

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

**MOBİLYA FABRİKASI ATIK TOZUNUN PİROLİZİ**

**Şeyda TAŞAR**

**Yüksek Lisans Tezi**  
**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY**

**AĞUSTOS-2011**

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

**MOBİLYA FABRİKASI ATIK TOZUNUN PİROLİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**Yük. Müh. Şeyda TAŞAR**  
**(08118101)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :**  
**Tezin Savunulduğu Tarih :**

**Tez Danışmanı :** **Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY(F.Ü)**  
**Diğer Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN**  
**Doc. Dr. Arzu Yadigar DURSUN**

**AĞUSTOS-2011**

## ÖNSÖZ

Çalışmalarımı dikkatle yöneten, beni yönlendiren, sürekli anlayış ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Neslihan DURANAY ve çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve görüşlerinden yararlandığım Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN ve Yrd. Doç. Dr. Melek YILGIN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

TGA analizleri sırasındaki yardım ve desteklerinden dolayı Sayın Prof Dr. Mehmet ŞEKERCİ ve Arş. Gör. Zuhal ERGİN'e, kalori tayinini gerçekleştirmemde laboratuvar ortamı sağlayan Elazığ Valiliği Çevre Analiz ve Ölçüm Laboratuvarı Müdürü ve çalışmalarımda yardımcı laboratuvar sorumlularına desteklerinden dolayı teşekkürü borç bilirim.

Tüm yaşamım ve tez sürecimde destek, özveri, yardımlarını esirgemeyen aileme ve manevi desteğinden dolayı Arş Gör Tuba ERŞEN minnet ve teşekkür duygularımı iletirim.

**Şeyda TAŞAR**

**ELAZIĞ-2011**

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	VII
ABSTRACT .....	IX
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
TABLolar LİSTESİ.....	XIII
KISALTMALAR .....	XIV
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. BİYOKÜTLE .....</b>	<b>4</b>
2.1. Biyokütle Oluşumu.....	5
2.2. Biyokütle Kaynakları.....	5
2.2.1. Karasal biyokütle türleri .....	6
2.2.2. Suda yaşayan biyokütle türleri .....	7
2.2.3. Atık biyokütle türleri .....	8
2.3. Biyokütle Enerjisinin Avantajları ve Dezavantajları.....	9
2.4. Biyokütlenin Özellikleri .....	9
<b>3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ.....</b>	<b>12</b>
3.1. Fiziksel süreçler .....	12
3.2. Biyokimyasal süreçler .....	13
3.3. Termokimyasal ( Isıl ) dönüşüm süreçleri.....	14
3.3.1. Yanma.....	15
3.3.2. Sıvılaştırma .....	16
3.3.3. Gazlaştırma .....	17
3.3.4. Piroliz.....	18
3.3.4.1. Pirolizden elde edilen ürünler .....	20
3.3.4.1. Birincil ürünler .....	21
3.3.4.2. Pirolizi etkileyen faktörler .....	24
3.4. Odunun yapısı .....	28
3.4.1. Selülozun pirolizi .....	31

3.4.2. Hemiselülozun pirolizi.....	32
3.4.3. Ligninin pirolizi.....	33
3.4.4. Odunun pirolizi .....	33
3.5. Piroliz kinetiği.....	34
3.5.1. Coast-Redfern metodu (İntegral metod) :.....	35
3.6. Biyokütlenin Pirolizi ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....	38
<b>4. ÇALIŞMADA KULLANILAN ENSTRÜMENTAL YÖNTEMLER .....</b>	<b>45</b>
4.1. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektroskopisi (Gündüz, 2007).....	45
4.2. Elementsel Analiz (Kılıç, 1998).....	47
4.3. Termal Analiz .....	48
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Varol, 2007).....	49
<b>5. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>51</b>
5.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddenin Özellikleri.....	51
5.1.1 Elek analizi ve yığın yoğunluğu.....	51
5.1.2. Kısa (Proximate) analizi .....	52
5.1.2.1 Nem tayini.....	52
5.1.2.2 Uçucu madde miktarı tayini .....	52
5.1.2.3. Kül miktarı tayini .....	53
5.1.3 Hammaddenin bileşen analizi .....	53
5.1.3.1 Özütlenebilir madde miktarı .....	53
5.1.3.2 Hemiselüloz miktarı .....	54
5.1.3.3 Lignin miktarı.....	54
5.1.3.4 Selüloz miktarı .....	55
5.1.4. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu .....	55
5.1.5. Isıl değerlerin belirlenmesi .....	56
5.1.6. Termal analiz.....	56
5.1.7. Elementsel analiz.....	56
5.2. Deney Sistemi .....	56
5.2.1. Deney düzeneