Vol. %) (Serbest N ₂)				
CO	25,16	29,67	31,74	29,51
H ₂	40,04	32,99	36,49	38,12
CO ₂	24,16	18,40	19,14	19,58
CH ₄	8,06	13,71	9,56	9,85
C ₂ -C ₄	2,04	5,22	3,07	2,94
Toplam	100,00	100,00	100,00	100,00

Özgün Yücel ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada sabit yataklı bir gazlaştırıcıda çam kozalağı parçacıklarının ve odun peletlerinin gazlaştırılması yoluyla hidrojen açısından zengin sentez gazı üretimi yapmışlardır. Çalışma 701 ile 1046 °C sıcaklık aralığında gazlaştırma gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığının artmasıyla H₂ ve CO üretiminin arttığını gaz verimliliğinin ise çam kozalağı partikülleri için %65 ve odun peleti için %80 olduğunu bulmuşlardır [Aydın vd., 2019].

Soria ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada ise farklı biyokütle boyutlarının (5, 10 ve 15 mm) yüksek sıcaklıklarda (800, 1200 ve 1600 °C) pirolizi ile ürün verimi ve sentez gazı bileşimi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Deney sonuçları, 1200 °C'nin altındaki sıcaklıklar için, üç farklı pelet boyuları için gaz veriminde önemli bir farklılık olmadığını gösterdi. Bununla birlikte, gaz ürün dağılımı, 800 °C'de bile pelet boyutundan etkilenmiştir [Soria, 2019].



Şekil 5.2: a) 5-10-15 mm için kömür verimi, b) 5-10-15 mm için gaz verimi, c) 5-10-15 mm için su verimi.

Selim Ceylan ve arkadaşları (2014) fındık kabuğunun fizikokimyasal özelliklerini ve Piroliz kinetiklerini incelemiştir. Fizikokimyasal özellikler bomba kalorimetresi, element analizi ve FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Fizikokimyasal analiz sonuçları, fındık kabuğunun yüksek kalorimetrik değere ve yüksek uçucu madde içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Piroliz deneyleri bir termogravimetrik analizörde inert koşullar altında gerçekleştirilmiş ve farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20 ° C / dak) çalıştırılmıştır. TGA analizinden elde edilen veriler kullanılarak fındık kabuğu pirolizinin simülasyonu deneysel verilerle iyi bir uyum göstermiştir. Fizikokimyasal özelliklerle birleştirildiğinde, bu biyokütlenin yararlı bir enerji veya kimyasal kaynağı olabileceği sonucuna varılmıştır [Ceylan, 2014].

Tablo 5.2: Fındık kabuğu (HH) ve birkaç biyokütlenin proximate analiz sonuçları.

Biyokütle	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	Nem
HH	73,86	20,87	5,27	7,21
Portakal atıkları	74,60	16,68	3,02	5,70
Talaş	73,00	14,04	5,95	7,01
Pirinç kabuğu	73,80	15,80	4,57	5,83
Buğday kabuğu	68,10	16,40	1,60	13,90
Çam ağacı atıkları	73,40	16,70	0,50	9,40

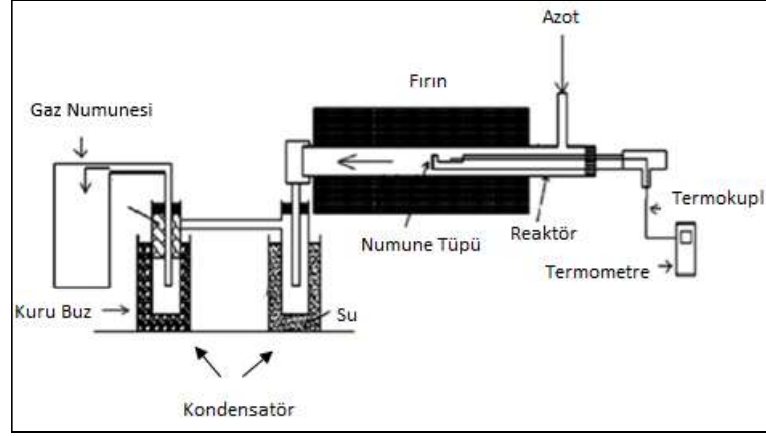
Tablo 5.3: Fındık kabuğu (HH) ve birkaç biyokütlenin ultimate analiz sonuçları.

Biyokütle	C	H	N	O
HH	47,610	5,509	1,129	45,615
Portakal atıkları	47,00	6,90	1,30	44,71
Talaş	46,81	5,96	3,44	43,79
Pirinç kabuğu	47,79	6,04	2,02	44,16
Buğday kabuğu	48,29	6,22	0,62	44,87
Çam ağacı atıkları	49,33	6,06	0,04	44,54

Efika ve arkadaşları (2018) farklı ısıtma sıcaklıklarında (5-90-350° C) atık odun peletlerinin sabit yataklı reaktörde pirolizini incelemişlerdir. Sonuçlar, sırasıyla gaz ve sıvı verimlerinde art arda bir artış ve düşüş gösterirken, katı ürünlerin verimleri, ısıtma oranları arttıkça kademeli bir düşüş gösterdi. Sonuçlar ayrıca, biyokütlenin üç ana bileşeninin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) her birinin odun peleti biyokütlesinin yüksek sıcaklık pirolizinin ürünleri üzerinde farklı bir etkisi olduğunu göstermiştir [Efika, 2019].

Tablo 5.4: Odun peleti biyokütlesinin ultimate ve proximate analiz sonuçları.

	Atık Ahşap	Selüloz	Xylan	Lignin
Ultimate analiz (wt%)				
C	46,6	41,7	40,3	61,3
H	5,8	5,9	5,5	5,1
N	0,40	0,41	0,41	1,1
S	D.E	D.E	D.E	0,7
O	38,2	52	49,8	27,7
Proximate analizi (wt%)				
Nem	7,0	5,0	6,0	4,0
Kül	2,0	-	4,0	4,0
Uçucu Madde	76	82	73	56
Sabit karbon	15	13	17	36
D.E: Dedekte Edilemedi				



Şekil 5.3: Reaktör sisteminin şeması.

Xinyang ve arkadaşları (2017) belediye arıtma çamuru ve fındık kabuğunu karıştırmış ve ko-piroliz özellikleri incelenmiştir. Farklı ısıtma oranları ile farklı karışım oranları kullanılmıştır. Sonuçlar, hidrokarbonun ikinci ve üçüncü aşamalarda gaz evrimine dönüştüğü, ko-piroliz sırasında dört termal ayrışma aşaması olduğunu göstermiştir. 260 ile 400 ° C arasında ters yönde istenmeyen sonuç gözlemlenirken, 450 ile 900 ° C arasında hızlanıcı bir etkileşim meydana gelmiştir [Xinyang, 2017].

Levent Menderes ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada Katalitik Kömür Buhar Gazlaştırma Prosesi ile Hidrojen Üretimini incelemişlerdir. İnceleme üç farklı katalizör eşliğinde (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Li_2CO_3) ve 3 farklı sıcaklıkta (400°C, 600°C, 800°C) yapılmıştır. Katalizörlerden Li_2CO_3 ve Na_2CO_3 'ün daha uyumlu olduğunu görmüşlerdir. Tüm deneylerde reaksiyon 600°C'den itibaren hızlandırılmış olup 650-800°C civarında reaksiyonda üretilen hidrojen bileşimi maksimum değerlere ulaşmıştır (%70-%80). Sıcaklık arttıkça (650-800°C) Hidrojen yüzdesinin arttığını metan bileşiminin düştüğünü görmüşlerdir. Fakat sıcaklık 800°C'den fazla olduğunda Hidrojen yüzdesinde düşmeler olduğunu görmüşlerdir [Menderes, 2008].

Arash Tahmasebi ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada linyitten piroliz yöntemiyle hidrojen üretimini incelemişlerdir. Piroliz sıcaklığı ve basıncının sırasıyla 600-900 ° C ile 0,1-4,0 MPa arasında değiştirilmiş ve sonuçlar 900 ° C ve 4 MPa da hidrojen yüzdesini %91,69 olduğunu göstermiş [Tahmasebi, 2019].

Özlem Onay ve arkadaşı (1998) fındık kabuklarından sabit yataklı borsal reaktör kullanarak farklı Piroliz koşullarında hızlı piroliz gerçekleştirmişlerdir. Yapılan deneylerle piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akım hızının, piroliz ürünlerinin verimine etkisini araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün

verimine 300 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C piroliz sıcaklığında, 0,850 <Dp< 1,8 mm parçacık boyutunda, 100 cm³/dk azot akış hızında yaklaşık olarak %30 ile ulaşmışlardır [Onay vd., 1998]

Beis ve arkadaşlarının (2000) yaptığı çalışmada ceviz kabuğu örneklerini sabit yataklı yavaş piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, ve parçacık boyutu aralığının piroliz ürünü verimleri üzerindeki etkisini araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda 0,224- 1,24 partikül boyutu aralığı ile 500°C'de maksimum %20 yağ verimi elde edilmiş ve piroliz dönüşümünün verimi %70,8 olarak bulunmuştur. Kimyasal karakterizasyon, ceviz kabuğundan elde edilen yağın yenilenebilir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir [Beis et al., 2000].

Mert Kılınçel ve arkadaşlarının (2016) yaptığı çalışmada %5-25 oranlarındaki nem seviyelerinde atık ahşap numunelerini laboratuvar ölçekli bir reaktöründe pirolizini gerçekleştirmişler ve sentez gazı elde etmişlerdir. Ahşap numunelerinin boyutları küçültülmüş ve ön kurutma işlemi uygulanmış. Ahşap numuneleri 350-450°C arası sıcaklıkta piroliz edilerek elde edilen sentez gazı oluşumları karşılaştırılmıştır. Piroliz işlemi sonucu ortaya çıkan sentez gazı oluşumları incelendiğinde nem içeriği düşük numunelerden daha yüksek debide gaz çıkışı olduğu belirlenmiştir [Kılınçel vd., 2016]

Haiping Yang ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmada ise palmye yağı atıklarının ters akımlı sabit bir yatakta pirolizi üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir ve hidrojen açısından zengin gaz ürünlerini karakterize etmeyi amaçlamışlardır. Sıcaklığın, kalış süresinin ve katalizör ilavesinin hidrojen açısından zengin gaz ürünlerinin verimi ve dağılımı üzerindeki etkileri araştırılmışlardır. 500 ° C'den 900 ° C'ye yükselen sıcaklıkla birlikte, toplam gaz verimi büyük ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. 900 ° C'de katalizör kullanmadan gerçekleştirilen deneylerde H₂ %33,49, CO %41,33, CH₄ %11,92, CO₂ %10,78, C₂H₄ %2,46 ve C₂H₆ %0,02 olarak bulunmuştur. Ayrıca Ni, γ-Al₂O₃, Fe₂O₃ ve La/Al₂O₃, gibi katalizörlerde kullanılarak deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Katalizörler içinde en yüksek H₂ verimi sağlayan (%38,45) La/Al₂O₃ katalizörü olmuştur. İkinci olarak Ni katalizörü eklendiğinde H₂ veriminin (%37,28) olduğu gözlenmiştir [Yang et al., 2006]

Kaltume ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada ise altı adet tarımsal biyokütle atık örneklerinin pirolizi sabit yataklı bir reaktörde incelenmiştir. Atık biyokütle örnekleri olarak pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, şeker kamışı,

hurma çekirdeği, pamuk sapı ve buğday samanı kullanılmıştır. Biyokütlelerin bileşenleri selüloz, hemiselüloz (ksilan) ve lignindir. Katalizör olarak alümina katalizörü (NiAl_2O_3) kullanılmıştır. Katalizör kullanmadan H_2 verimini şu şekilde bulmuşlardır; Pirinç Kabuğu %33,58, hindistan cevizi kabuğu %31,14, şeker kamışı %29,80, hurma çekirdeği %32,88, pamuk sapı %34,68 ve buğday samanı %32,46. Katalizörlü sonuçlar ise şu şekildedir; Pirinç Kabuğu %57,63, hindistan cevizi kabuğu %58,21, şeker kamışı %59,23, hurma çekirdeği %57,36, pamuk sapı %57,95 ve buğday samanı %54,06 [Kaltume et al., 2019]

Arzu Kanca (2019) ise yaptığı çalışmada pamuk atığı, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu'nun piroliz ve oksidasyon davranışlarını kıyaslamıştır. Piroliz ve oksidasyon deneyleri öncesinde biyokütlelere nem, uçucu madde ve kül tayini yapılmıştır. Piroliz prosesi azot gazı akışında ısıtma ile sağlanmıştır. Piroliz sıcaklıklarının pik tepe noktaları pamuk atığı için 350°C , fındık kabuğu için $751,3^\circ\text{C}$ ve ceviz kabuğu için $729,5^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Yapılan proximate analiz sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir [Kanca, 2019].

Tablo 5.5: Biyokütlelerin proximate analiz sonuçları.

Proximate Analiz			
	Pamuk Atığı	Ceviz Kabuğu	Fındık Kabuğu
Nem (%)	6,48	9,76	10,09
Uçucu Madde (%)	69,56	83,06	78,28
Kül (%)	5,93	0,56	1,16
Sabit Karbon (%)	18,03	6,62	10,47

Zeynep Ceylan ve arkadaşlarının (2019) yaptığı çalışmada farklı biyokütle atıklarının katma değeri yüksek ürünlere dönüşüm potansiyelleri karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. Biyokütle atığı olarak kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, şeker pancarı küspesi, çay demi ve çam odununun talaşı kullanılmıştır. Aşağıdaki tablolarda bulunan proximate analiz ve bileşen analizi sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.6: Biyokütlelerin proximate analiz sonuçları.

Proximate Analiz					
	Çay Demi	Kayısı Çekirdeği	Talaş	Şeker Pancarı	Ceviz Kabuğu
Nem (%)	3,700	4,650	3,500	8,840	3,000
Uçucu Madde (%)	73,65	76,50	77,05	73,45	75,40
Kül (%)	3,420	0,750	2,900	2,680	2,930
Sabit Karbon (%)	19,23	18,10	16,55	15,03	18,67

Tablo 5.7: Biyokütlelerin kimyasal analiz sonuçları.

Kimyasal Analiz					
	Çay Demi	Kayısı Çekirdeği	Talaş	Şeker Pancarı	Ceviz Kabuğu
Ekstraktif Madde	10,03	5,074	12,50	11,20	7,710
Hemiselüloz	37,20	30,16	7,800	27,60	26,06
Selüloz	24,93	33,87	46,50	41,02	26,40
Lignin	24,42	30,15	30,30	17,50	36,90

Tablolardan görülebileceği gibi talaş numunesinin selüloz oranı %46,5, çay deminin hemiselüloz oranı %37,20, ve ceviz kabuğunun ise lignin oranı %36,90 olarak tespit etmişlerdir. Bu değerlerde çay posasının hemiselüloz, talaş numunesinin selüloz ve ceviz kabuğunun ise lignin kaynağı olarak yorumlamalarını sağlamıştır [Ceylan et al., 2019].

Zeynep Yıldız ve Selim Ceylan (2018), 400 ile 600 °C'lik bir sıcaklık aralığında ceviz kabuğunun pirolizini laboratuvar ölçekli sürekli akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Yapılan proximate analiz sonucunda ceviz kabuğu numunesinin nem miktarı %5,43, uçucu madde miktarı %74,00, kül miktarı %5,00, sabit karbon miktarı ise %15,57 olarak bulmuşlardır. Bileşen analizi sonuçları ise şu şekildedir; Lignin 48,11, Hemiselüloz 22,18, Selüloz 23,95. Piroliz sonuçları ise ceviz kabuğundan bio-char üretimi için optimum sıcaklık değerinin 600 °C olduğunu göstermiştir [Yıldız ve Ceylan, 2018]

6. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada biyokütle örnekleri olarak fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu kullanılmıştır. Bu biyokütle örneklerine termokimyasal dönüşüm proseslerinden biri olan piroliz işlemi uygulandı ve piroliz işlemi sonucunda sentez gazı üretilmiştir.

İlk olarak hammaddeler öğütülerek küçük parçalar haline getirildi. Daha sonra öğütülmüş fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu numunelerinin kısa analiz tayinleri (nem, sabit karbon miktarı, uçucu madde miktarı, kül tayini) ve bileşen tayinleri (ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin, selüloz) yapıldı. Öğütülmüş biyokütle numuneleri laboratuvarımız da tasarlanan sabit yataklı bir reaktör içerisinde önce katalizörsüz ortamda daha sonra katalizörlü (dolomit) ortamda piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Piroliz işlemi, 400, 700, 800 ve 900°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen gaz, katı ve sıvı ürün miktarlarının oluşmasında piroliz sıcaklığı ve katalizörün etkisi incelendi.

6.1. Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri

Her biyokütlenin özellikleri birbirinden farklıdır. Bu farklı özellikleri sayesinde yakma, piroliz, gazlaştırma gibi proseslerde göstermiş olduğu performansta birbirinden farklıdır. Bir kısa (proximate) analiz, bir dizi standartlaştırılmış testten elde edilen nem, kül, uçucu madde ve sabit karbonun kütle yüzdelerini içerir.

6.1.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini, ASTM D 2016-74'ten faydalanılarak yapılmıştır. Öğütülerek hazırlanmış fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu biyokütle örnekleri saat camı üzerine %0,2 duyarlılıkta yaklaşık olarak 2 g alınarak, 103 ± 2 °C'ye ayarlandı ve etüvde bekletildi. Daha sonra numuneler desikatörde soğutularak tartımları alındı. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlemler tekrarlandı. Nem miktarı numunelerin ilk ağırlığından faydalanarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = \frac{[W_1 - W_2]}{W_1} \times 100 \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte W_1 (g) numunelerin başlangıç ağırlığını verirken W_2 (g) numunelerin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığını vermektedir.

6.1.2. Kül Miktarı Tayini

Kül miktar tayini, ASTM D 1102-84 standart yöntemine yapılmıştır. Boş krezeler 600°C 'deki fırına yerleştirildi ve sabit tartımı alındı. Sabit tartımı alınan krezelerin içerisine yaklaşık olarak 2 gram numune tartıldı ve $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'deki etüve yerleştirilerek kurutuldu. Kurutulan numuneler 600°C 'deki fırına yerleştirildi ve yarım saat süre ile tutuldu. Daha sonra fırın sıcaklığı 820°C 'ye çıkarıldı ve numuneler sabit kütleye gelene kadar ısıtıldı.

Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte W_1 (g) kül ağırlığını, W_2 (g) tam kuru örnek ağırlığını vermektedir.



Şekil 6.1: Kül fırınında numuneler.

6.1.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayini ASTM E 897-82 metodundan faydalanılarak yapıldı. Uçucu madde miktarının hesaplamak için öncelikle kroze sabit tartıma getirildi ve numunelerden 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartıldı. Kroze kapağı kapatılarak 950 ± 20 °C'deki fırına yerleştirildi. Kroze fırında yaklaşık olarak 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde bekletildi. Krozeler soğutuldu ve tartımları alındı. Numunelerdeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \frac{[W_1 - W_2]}{W_1} - M \times 100 \quad (6.3)$$

Bu eşitlikte W_1 (g) numunelerin başlangıç ağırlığını, W_2 (g) numunelerin ısıtmadan sonraki ağırlığını M (g) ise kullanılan örneğin nem miktarını vermektedir.

6.1.4. Sabit Karbon Tayini

Numunelerin kül miktarları, uçucu madde miktarları ve nem miktarları bulunduktan sonra sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (6.4)$$

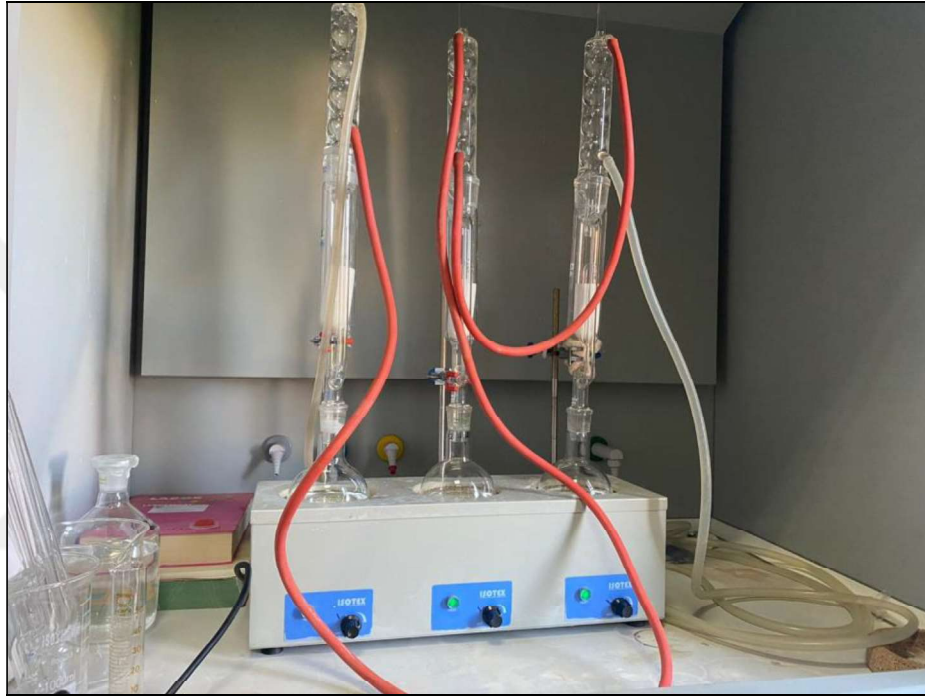
6.2. Hammaddeye Uygulanan Bileşen Analiz Tayinleri

6.2.1. Ekstraktif Madde Tayini

Ekstraktif madde tayini için yaklaşık olarak 2 gram numune tartılmıştır. Bu biyokütle numunelerinin hacim oranları 2/1 olan tolüen-etanol karışımı ile katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde, 3 saat süre ile geri soğutucu altında muamele edildi. 3 saat sonunda katı bakiye filtrasyon ile çözücünden ayrılarak 100°C'deki etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Ekstraktif madde miktarı aşağıdaki gibi hesaplanarak bulundu.

$$W_1 = \frac{[G_0 - G_1]}{G_0} \quad (6.5)$$

Bu eşitlikte W_1 ekstraktif madde yüzdesini G_0 (g) numunelerin ekstraksiyon öncesi ağırlığını G_1 (g) ise ekstraksiyondan sonra kalan kalıntının ağırlığını vermektedir.



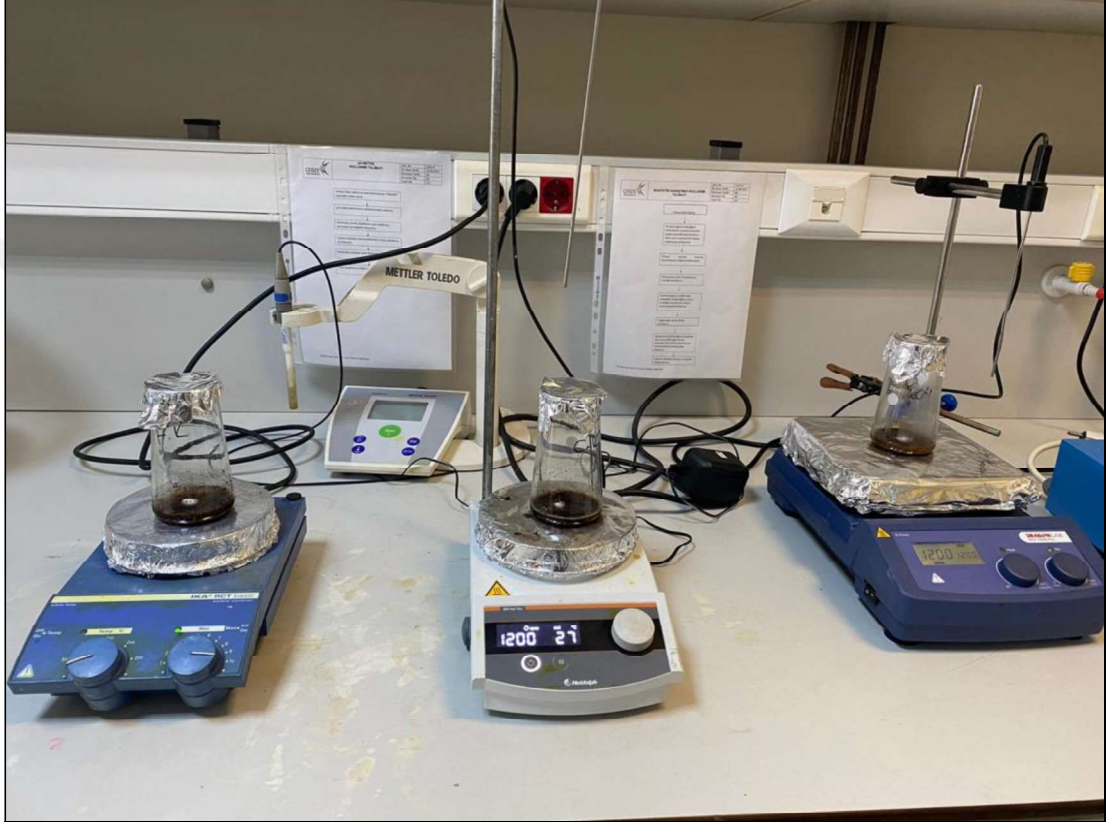
Şekil 6.2: Ekstraksiyon işlemi.

6.2.2. Hemiselüloz Tayini

Ekstraktif madde tayini sonucunda elde edilen katı numuneden yaklaşık olarak 2 gram tartıldı ve uygun bir balon jojenin içine alındı. Üzerine 20 g/L konsantrasyonundaki NaOH çözeltisinden katı-sıvı oranı 1-10 olacak şekilde eklendi ve 1200 rpm hızında üç buçuk saat boyunca geri soğutucu altında NaOH çözeltisi ile muamele edildi. İşlem sonunda katı bakiye filtrasyon ile ayrıldı ve nötral pH değerine gelene kadar saf su ile yıkandı. Yıkanan numune etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu. Numunelerin hemiselüloz içeriği aşağıdaki eşitlikten faydalanılarak hesaplandı.

$$W_2 = \frac{[G_1 - G_2]}{G_0} \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte W_1 hemiselüloz yüzdesini G_0 (g) numunelerin başlangıç ağırlığını G_1 (g) ekstraksiyondan sonra kalan kalıntının ağırlığını G_2 (g) ise sabit tartıma gelen numunenin ağırlığı (g) vermektedir.



Şekil 6.3: NaOH ile muamele edilen numuneler.

6.2.3. Lignin Tayini

Ekstraktif madde tayini sonucunda elde edilen katı numuneden yaklaşık olarak 1 gram tartıldı ve sabit tartıma getirildi. Numunelerin üzerine yaklaşık 15 ml %72'lik H_2SO_4 ilave edilerek $20^\circ C$ 'de 2 saat bekletildi. Bu sürenin ardından numune yıkanarak uygun bir erlenmayere alındı ve sıvı miktarı 560 ml olana kadar saf su ilave edildi. Geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Asit miktarı gidene kadar yıkandı ve $103 \pm 2^\circ C$ 'ye ayarlanmış olan etüvde kurutuldu ve desikatörde

soğutulduktan sonra tartımı alındı. Sonuçlar TAPPI T 222 om-88 standardına göre hesaplandı.

$$\text{Lignin (\%)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (6.7)$$

Bu eşitlikte W_1 (g) lignin ağırlığını verirken W_2 (g) tam kuru örnek ağırlığını vermektedir.



Şekil 6.4: Yıkama işlemi yapılan numune.

6.2.4. Selüloz Miktarının Hesaplanması

Her bir biyokütle numunesinin % selüloz içeriği aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$W_4 = 100 - (\%Kül + W_1 + W_2 + W_3) \quad (6.8)$$

Bu eşitlikte W_1 ekstraktif madde yüzdesini W_2 hemiselüloz yüzdesini W_3 lignin yüzdesini W_4 ise selüloz yüzdesini vermektedir.

6.3. Katalizöre Uygulanan Karbonizasyon Tayini

Karbonat, şeklindeki metal bileşiklerinin ısıtma yoluyla metal oksit haline dönüşümünü belirleyen işlemlere kalsinasyon denir. Kalsinasyon işlemleri endotermik dönüşümleri kapsar. Kireç taşı (CaCO_3), manyezit (MgCO_3) ve dolomit ($x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{MgCO}_3$) gibi toprak alkali karbonatlar yaygın kullanım alanı bulurlar. Bu bileşikler prosese katılmadan önce işlem sırasında mutlaka bir kalsinasyon işlemine tutulmaları gerekir [Yaraş, 2018]. Bu yüksek lisans tezinde katalizör olarak dolomit kullanılmış ve Dolomitin kalsinasyon işlemi yapılmıştır.

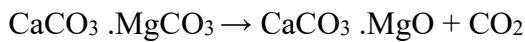
Dolomit $\text{CaO}:\text{MgO}$ oranına sahip kayalardır. Dolomit doğada ve özellikle ülkemizde çok yaygın olarak bulunan karbonatlı kayalardan oluşturmaktadır. Karbonatlı kayaların kullanım alanları ve miktarları göz önüne alındığında modern günlük yaşamın vazgeçilemez hammadde kaynakları olarak tanımlanabilir. Doğadan çıkarıldıkları gibi, ham olarak kullanımlarının yanı sıra kırılarak, öğütülüp elenerek ve kalsine edilerek kullanımları da yaygındır [Kırıkoğlu, 1996].



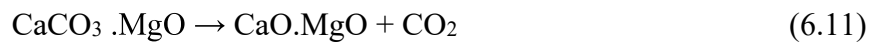
Kurutmanın aksine, kalsinasyon sadece suyun değil, karbondioksitin ya da hidratlar, karbonatlar gibi kimyasal bağlı diğer gazların uzaklaştırılmasını da kapsar.

Dolomit CO_2 'ini iki aşamada gerçekleştir

İlk aşamada (750°C 'de) MgCO_3 bozunur, (6.10)



İkinci aşamada (850°C 'de) CaCO_3 bozunur:



Piştirilme işlemleri için toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde olmaktadır.



Bu reaksiyonda oluşan $x \text{ CaO} + y \text{ MgO}$ söndürülmemiş dolomit kirecidir.

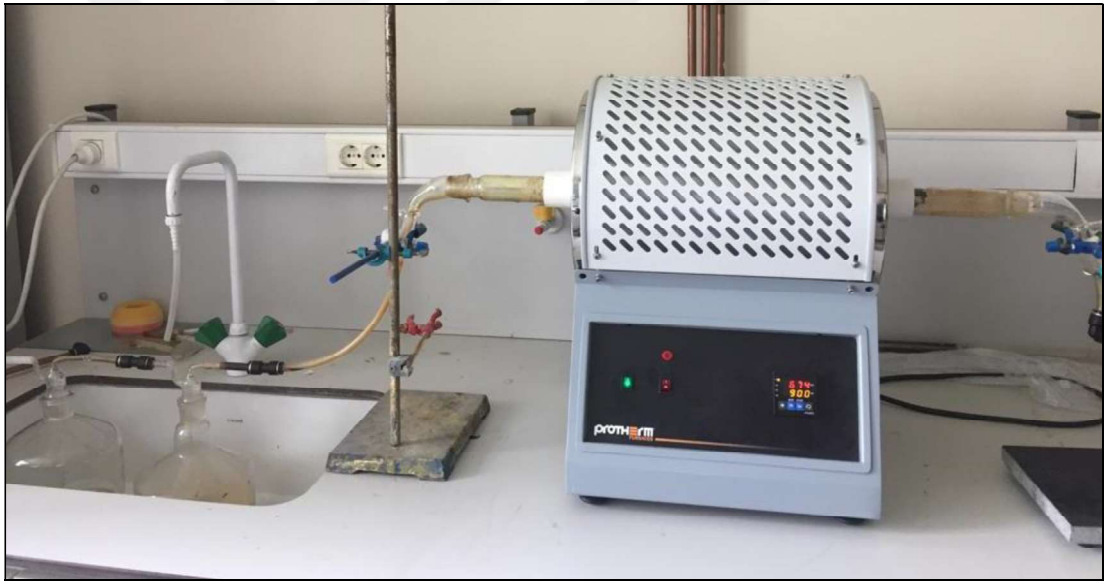
$\text{CaO} + \text{MgO}$, parçalar haline getirilmiş dolomit kireç taşının özel fırınlarda 900-1000 °C sıcaklıkta kızdırılması suretiyle elde edilen ve su ile muamele edilmesi sonucu ısı açığa çıkararak söndürülmüş dolomit kireci (kalsiyum hidroksit + magnezyum hidroksit, $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Mg(OH)}_2$) haline gelebilen bağlayıcı bir malzemedir [Yaraş, 2018]. Kalsinasyon işleminin yapılması;

- Toz halinde bulunan kireç taşı bir kroze içine alınarak ilk ağırlığı kaydedilir.
- Kroze ile birlikte numune, önceden kalsinasyon sıcaklığına ayarlanmış fırın içerisine yerleştirilir.
- Belirli bir süre fırın içinde bekletilen numune fırından çıkartılarak desikatörde soğutulur.
- Desikatörden alınan soğumuş numunelerin son ağırlığı tekrar kayıt edilir ve kalsinasyon verimi hesaplanır. Kalsinasyon işlemi sonucunda hesaplanan kalsinasyon verimi %42,2 olarak bulunmuştur.

6.4. Sabit Yataklı Piroliz Deney Sistemi

Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için Şekil 15’de verilen 38 mm çapında 800 mm boyunda reaktör kuvars tüp kullanıldı. Sabit yataklı reaktör fırını Protherm PTF 12/40/250 markalıdır. Deney süresince reaktör sıcaklığı sürekli olarak elektronik kontrol ünitesi yardımıyla denetlendi. Deney sistemindeki tüm bağlantıların sızdırmazlıkları contalarla sağlandı. Gazın temizlenmesi (ve katran bileşiklerinin tutulması) için reaktör çıkışına 2 adet gaz yıkama şişesi yerleştirildi ve başlangıç ağırlıkları kayıt edildi. Piroliz sisteminin istenilen sıcaklığa kadar gelmesi beklenildi. Öğütülerek ince parçalar haline getirilen fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu örnekleri ayrı ayrı hassas terazide tartıldı. Yaklaşık olarak 30 gram biyokütle örnekleri ile çalışılmıştır. Ayrıca Dolomit eklenerek yapılan deneylerde ise biyokütle

tartımının yarısı olacak şekilde (yaklaşık olarak 15 gram) homojen olarak karıştırılarak reaktöre yerleştirildi. Yataklama malzemesi olarak taş yünü diğer bir adıyla cam yünü kullanıldı. Sürükleyici gaz olan azot gazı akış metre yardımıyla debisi ayarlanarak reaktör içerisine gönderildi. Piroliz deneyleri; yaklaşık 30 dakika süresince reaktör sıcaklığı deney sıcaklığında tutularak, gaz çıkışı olmayana kadar devam edildi. Deney esnasında çıkan buharlar reaktörden geçerek sıvı toplama ünitesine gönderildi ve sıvılaştırıldı. Sıvılaşmayan buharlar ise tahliye hortumu sayesinde atmosfere gönderildi. Sıvı toplama kabında birikmiş olan piroliz sıvısı azot banyosu içerisinden çıkartılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda ısısına gelmiş olan piroliz sıvısı tartılarak ilk ağırlığından çıkarılarak bulundu. Katı ürün miktarı için ise reaktör içerisinde kalmış olan katı ürün alınarak tartıldı ve miktarı belirlendi. Gaz ürün miktarı ise Gasboard-3100P cihazı kullanılarak bulundu.



Şekil 6.5: Sabit Yataklı Reaktör.

7. DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada farklı sıcaklıklar altında (700, 800, 900 °C) fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğunun pirolizi katalizörlü (dolomit) ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiş. Analiz iki aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada proximate (yaklaşık) analiz ve bileşen analizi yapılmıştır. Proximate analiz yöntemine göre üç farklı biyokütle türü için nem, uçucu madde, kül tayini yapılmıştır. Biyokütlelerin sabit karbon içeriği ise toplam bileşimin 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Bileşen analizinde ise numunelerin hemiselüloz, selüloz ve lignin tayinleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 7.1: Fındık Kabuğunun Temel Özellikleri.

Fındık Kabuğunun Temel Özellikleri	
Proximate analiz	
Nem içeriği (%)	10,26
Uçucular	68,84
Sabit karbon	20,00
Kül Tayini	1,10
Bileşen analizi (%)	
Hemiselüloz	14,00
Selüloz	19,00
Lignin	48,00

Tablo 7.2: Odun Peletini Temel Özellikleri.

Odun Peleti'nin Temel Özellikleri	
Proximate analiz	
Nem içeriği (%)	6,53
Uçucular	77,29
Kül Tayini	1,02
Sabit karbon	15,16
Bileşen analizi (%)	
Hemiselüloz	29,04
Selüloz	13,00
Lignin	35,00

Tablo 7.3: Ceviz Kabuğunun Temel Özellikleri.

Ceviz Kabuğunun Temel Özellikleri	
Proximate analiz	
Nem içeriği (%)	8,80
Uçucular	74,45
Kül Tayini	2,90
Sabit karbon	13,85
Bileşen analizi (%)	
Hemiselüloz	19,00
Selüloz	26,00
Lignin	34,00

Tablolarda sunulan verilere göre, odun peletinin nem ve kül'ü ceviz ve fındık kabuğundan daha düşükken, uçucu madde bileşimi daha yüksektir. Odun peletinin reçineli yapısından dolayı en fazla uçucu madde oranına (%77,29) sahip olduğu bulunmuştur. Ceviz kabuğu için sabit karbon en düşük olması buna karşın en yüksek kül oranına sahiptir. Yüksek kül içeriği ceviz kabuğu içerisindeki inorganik bileşiminin nispeten daha fazla olduğunun bir göstergesidir. Aynı zamanda kül oranının fazla olması bize piroliz işlemi sonunda kalan katı atık miktarının en fazla ceviz kabuğunda daha sonra fındık kabuğunda en az ise odun peletinde olması

gerektiğini göstermiştir. Fındık kabuğunun ise uçucu maddesi ceviz ve fındık kabuğundan daha düşükkken, nem ve sabit karbon bileşimi daha yüksektir.

Lignoselülozik yapılu biyokütle atıklarının bileşen analizi sonucunda, odun peletinin %hemiselüloz oranının (29,04), ceviz kabuğu numunesinin %selüloz oranının (26) ve fındık kabuğunun ise %lignin oranının (48) diğer atıklardan çok daha fazla olduğu belirlenmiştir.

İkinci aşama olarak piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ürün verimleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 7.4: Fındık Kabuğunun Piroliz Sonuçları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)		400	700	800	900
FINDIK KABUĞU	Char (g)				8,7
	Biyoliquid				18
	Gaz				7,5
	CO	7,98±0,1	14,36±0,3	10,92±0,3	8,84±0,3
	CO ₂	15,47±0,6	16,67±0,4	10,76±0,3	6,54±0,5
	CH ₄	7,05±0,2	38,33±1,4	36,77±2,6	27,76±1,2
	H ₂	0,00±0,0	8,27±1,3	27,68±0,8	37,36±0,7
	O ₂	5,95±0,03	0,64±0,1	0,15±0,04	0,05±0,04
	Kcal/m ³	3,54±0,1	16,46±0,7	17,56±1,1	15,11±0,5

Tablo 7.5: Fındık Kabuğu ve Dolomitin Piroliz Sonuçları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)		400	700	800	900
FINDIK KABUĞU+DOLOMIT	Char (g)				21,1
	Biyoliquid				10,1
	Gaz				13,8
	CO	7,51±0,8	10,49±0,1	11,89±0,7	20,97±1,9
	CO ₂	4,31±0,3	6,08±0,1	4,83±0,1	7,68±0,6
	CH ₄	9,80±1,1	42,96±0,6	32,14±0,8	14,71±0,9
	H ₂	3,08±0,4	15,11±0,7	29,20±0,3	18,34±1,3
	O ₂	11,90±0,4	3,11±0,1	0,55±0,03	0,05±0,04
	Kcal/m ³	4,80±0,5	18,37±0,3	16,19±0,4	9,91±0,7

Tablo 7.6: Odun Peletinin Piroliz Sonuçları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)		400	700	800	900
ODUN PELETİ	Char (g)				8
	Biyoliquid				13,9
	Gaz				13,2
	CO	12,16±0,5	12,24±0,4	8,89±0,3	8,58±0,3
	CO ₂	26,44±0,7	17,84±0,8	10,37±1,0	5,42±0,4
	CH ₄	7,13±0,8	46,14±0,7	38,17±1,0	29,77±0,7
	H ₂	0,00±0,0	6,11±1,1	18,95±2,2	28,38±1,0
	O ₂	5,33±0,3	0,55±0,03	0,17±0,1	0,01±0,03
	Kcal/m ³	4,10±0,3	18,77±0,4	16,86±0,6	14,83±0,4

Tablo 7.7: Odun Peleti ve Dolomitin Piroliz Sonuçları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)		400	700	800	900
ODUN PELETİ+DOLOMIT	Char (g)				22,5
	Biyoliquid				14,8
	Gaz				16,7
	CO	9,06±1,7	3,50±0,2	5,98±1,1	29,33±3,9
	CO ₂	10,58±0,2	1,49±0,1	1,33±0,3	12,74±2,3
	CH ₄	14,61±0,4	36,79±0,9	24,09±0,5	11,18±1,8
	H ₂	2,86±0,1	32,16±2,0	37,68±0,7	15,61±4,2
	O ₂	5,83±0,1	0,34±0,1	0,05±0,1	0,00±0,0
	Kcal/m ³	6,70±0,4	17,11±0,6	13,47±0,4	9,41±1,6

Tablo 7.8: Ceviz Kabuğu'nun Piroliz Sonuçları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)		400	700	800	900
CEVİZ KABUĞU	Char (g)				8,8
	Biyoliquid				12,8
	Gaz				12,4
	CO	8,48±1,0	8,43±0,4	4,99±0,4	4,08±0,1
	CO ₂	16,34±1,8	11,49±0,8	6,13±0,6	4,72±0,1
	CH ₄	5,74±1,2	20,60±1,0	16,08±0,9	14,58±0,8
	H ₂	0,00±0,0	1,77±1,2	9,21±1,9	15,22±1,5
	O ₂	1,94±0,8	0,02±0,1	0,01±0,0	0,00±0,0
	Kcal/m ³	3,13±0,6	8,65±0,5	7,40±0,6	7,39±0,5

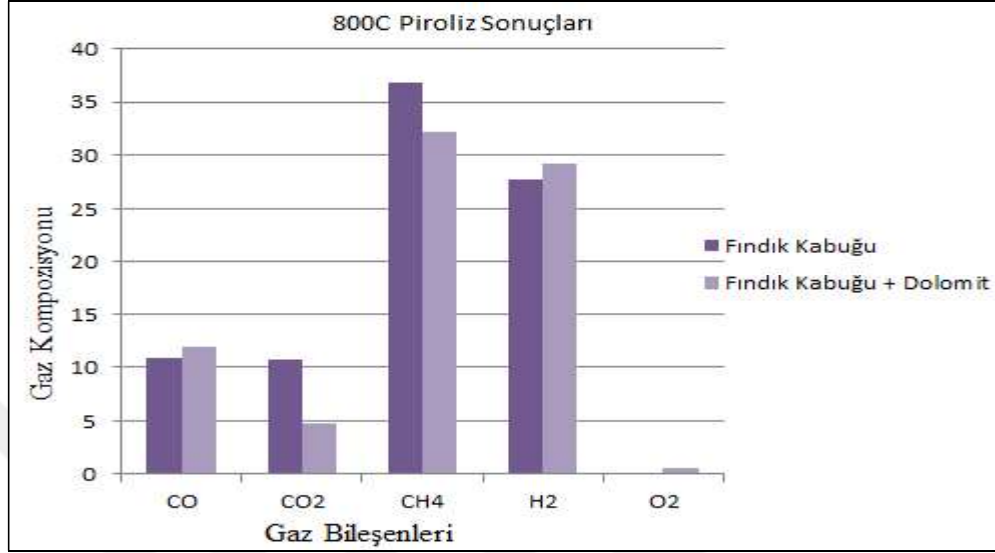
Tablo 7.9: Ceviz Kabuğu ve Dolomitin Piroliz Sonuçları.

Piroliz Sıcaklığı (°C)		400	700	800	900
CEVİZ KABUĞU + DOLOMIT	Char (g)				20,3
	Biyoliquid				8,8
	Gaz				15,9
	CO	11,69±0,3	3,87±0,4	7,88±1,5	16,07±1,8
	CO ₂	9,92±0,2	1,77±0,1	2,02±0,3	4,30±0,5
	CH ₄	12,20±0,8	20,44±0,8	9,18±0,4	5,47±0,7
	H ₂	1,61±0,1	16,04±2,3	13,28±0,8	8,67±1,0
	O ₂	1,81±0,1	0,01±0,1	0,00±0,0	0,00±0,0
	Kcal/m ³	6,03±0,3	9,55±0,6	5,72±0,4	4,93±0,6

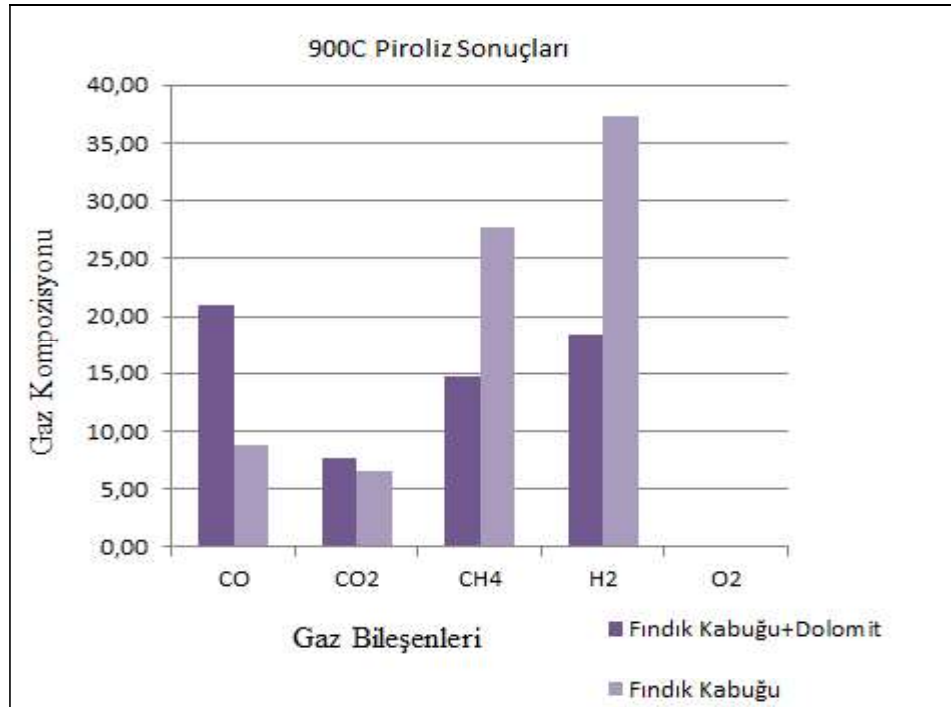
Fındık kabuğundan elde edilen sonuçlar şu şekildedir; 900 °C’de ölçülen toplam gaz verimi %7,5 dür. Ana gaz ürünleri ise CO, CO₂, CH₄, H₂ ve O₂ dir. CO verimi en fazla %14,36 ile 700 °C’de ölçülmüştür. Metan ve diğer hafif karbonlar sıcaklığın yükselmesiyle azalma eğilimi gösterirler bunun nedeni thermal cracking dir. CO₂ ise genel olarak sıcaklığın artışıyla beraber bir azalma yaşamıştır. CH₄ verimi en fazla %38,33 ile 700 °C’de ölçülmüştür. H₂ verimi ise sıcaklığın artışıyla beraber yükselerek 900 °C’de %37,36 lik seviyelere kadar çıkmıştır. Piroliz işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir bu sebeple lignin oranı yüksek olan fındık kabuğundan daha fazla hidrojen elde edildi.

Fındık kabuğu ile kalsine edilmiş dolomitin piroliz sonuçları ise şu şekildedir; 900 °C’de ölçülen toplam gaz verimi %13,8 dir. Bu da bize dolomit eklenerek yapılan analizin daha iyi gaz verimi verdiği sonucuna ulaştırmıştır. CO verimi sıcaklığın artmasıyla artarak en fazla %20,97 ile 900 °C’de ölçülmüştür. CO₂ verimi en fazla %7,68 ile 900 °C’de ölçülmüştür. CH₄ verimi en fazla %42,96 ile 700 °C’de ölçülmüştür. H₂ verimi ise sıcaklığın artışıyla beraber yükselmiş ancak 900 °C’de kalsine edilmiş dolomit aktivitesini kaybettiği ve yeterince CO₂ absorbe ettiği için bir azalma görülmüştür. H₂ verimi %29,20 lik seviyelere 800 °C de çıkmıştır. Fındık kabuğunun katalizörlü ve katalizörsüz sonuçları karşılaştırıldığında katalizör

kullanmadan yapılan deneyde H₂ veriminin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Aşağıda fındık kabuğunun 800 ve 900 °C’ lerde ölçülen Piroliz sonuçlarının grafiksel gösterimi verilmiştir.



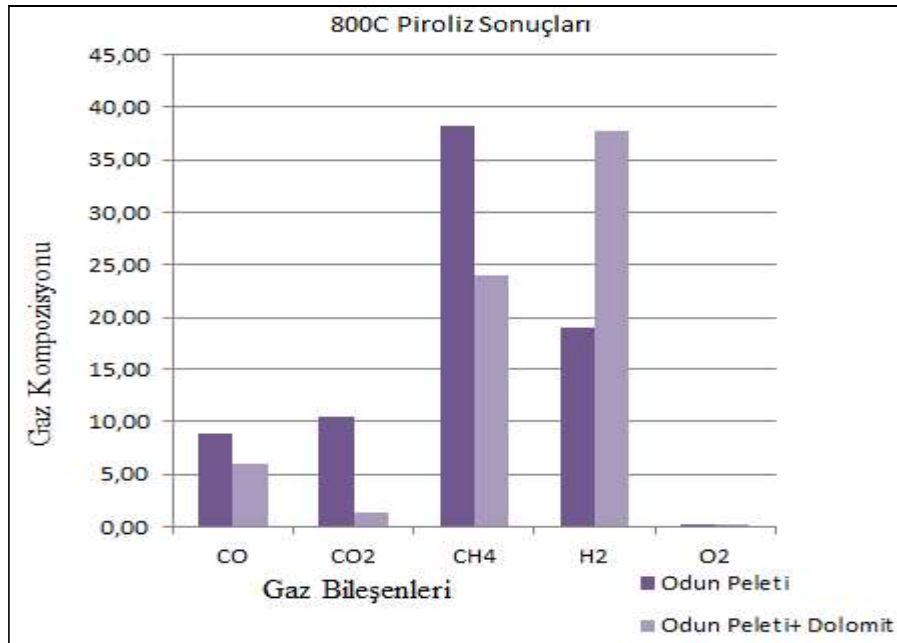
Şekil 7.1: Fındık kabuğu numunesinin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonuçları (800°C).



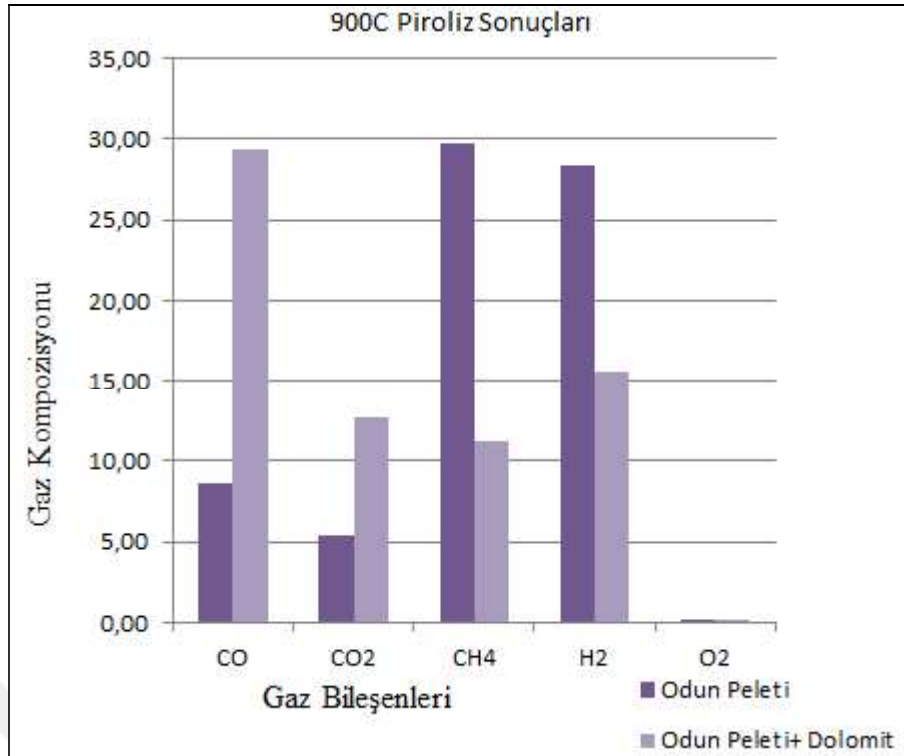
Şekil 7.2: Fındık kabuğu numunesinin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonuçları (900°C).

Odun peleti piroliz sonuçları ise şöyledir; 900 °C’de ölçülen toplam gaz verimi %13,2 dir. CO verimi en fazla %12,24 ile 700 °C’de ölçülmüştür. CO₂ ise genel olarak sıcaklığın artışıyla beraber bir azalma yaşamıştır. CH₄ verimi en fazla %46,14 ile 700 °C’de ölçülmüştür. H₂ verimi ise sıcaklığın artışıyla beraber yükselerek 900 °C’de %28,38 lik seviyelere kadar çıkmıştır.

Odun peleti ile kalsine edilmiş dolomitin piroliz sonuçları ise şu şekildedir; 900 °C’de ölçülen toplam gaz verimi %16,7 dir. Bu da bize dolomit eklenerek yapılan analizin daha iyi gaz verimi verdiği sonucuna ulaştırmıştır. CO verimi en fazla %29,33 ile 900 °C’de ölçülmüştür. CO₂ verimi ise en fazla %12,74 ile 900 °C’de ölçülmüştür. CH₄ verimi en fazla %36,79 ile 700 °C’de ölçülmüştür. H₂ verimi ise sıcaklığın artışıyla beraber yükselmiş ancak 900 °C’de kalsine edilmiş dolomit özelliğini kaybettiği için bir azalma görülmüştür. H₂ verimi %37,68'lik seviyelere 800 °C de çıkmıştır. Bu sonuç bize, yaptığımız deneyler arasında en yüksek hidrojen veriminin odun peleti ve dolomit katalizörünün karışımıyla elde ettiğimizi göstermiştir. Odun peletinin katalizörlü ve katalizörsüz sonuçları karşılaştırıldığında katalizör kullanılarak yapılan deneyde H₂ veriminin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.



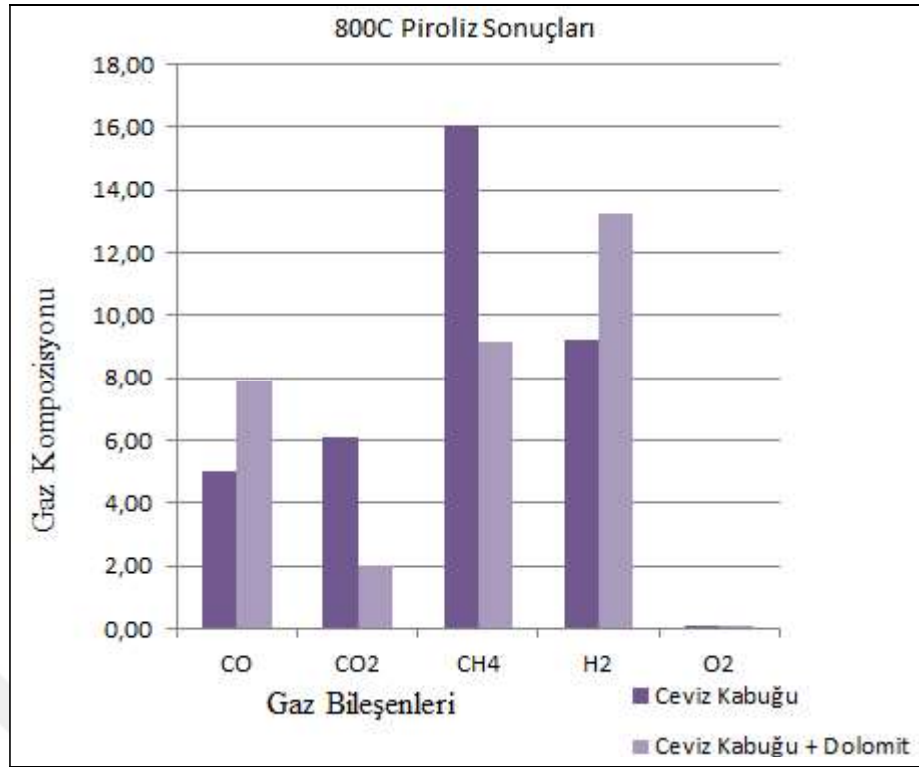
Şekil 7.3: Odun peleti numunesinin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonuçları (800°C).



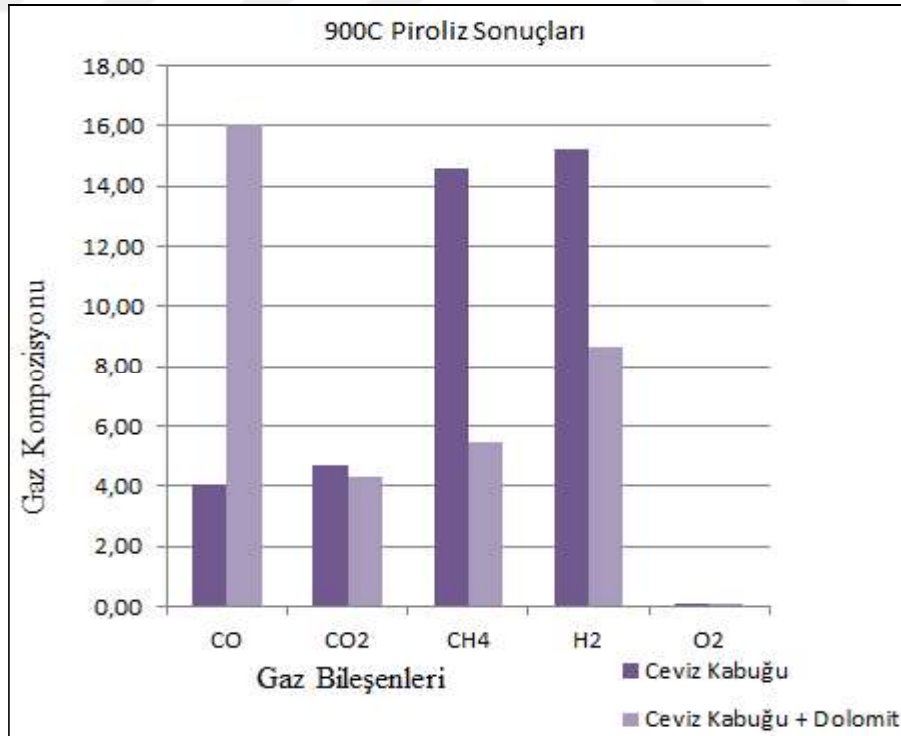
Şekil 7.4: Odun peleti numunesinin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonuçları (900°C).

Ceviz kabuğundan elde edilen piroliz sonuçları ise şu şekildedir; 900°C’de ölçülen toplam gaz verimi %12,4 tür. CO verimi en fazla %8,43 ile 700°C’de ölçülmüştür. CO₂ ise genel olarak sıcaklığın artışıyla beraber bir azalma yaşamıştır. CH₄ verimi en fazla %20,60 ile 700°C’de ölçülmüştür. H₂ verimi ise sıcaklığın artışıyla beraber yükselerek 900°C’de %15,22’lik seviyelere kadar çıkmıştır.

Ceviz kabuğu ile kalsine edilmiş dolomitin piroliz sonuçları ise şu şekildedir; 900°C’de ölçülen toplam gaz verimi %15,9 dir. Bu da bize dolomit eklenerek yapılan analizin daha iyi gaz verimi verdiği sonucuna ulaştırmıştır. CO verimi en fazla %16,07 ile 900°C’de ölçülmüştür. CO₂ verimi ise en fazla %4,30 ile 900°C’de ölçülmüştür. CH₄ verimi en fazla %20,44 ile 700°C’de ölçülmüştür. H₂ verimi en fazla %16,04 ile 700°C’de ölçülmüştür. Ceviz kabuğunun katalizörlü ve katalizörsüz sonuçları karşılaştırıldığında katalizör kullanılarak yapılan deneyde H₂ veriminin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.5: Ceviz kabuğu numunesinin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonuçları (800°C).



Şekil 7.6: Ceviz kabuğu numunesinin katalizörlü ve katalizörsüz piroliz sonuçları (900°C).

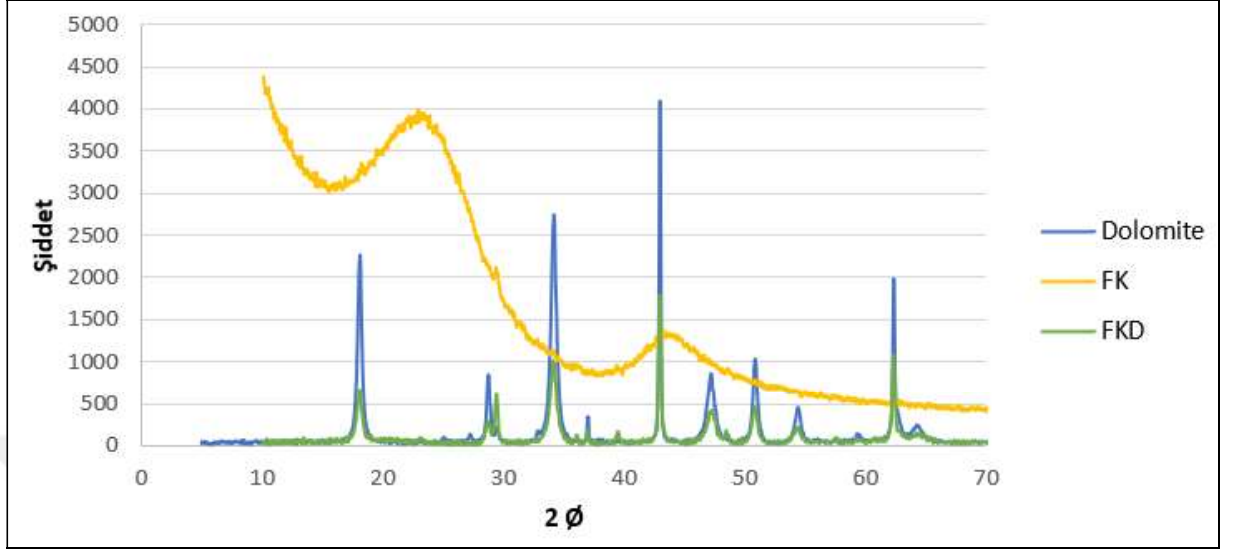
Katalizör kullanmadan yapılan çalışmalarda 700, 800 ve 900 °C’lerde yapılan ölçümlere göre hidrojen verimi sırasıyla en yüksek fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğunda olduğu bulunmuştur. Ayrıca metan verimi ise sırasıyla en yüksek odun peleti, fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda bulunmuştur. 900 °C’de alınan ölçümlere göre gaz verimi en fazla odun peleti, ceviz kabuğu ve fındık kabuğunda görülürken sıvı verimi ise en fazla fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğunda görülmüştür. Katı atık miktarları karşılaştırıldığında ise en fazla ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve odun peletinde görülmüştür. Bu da bize yapmış olduğumuz kül tayini analizi ile pirolizden elde edilen katı atık miktarı sonuçlarımızın doğru olduğunu göstermiştir.

Kalsine edilmiş dolomit katalizörü ile biyokütlelerin homojen karışımıyla yapılan çalışmalarda 700, 800 ve 900 °C’lerde yapılan ölçümlere göre metan verimi sırasıyla en yüksek fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğunda bulunmuştur. Hidrojen verimi ise 900 °C’de en yüksek fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğunda, 800 °C’de en yüksek odun peleti, fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda, 700 °C’de ise en yüksek odun peleti ceviz kabuğu ve fındık kabuğunda bulunmuştur. 900 °C’de alınan ölçümlere göre gaz verimi en fazla odun peleti, ceviz kabuğu ve fındık kabuğunda görülürken sıvı verimi ise en fazla odun peleti, fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda görülmüştür. Kömür karşılaştırıldığında ise en fazla odun peletinde daha sonra fındık kabuğunda en az ise ceviz kabuğunda görülmüştür. Deney sırasında elde edilen sentez gazının kompozisyonunun zamana göre dağılımı Ek-B de her deney için ayrı ayrı gösterilmiştir. 700, 800 ve 900°C de yapılan piroliz deney sonuçlarının grafiksel olarak gösterimi Ek-C’de verilmiştir.

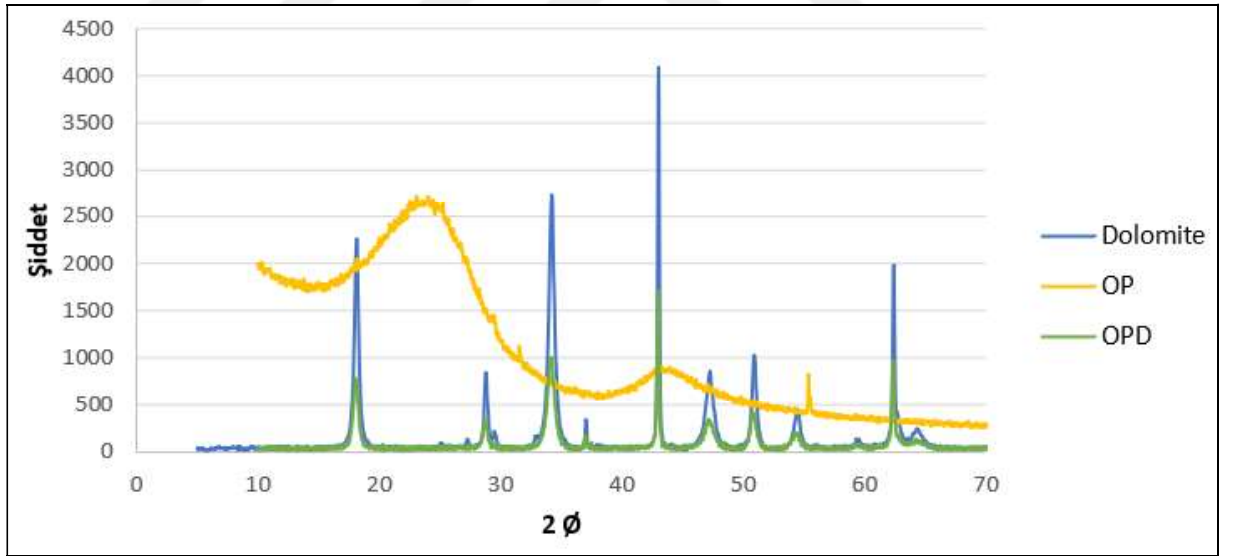
Toplam CO+CO₂ oranı kıyasladığımızda tüm sıcaklıklarda (katalizörsüz) en yüksek oranın sırasıyla fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğunda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni yüksek sıcaklık ile piroliz yapıldığında lignin bozulmasıdır. Bu bozulma sonucunda, biyokütle örneklerinin lignin miktarlarıyla doğru orantılı olarak CO+CO₂ çıkışı görülmüştür. Diğer bir deyişle ligninin O/C oranı düşük olduğu için biyokütle örneklerinin toplam CO+CO₂ çıkışı lignin oranıyla aynıdır. Selüloz ise şekil 2’de de görüleceği gibi TGA’ya göre düşük sıcaklıklarda bozulduğundan herhangi bir kıyaslama yapılamamıştır.

Biyokütlere ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Ek-D’de verilmiştir. Ayrıca piroliz deneylerinden sonra elde edilen fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu örneklerine aynı zamanda dolomit katalizörü kullanılarak yapılan

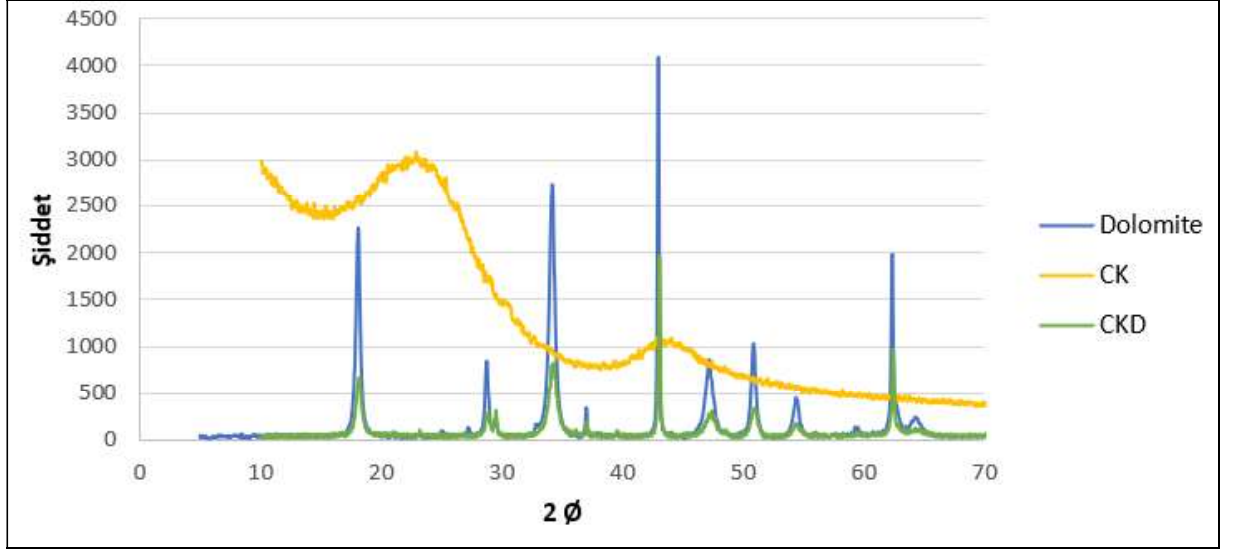
piroliz örneklerine ve kalsine edilmiş dolomit numunesine xrd çekilmiştir. Grafikler aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



Şekil 7.7: Fındık Kabuğuna ait XRD sonuçları.



Şekil 7.8: Odun Peletine ait XRD sonuçları



Şekil 7.9: Ceviz Kabuğuna ait XRD sonuçları.

Dolomit CaCO_3 ve MgCO_3 'ten oluşmaktadır. Kalsinasyon işlemiyle birlikte dolomitin yapısında MgO , Ca(OH)_2 ve CaCO_3 bulunması beklenmektedir. Yukarıdaki grafiklerde yaklaşık olarak 62, 42'de gelen pikler MgO , yaklaşık olarak 18, 29, 34, 47, 51 ve 55'te gelen pikler ise Ca(OH)_2 'ye ait olan piklerdir. Kalsit (CaCO_3) ise 29,5 ve 47'de gelen pik vermektedir.

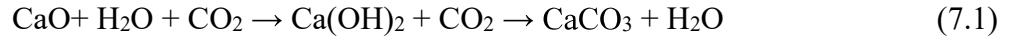
Beklenildiği gibi kalsine dolomit pikleri belirgin bir şekilde görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen numuneler ile işlem görmemiş fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu numuneleri FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopi yöntemiyle incelenmiştir. FTIR spektroskopi yöntemiyle belirli frekans değerlerinde karakteristik sinyaller oluşmaktadır. Bu sinyaller incelenen numunelerin moleküler düzeyleri hakkında önemli bilgiler vermektedir [Toyran, 2008]

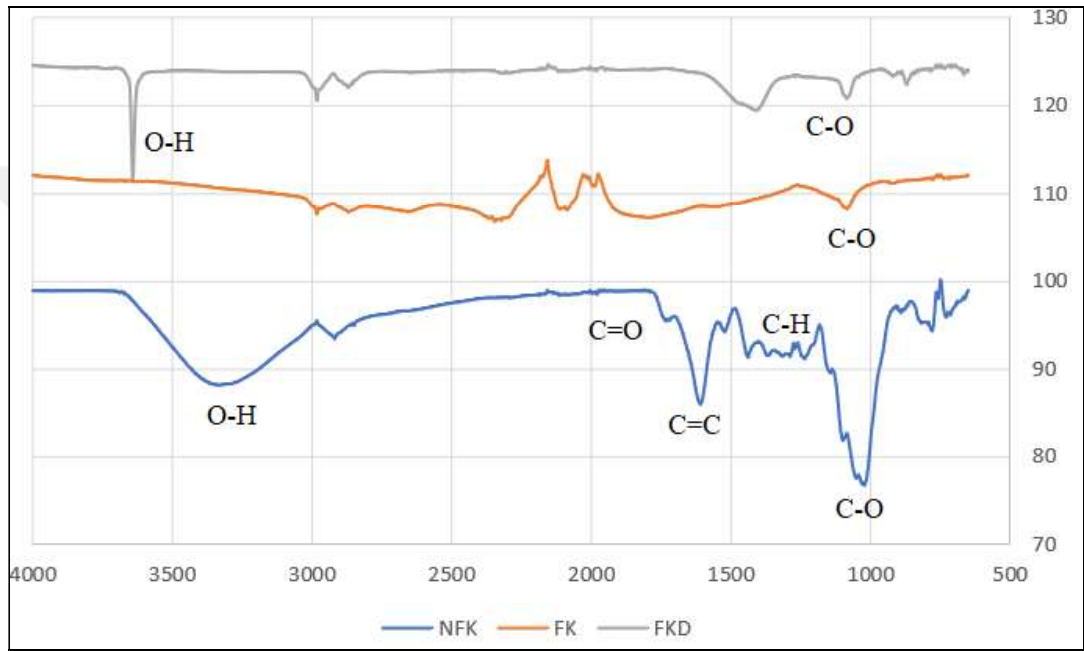
FTIR spektrum sonuçları, piroliz gazlı ürünlerin esas olarak CO_2 , CO , CH_4 ve H_2O olduğunu göstermektedir. $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ arasında bulunan pikler lignin hemiselüloz ve selülozda bulunan O-H bağlarıdır. $1025\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ ve 1370 cm^{-1} de ki pikler selüloz ve hemiselüzda olan C-O ve C-H bağlarıdır. 1735 cm^{-1} de bulunan pikler ise lignin ve hemiselülozda bulunan C=O bağlarıdır. Yaklaşık olarak 1500 cm^{-1} de olan pikler ise Lignin de bulunan C=C bağıdır [Dias et al., 2021].

FTIR, kalsiyum karbonat poliformlarının tanımlanması içinde kullanılan oldukça yararlı bir araçtır [Zhou et al., 2004]. Yaklaşık olarak 2514, 1796, 1438, 1086, 881 ve 729 cm^{-1} de olan pikler Kalsiyum Karbonata (CaCO_3) ait olan piklerdir [Jovanovski et al., 2002]

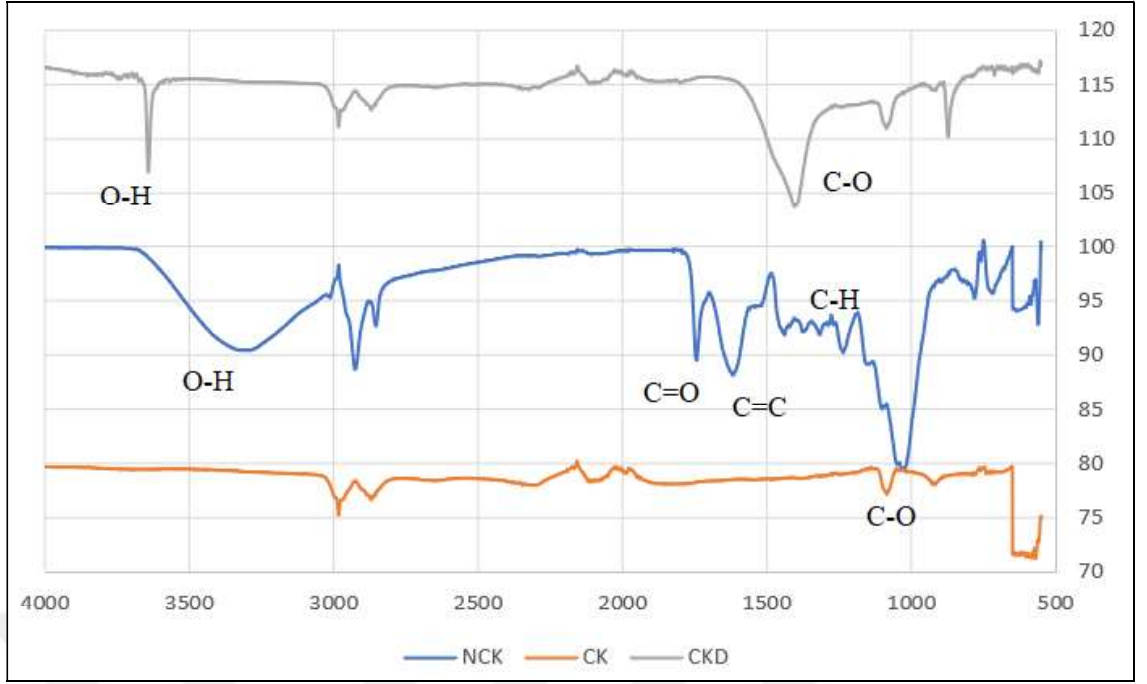
Kalsiyum Karbonat oluşumu şu şekildedir;



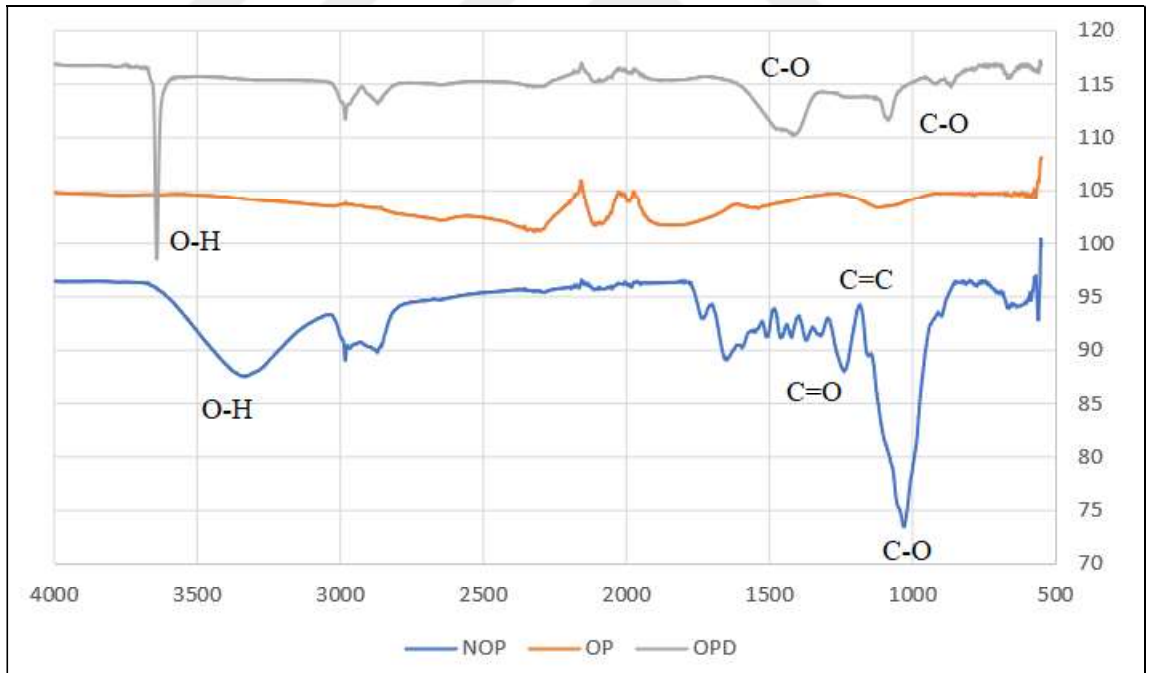
Bu modelde $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ 'nın reaksiyonu nasıl ele alınır, çünkü sadece CO_2 değil, aynı zamanda H_2O da ortaya çıkar. Ayrıca bu reaksiyonda Ca(OH)_2 'in de ara oluşumu görülmektedir [Nikulshina et al.,2007].



Şekil 7.10: Fındık Kabuğuna ait FTIR sonuçları.



Şekil 7.11: Ceviz Kabuğuna ait FTIR sonuçları.



Şekil 7.12: Odun Peleti'ne ait FTIR sonuçları.

Yukarıdaki Şekillerde görülen NFK, NCK ve NOP işlem görmemiş fındık kabuğu, ceviz kabuğu ve odun peleti numunelerini göstermektedir. Bu numunelerden elde edilen pikler yaklaşık olarak 3250 cm^{-1} 'deki O-H bağı, 1800 cm^{-1} 'deki C=O

bağı, 1700 cm^{-1} 'deki C=C bağı, 1250 cm^{-1} 'deki C-H bağı ve 1025 cm^{-1} 'deki C-O bağlarıdır. FKD, CKD, OPD ise dolomit kullanılarak yapılan piroliz işleminden sonraki numuneleri göstermektedir. Kalsine edilmiş dolomitli numunelerde görülen 1423 ve 1437 cm^{-1} 'deki pikler, karbonat grubundan gelen asimmetrik C-O titreşimleriyle ilişkilidir: aynı durumda, 879 ve 875 cm^{-1} 'de ki pikler ve 1100 cm^{-1} 'deki pikler ise dolomit içindeki CaCO_3 gruplarının titreşimleriyle ilgilidir. FK, CK ve OP ise piroliz işleminden sonraki fındık kabuğu, ceviz kabuğu ve odun peleti numunelerini göstermektedir. FTIR spektrumu sonuçlarından da görüldüğü gibi pirolizden sonra elde edilen numunelerdeki sinyallerin büyük çoğunluğunun yok olduğu gözlemlenmektedir bu da bize pirolizin verimli olduğu sonucuna vardırmıştır.



8. TARTIŞMALAR

Nüfusun artışıyla beraber olarak artan gereksinimler, insanları daha fazla enerji kaynağı bulmaya itmiştir. Bir taraftan fosil yakıtların insan sağlığına ve çevreye verdiği zararlar bir yandan sera gazları ile dünyanın ısınmasına ve iklim değişikliğine yol açması, diğer yandan nükleer enerji kaynaklarının toplumsal, çevresel ve ekonomik açıdan oldukça maliyetli olması, yenilenebilir enerji kaynaklarını daha avantajlı bir konuma getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının sürekliliğinin yanı sıra her ülkede kolaylıkla bulunabilir olması daha da önem kazanmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan biyokütleye uygulanan dönüşüm sürecinin ekonomikliği, biyokütle potansiyeline ve en uygun dönüşüm sürecinin belirlenmesine bağlıdır. Bu nedenle, biyokütle dönüşüm süreçleri üzerinde yapılan çalışmaların sistemi ve tutarlı bir şekilde genişletilerek sürdürülmesi önem taşımaktadır. Bu süreçlerden son yıllarda büyük gelişme göstereni pirolizdir. Dünyada yapılan çeşitli çalışmalarda, biyokütleye uygulanan piroliz yöntemiyle katı, sıvı ve gaz yakıt elde edilebilmekte, bitkisel, hayvansal ve endüstriyel atıklar enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir.

Ülkemiz, çok fazla tarımsal ürün çeşitliliğine sahip bir ülkedir. Bu tarımsal ürünlerden çok miktarda atık açığa çıkmaktadır. Bu tarımsal atıkların değerlendirilmesi hem ekonomik olarak hem de çevreyi ve doğayı korumak adına çok önemlidir. Aynı zamanda tarımsal atıkların yüksek katma değerli biyo-ürünlere dönüştürülebilir olması da çok önemli bir konudur.

Bu çalışmada ülkemizde de çok sıklıkla bulunan fındık kabuğu, odun peleti ve ceviz kabuğu biyokütle atıklarının yüksek sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve hidrojen üretimleri karşılaştırılmıştır. Hidrojen, kokusu, tadı ve rengi olmayan doğada bulunan en hafif yanıcı gazdır. Aynı zamanda hidrojen doğada en çok bulunan element olduğu için kullanım alanı oldukça geniştir. Yapılan çalışmada bulunan sonuçlar katalizör etkisi ve sıcaklık etkisi olarak iki şekilde incelenmiştir. Bulunan sonuçlar şu şekildedir;

- Lignin oranı yüksek olan biyokütlelerin seçilmesi yüksek sıcaklıklarda hidrojen üretimi için gereklidir.

- Dolomitli yapılan çalışmalarda daha yüksek hidrojen elde etmek için hemiselülozca zengin biyokütlelerin seçilmesi önerilmektedir.
- Yüksek oranda metan elde etmek için, selüloz miktarı daha düşük ürünlerin seçilmesi ve düşük sıcaklık seçimi ve önerilmektedir. Bunun sebebi metanın yüksek sıcaklıklarda azalma eğilimi göstermesidir.
- Dolomitli yapılan çalışmalarda daha yüksek metan elde etmek için lignince zengin biyokütlelerin seçilmesi önerilmektedir.
- Dolomitli yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında en yüksek hidrojen verimini elde etmek için 800°C de odun peleti'nin kullanılması önerilmektedir.
- Katalizörsüz yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında en yüksek hidrojen verimini elde etmek için 900°C de fındık kabuğu biyokütlesinin kullanılması önerilmektedir.

Yapılan bu çalışmada kullanılan biyokütle örneklerinin (fındık kabuğu, odun peleti, ceviz kabuğu) hidrojen üretiminde kullanılabileceğini ispatlamıştır.

KAYNAKLAR

Adıgüzel O. A., (2013), “Biyoetanolün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları”, BEÜ Fen Bilimleri Dergisi, 2(2), 204-220, Mersin.

Ahmed I. I., Gupta A. K., (2010), “Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics”, Applied Energy, 87(1), 101-108.

Akeem K., Kunle J., Chunfei W., Mohamad A., Meihong W., Paul T., (2014), “Experimental study, dynamic modelling, validation and analysis of hydrogen production from biomass pyrolysis/gasification of biomass in a two-stage fixed bed reaction system”, 137 (1), 364-374.

Akubo K., Nahil M. A., Williams P. T., (2019), “Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas”, Journal of the Energy Institute, 92(6), 1987-1996.

Alkais A., Mossad R., Sharifian-Barforoush A., (2017), “A review of the water desalination systems integrated with renewable energy”, Energy Procedia, 110 (1), 268-274.

Avcıoğlu A., (2017), Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Teknolojileri Ders Notları

Aydin E. S., Yucel O., Sadikoglu H., (2019), “Experimental study on hydrogen-rich syngas production via gasification of pinecone particles and wood pellets in a fixed bed down draft gasifier”, 44 (32), 17389-17396.

Basu P., (2013), “Biomass Gasification. Pyrolysis and Torrefaction”, 2th Edition, Academic Press.

Basu P., (2018), “Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory”, 3th Edition, Academic press.

Bauen A., (2004), “Biomass gasification”, Encyclopedia of Energy, 1 (1), 213-221.

Beis S. H., Onay O., Atabay E., Kockar O. M., (2000), “Pyrolysis of walnut shell in a fixed-bed reactor”, In World Renewable Energy Congress, 1360-1363, Pergamon.

Bilici İ., (2016), Hitit Üniversitesi Ders Notları, Çorum.

Bridgwater A. V., (2012), “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, Biomass and Bioenergy, 38, 68-94.

Bridgwater A. V., Czernik S., Diebold J., Meier D., Oasmaa A., Peacocke C., Radlein D., (2001), “Fast pyrolysis of biomass”, 2, 97-997.

Bridgwater A.V., Peacocke G. V. C., (2000), “Fast pyrolysis processes for biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 (1), 73.

Caglar A., Demirtas A., (2000), "Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis", *Energy Conversion and Management*, 41 (1), 749-1756.

Castro F. B., (1994), "The use of steam treatment to upgrade lignocellulosic materials for animal feed", Doctor of Philosophy in the University of Aberdeen.

Ceylan S., Topçu Y., (2014), "Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis", 156, 182–188.

Ceylan Z., Taşar Ş., Fatih K., Ahmet Ö., (2019), "Farklı biyokütle atıklarının alkali ön işlem etkinliklerinin incelenmesi", *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8 (4), 2296.

Das P., Ganesh A., (2003), "Bio-Oil from pyrolysis of cashew nut shell- a near fuel, biomass and bioenergy", 25 (1), 133-117.

Demiral I., Sensoz S., (2008), "The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse)", *Bioresour. Technol.*, 99, 8002–8007.

Demirbas A., (2001), 'Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals', *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.

Demirbaş H., (2005), "Yields and heating values of liquids and chars from spruce trunk bark pyrolysis", *Energy*, 27 (14), 1367-1373.

Demirtaş A., (2010), "Avrupa Birliği ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Bunlardan Biyokütlenin Önemi", 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu, Orman Genel Müdürlüğü Ankara.

Dias M., Pinto J., Henriques B., Figueira P., Fabre E., Tavares D., Pereira E., (2021). "Nutshells as efficient biosorbents to remove cadmium, lead, and mercury from contaminated solutions". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (4), 1580.

Dunnu G., Panopoulos K. D., Karellas S., Maier J., Toulou S., Koufodimos G., (2012), "The solid recovered fuel Stabilat: Characteristics and fluidised bed gasification tests", 93, 273-283.

Dutta S., De S., Saha B., (2013), "Advances in biomass transformation to 5-hydroxymethylfurfural and mechanistic aspects", *Biomass and bioenergy*, 55, 355-369.

Efika E. C., Onwudili A. J., (2018), Williams T. P., "Influence of heating rates on the products of high-temperature pyrolysis of waste wood pellets and biomass model compounds", 76, 497-506.

Fengel D., Wegener G., (1984), "Wood chemistry, ultrastructure, reactions", Walter de Gruyter, Berlin.

Fisher T., Hajaligol M., Waymack B., Kellogg D., (2002), "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials", *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62 (2), 331-349.

Goyal H. B., Seal D., Saxseno R. C., (2008), "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable sources", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 506-507.

Gross R., Leach M., Bauen A., (2003), "Progress in renewable energy, environment international", 29, 105-122.

Han J., Kim H., (2008), "The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview", *Renewable and sustainable energy reviews*, 12 (2), 397-416.

Hao X. H., Guo L. J., Mao X., Zhang X. M., Chen X. J., (2003), "Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (1), 55-64.

He M., Hu Z., Xiao B., Li J., Guo X., Luo S., Liu S., (2009), "Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition", *International journal of hydrogen energy*, 34 (1), 195-203.

Higman C., Burgt M. U. D., (2003), "Gasification", Elsevier Science, USA.

Higman C., Burgt M., (2008), "Gasification", 2th Edition, Gulf Professional Publishing.

Hu G., Xu S., Li S., Xiao C., Liu S., (2006), "Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts", *Fuel Processing Technology*, 87 (5), 375-382.

Huang W. C., Tang I. C., (2007), "Bacterial and yeast cultures-process characteristics, products and applications", *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, 8, 185- 223.

İllez B., (2020), 13. Türkiye’de Biyokütle Enerjisi.

Jovanovski G., Stefov V., Shoptrajanov B., Boev B., (2002), "Minerals from macedonia IV. discrimination between some carbonate minerals by ftir spectroscopy", *Min. Abh*, 404, 1-13.

Kalinci Y., Hepbasli A., Dincer I., (2009), "Biomass-based hydrogen production: a review and analysis". *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (21), 8799-8817.

Kanca A., (2019), "Pamuk atığı, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu’nun piroliz ve oksidasyon davranışlarının kıyaslanması", *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2 (2), 43-54.

Kapluhan E., (2014), “Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: biyokütle enerjisinin dünyadaki ve türkiye’deki kullanım durumu” Armara Coğrafya Dergisi, 30, 97-125

Karayılmazlar S., Saraçoğlu N., Çabuk Y., Kurt R., (2011), “Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi”, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 13 (19), 63-75.

Kılınçel M., Toklu E., Mahmut G. Ü. R., (2016), “Ahşap numunelerin pirolizi ile sentez gazı eldesinde nemin etkisi”. İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi, 6 (2), 47-53.

Kırıkoğlu M. S., (1996), “Endüstriyel kullanım açısından karbonat kayaçları”, I. Ulusal Kırmataş Sempozyumu, İstanbul.

Kumar A., Sarkar S., (2011), “Biohydrogen Production from Bio-Oil”, Academic Press.

McKendry P., (2002), “Energy production from biomass, overview of biomass” Conversion technologies.

Menderes L., Küçük Ö., Calban T., (2008), “Katalitik kömür buhar gazlaştırma prosesi ile hidrojen üretimi”, Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Mohan D., Pittman C., Steele P., (2006), “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review”, Energy, 20 (3), 848-889.

Nikulshina V., Galvez M. E., Steinfeld A., (2007). “Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca (OH)₂-CaCO₃-CaO solar thermochemical cycle”, Chemical Engineering Journal, 129(1-3), 75-83.

Onay Ö., Koçkar M., (1998), “Fındık kabuklarından hızlı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt eldesi”, Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, 11 (1), 72-81.

Prabir B., (2003), “Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction”, 2nd Edition, Academic Press.

Rao T. R., Sharma A., (1998), “Pyrolysis rates of biomass materials, energy”, 23 (3), 973-978

Salan T., Almaz M. H., (2014), “Antep fıstığı atık kabuklarının enerji, kimyasal madde ve biyomalzeme üretiminde değerlendirilmesinde kullanılabilecek termokimyasal yöntemlere genel bir bakış”. Yeşil Altın Antepfıstığı Zirvesi, Yeşil Altın Antep fıstığı Çalıştayı, Gaziantep, Turkey.

Saxena R., Seal D., Kumar S., Goval H. B., (2008), “Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12(12), 1909-1927.

Soria J., Li R., Flamant G., Mazza G. D., (2019), “Influence of pellet size on product yields and syngas composition during solar-driven high temperature fast pyrolysis of biomass”, 140, 299-311.

Sriram N., Shahidehpour M., (2005), “Renewable biomass energy”, IEEE Power Engineering Society General Meeting, 612-617.

Tahmasebia A., Maliutina K., Matambaa T., Kimb J., Jeon C., Yu J., (2019) “Pressurized fluidized-bed pyrolysis of lignite for enhanced production of hydrogen-rich gas and chemical raw materials”, 145, 104741.

Thornley P., Upham P., Huang Y., Rezvani S., Brammer J., Rogers J., (2009), “Integrated assessment of bioelectricity technology options”. *Energy Policy*, 37 (3), 890-903.

Toyran N., (2008), “Fourier transform infrared microspectroscopy technique”, *Türkiye Klinikleri Tıp Bilimleri Dergisi*, 28 (5), 704-714.

Tutar F., Mehmet E., (2011), “Geleceğin enerjisi: hidrojen ekonomisi ve Türkiye”. *Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi*.

Üçgül İ., Akgül G., (2010), “Biyokütle teknolojisi”. *Yekarum Dergisi*, 1 (1), 3-11.

Valenzuela M. B., Jones C. W., Agrawal P. K., (2006), “Energy fuels” 20, 1744–1752.

Ward J., Rasul M. G., Bhuiya M. M. K., (2014), “Energy recovery from biomass by fast pyrolysis”, *Procedia Engineering*, 90, 669-674.

Web 1, (2020), https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/73697/mod_resource/content/0/3.%20hafta%20Ekstraksiyon%20teknolojisi.pdf, (Erişim Tarihi: 10/11/2020).

Wu X., Wang X., Yang H., Guo L. A., (2010), “Comparison of hydrogen production among three photosynthetic bacterial strains”, *Int J Hydrogen Energy*, 35, 7194-7199.

Xiaodong Z., (2003), “The mechanism of tar cracking by catalyst and the gasification of biomass”, The dissertation of Zhejiang University, China.

Xinyang X., Zhao B., Sun M., Chen X., Zhang M., Li H., Shucong X., (2017), “Co-pyrolysis characteristics of municipal sewage sludge and hazelnut shell by TG-DTG-MS and residue analysis”, 62, 91-100.

Yaman S., (2004), “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feed stocks”, *Energy Conversion and Management*, 45 651–671.

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Liang D. T., Zheng C., (2006), “Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced production of hydrogen rich gases”, *Fuel processing technology*, 87 (10), 935-942.

Yang H., Yan R., Chen H., Lee D. H., Zheng C., (2007), “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”. Fuel, 86 (12-13), 1781-1788.

Yaraş A., (2018), “Kalsinasyon ve Kavurma İşlemleri”, Kimyasal Metalurji Ders Notları, Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın Üniversitesi, Bartın.

Yıldız Z., Ceylan S., (2018), “Pyrolysis of walnut shell biomass in fluidized bed reactor: Determination of optimum conditions for bio-char production”. Environmental Research and Technology, 1 (4), 47-51.

Zhou G. T., Jimmy C. Y., Wang X. C., Zhang L. Z., (2004), “Sonochemical synthesis of aragonite-type calcium carbonate with different morphologies”, New Journal of Chemistry, 28 (8), 1027-1031.

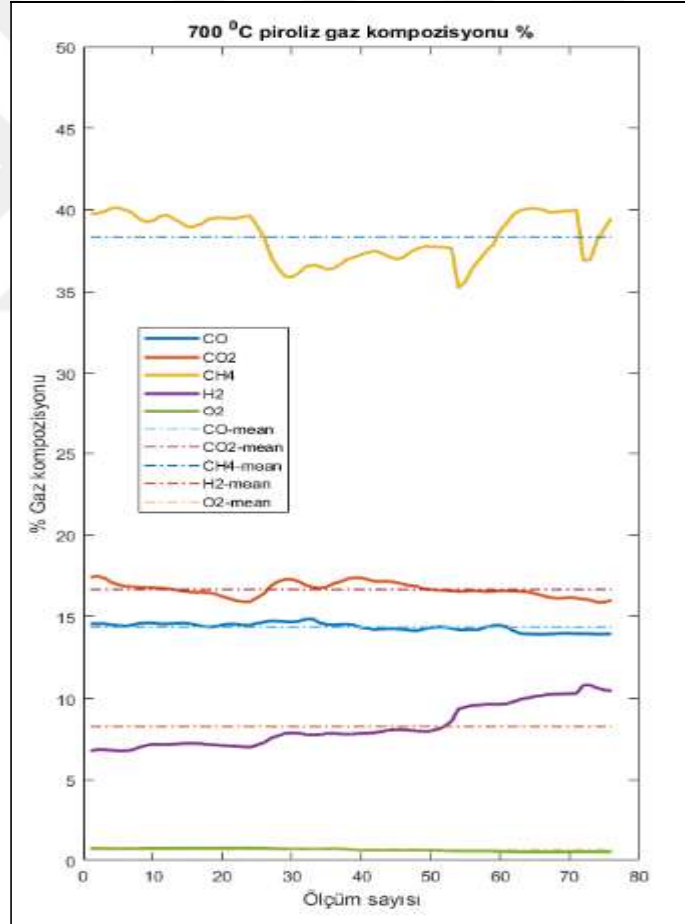


EKLER

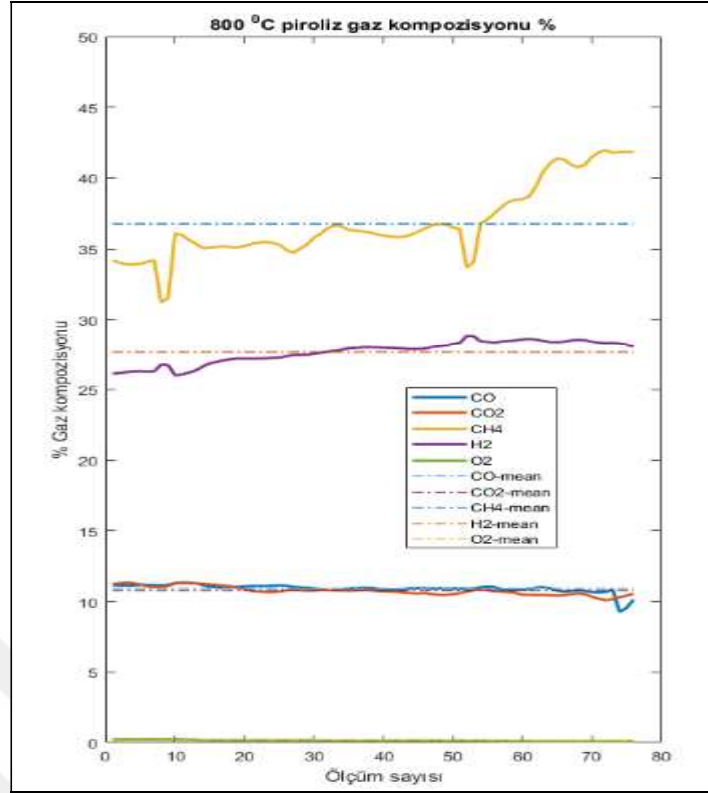
Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Ayvacı K., Yücel Ö., (2021) “Hydrogen rich synthesis gas production from waste biomass with pyrolysis method”, Biltek International Symposium On Current Developments in Science, Technology and Social Sciences-IV, Gaziantep University, 13 April.

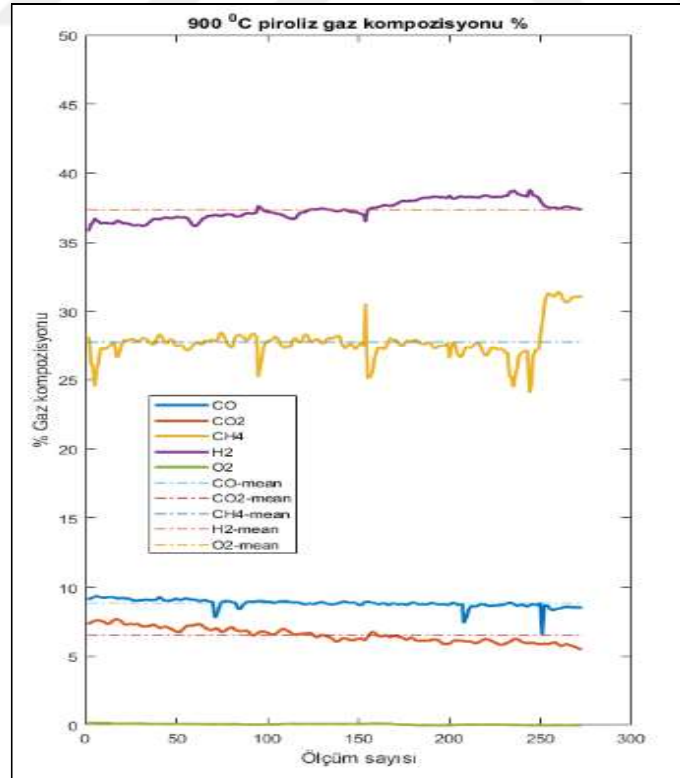
Ek B-1: Fındık Kabuğu Piroliz Deney Sonuçlarının Grafikselleştirilmesi



Şekil B.1.1: Fındık Kabuğunun 700° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

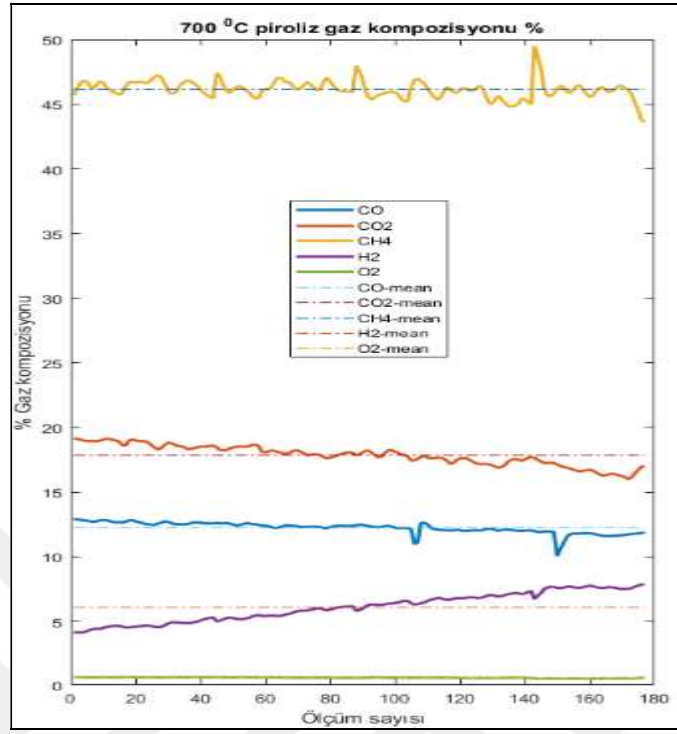


Şekil B.1.2: Fındık Kabuğunun 800° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

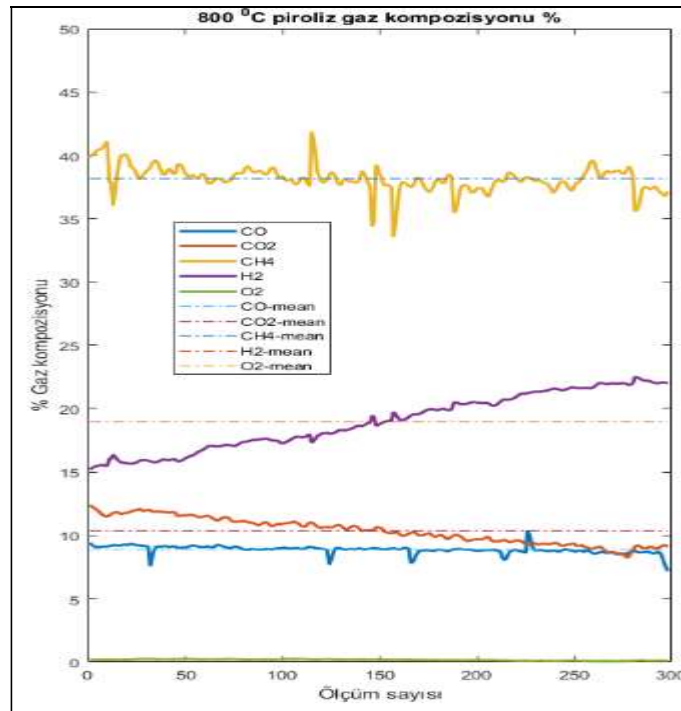


Şekil B.1.3: Fındık Kabuğunun 900° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

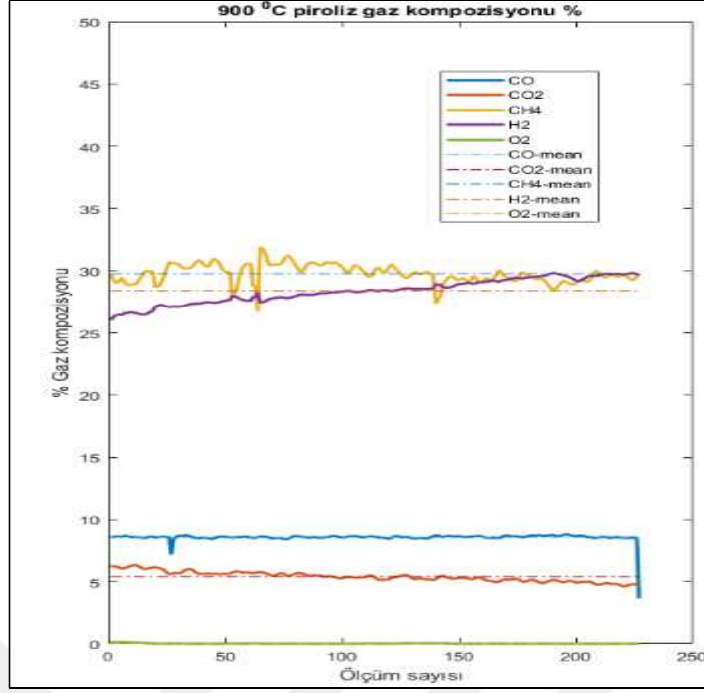
Ek B-2: Odun Peleti Piroliz Deney Sonuçlarının Grafiksel Gösterimi



Şekil B.2.4: Odun Peletinin 700° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

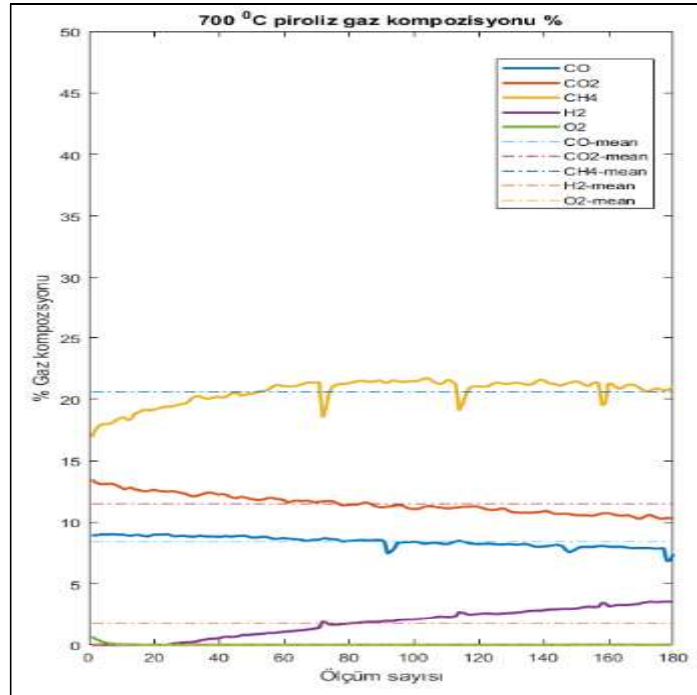


Şekil B.2.5: Odun Peletinin 800° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

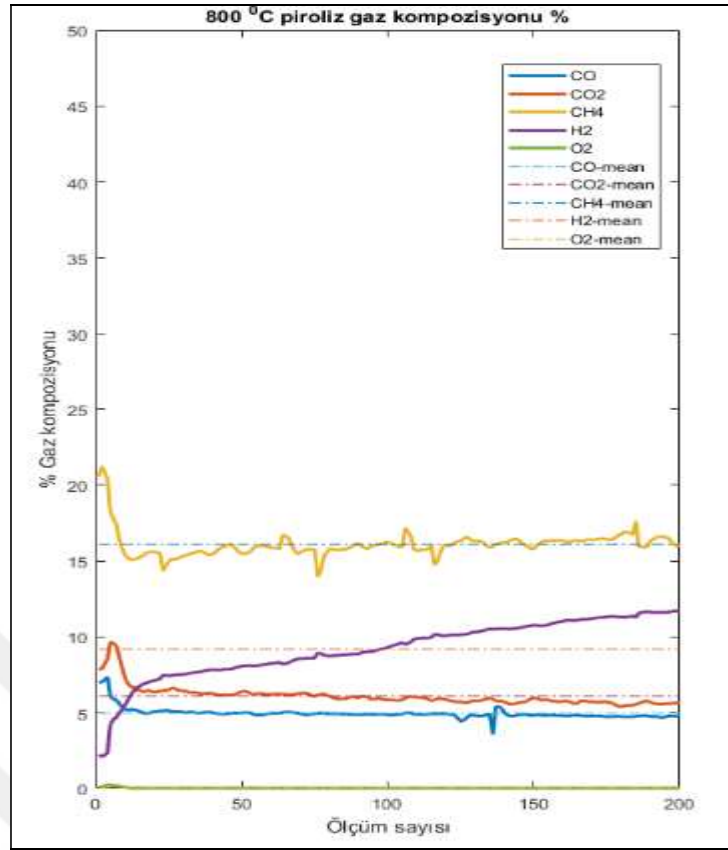


Şekil B.2.6: Odun Peletinin 900° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

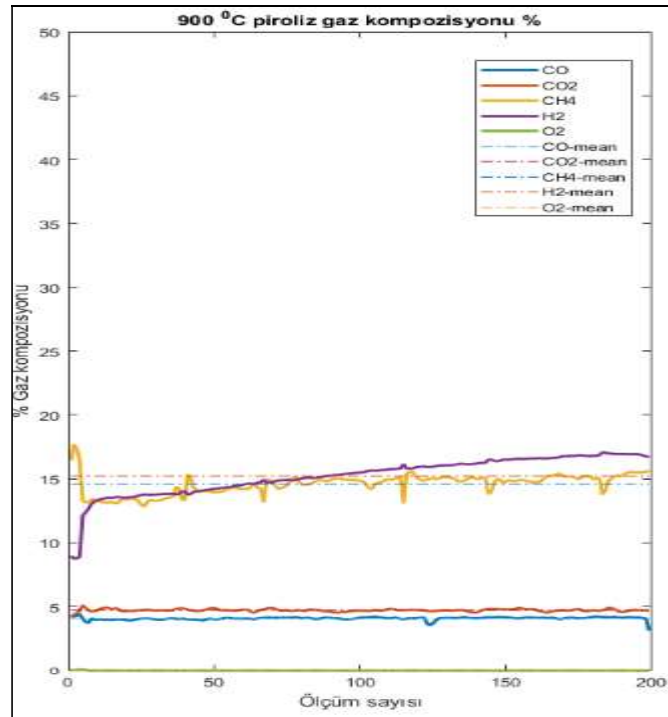
Ek B-3: Ceviz Kabuğu Piroliz Deney Sonuçlarının Grafıksel Gösterimi



Şekil B.3.7: Ceviz Kabuğunun 700° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

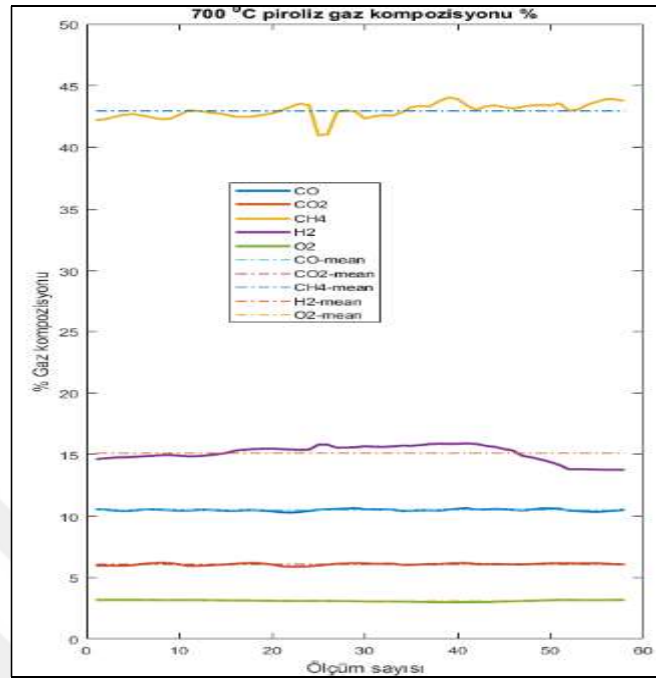


Şekil B.3.8: Ceviz Kabuğunun 800° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

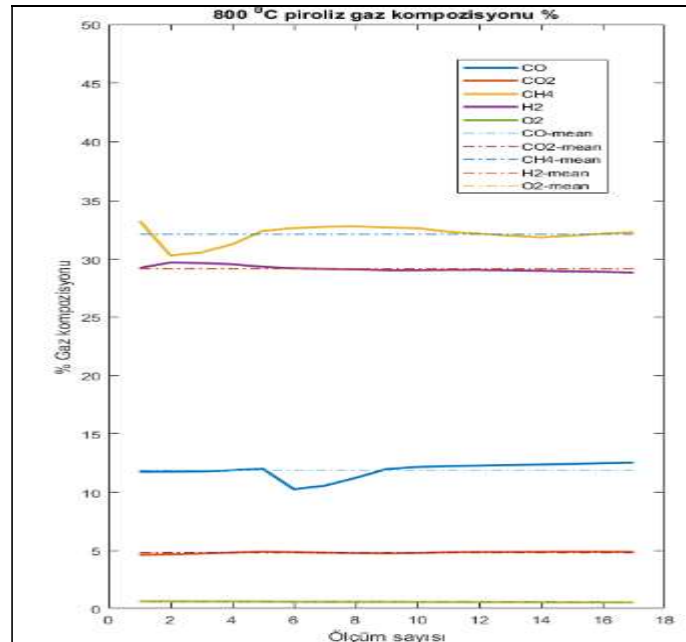


Şekil B.3.9: Ceviz Kabuğunun 900° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

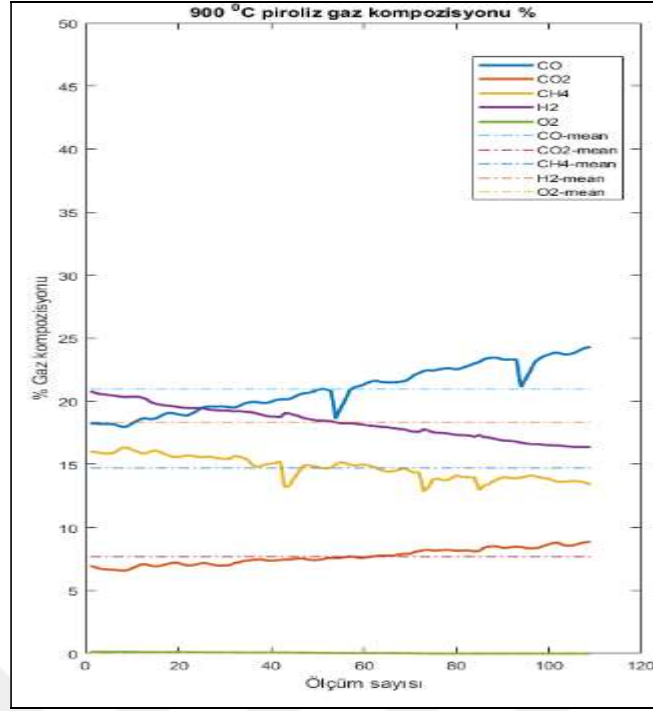
Ek B-4: Fındık Kabuğu ile Dolomitin Piroliz Deney Sonuçlarının Grafiksel Gösterimi



Şekil B.4.10: Fındık Kabuğu ile Dolamitin 700° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

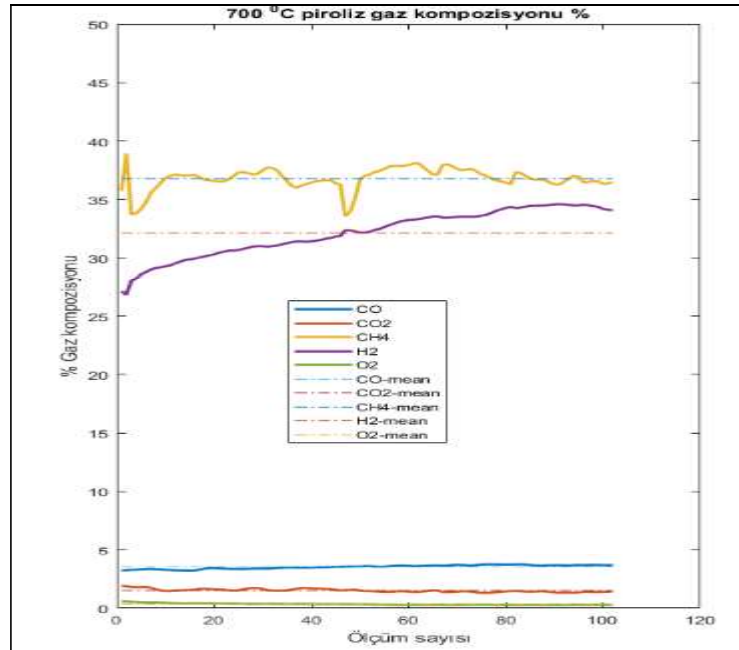


Şekil B.4.11: Fındık Kabuğu ile Dolamitin 800° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

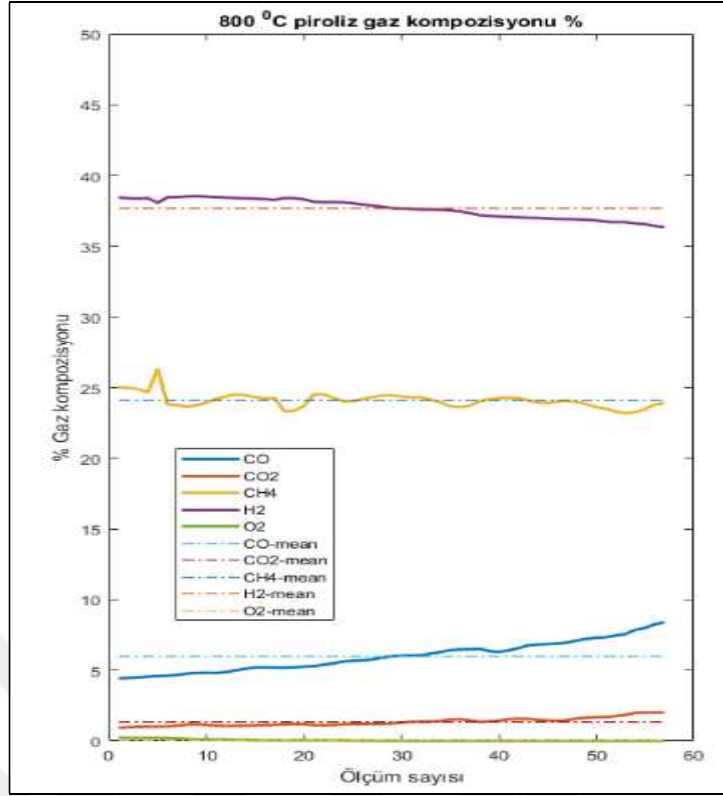


Şekil B.4.12: Fındık Kabuğu ile Dolamitin 900° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

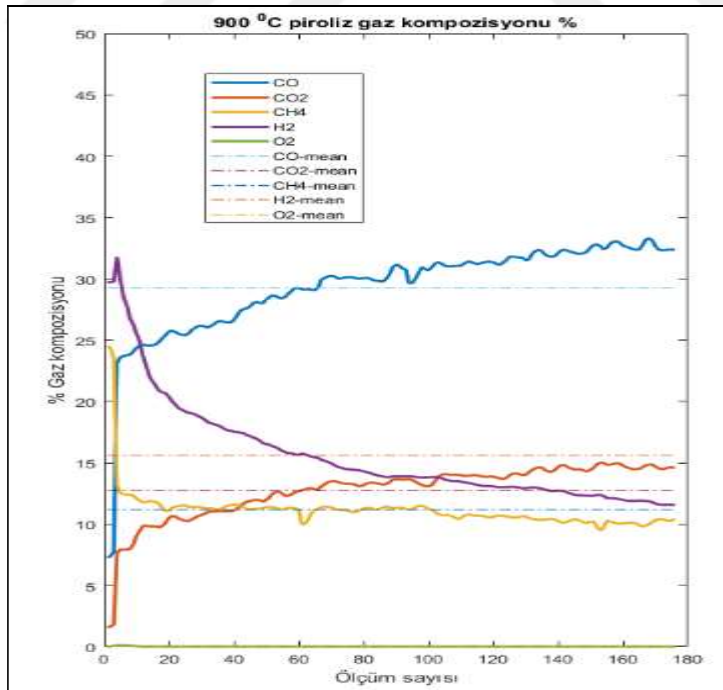
Ek B-5: Odun Peleti ile Dolomitin Piroliz Deney Sonuçlarının Grafikselsel Gösterimi



Şekil B.5.13: Odun Peleti ile Dolamitin 700° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

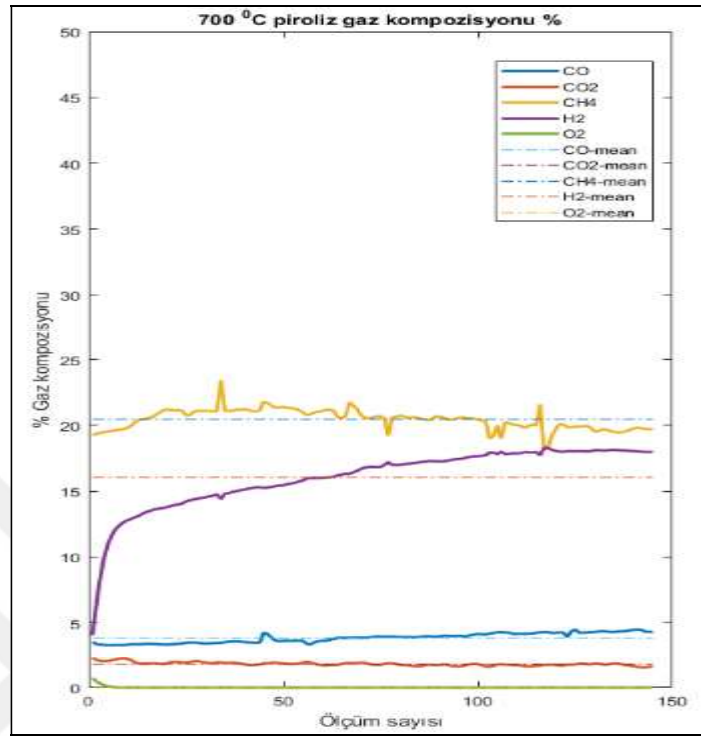


Şekil B.5.14: Odun Peleti ile Dolamitin 800° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

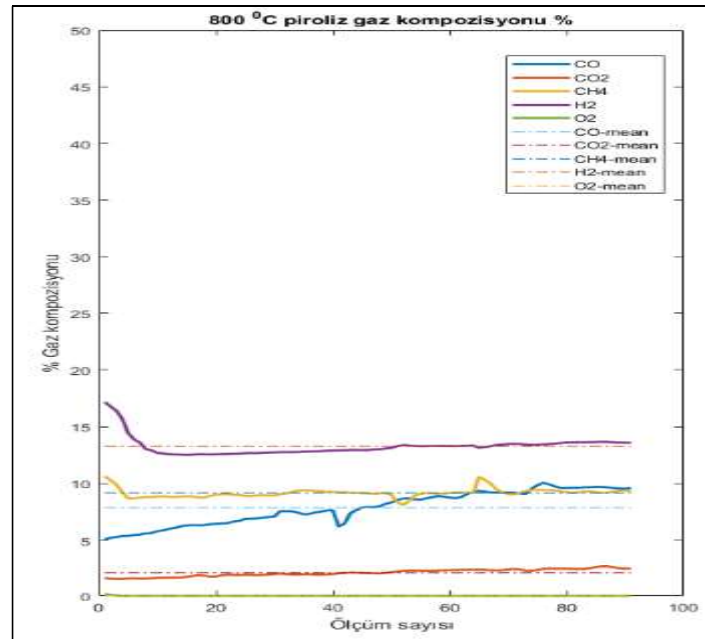


Şekil B.5.15: Odun Peleti ile Dolamitin 900° C'deki piroliz gaz kompozisyonu.

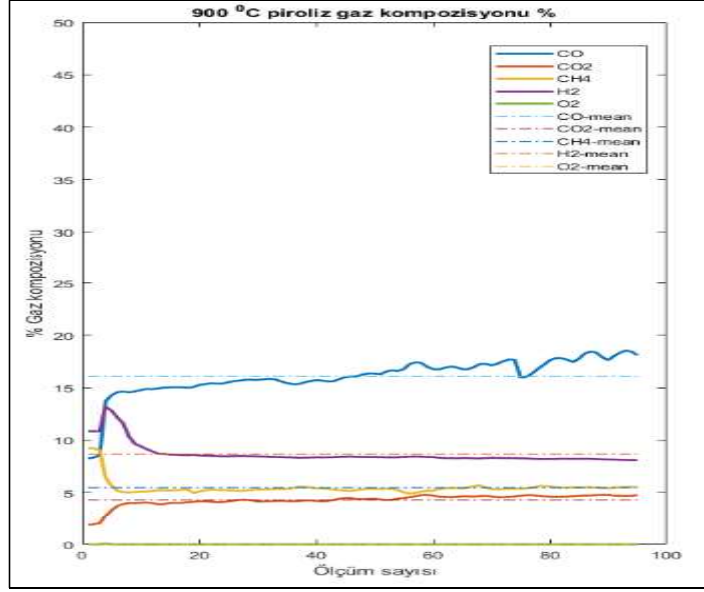
Ek B-6: Ceviz Kabuğu ile Dolomitin Piroliz Deney Sonuçlarının Grafiksel Gösterimi



Şekil B.6.16: Ceviz Kabuğu ile Dolamitin 700° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

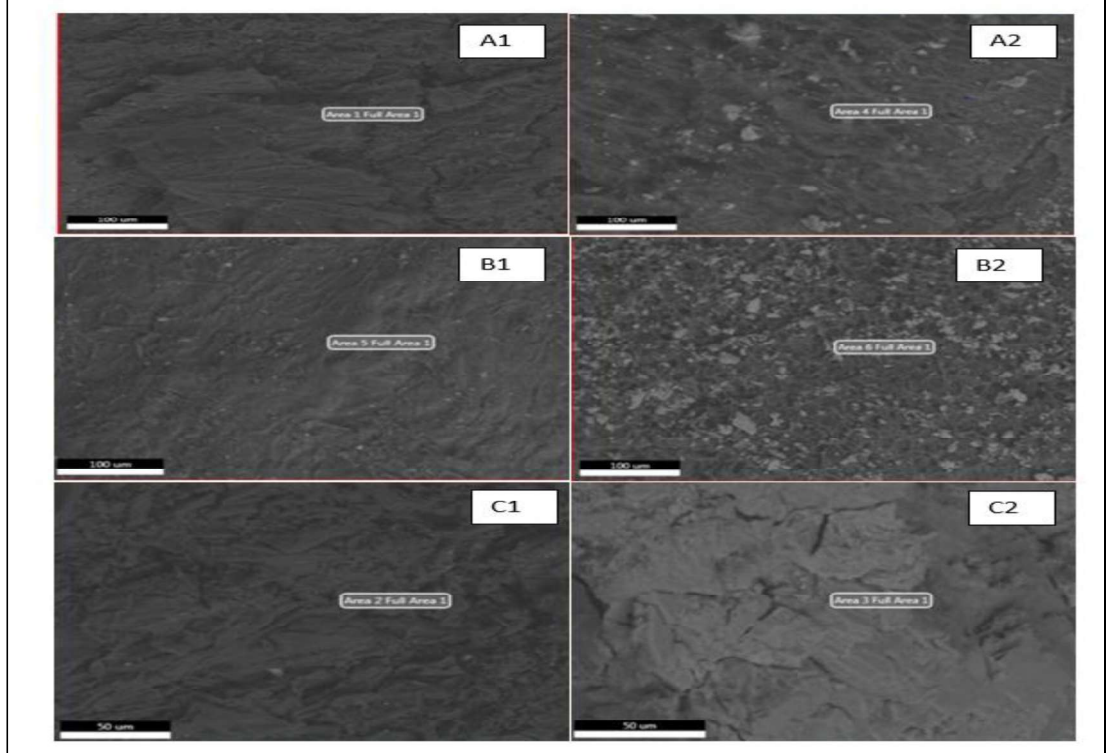


Şekil B.6.17: Ceviz Kabuğu ile Dolamitin 800° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.



Şekil B.6.18: Ceviz Kabuğu ile Dolamitin 900° C’deki piroliz gaz kompozisyonu.

Ek C: Numunelerin SEM görüntüsü A1) FK, A2) FKD, B1) CK, B2)CKD, C1) OP, C2) OPD



Şekil C.1: Numunelere ait sem görüntüsü.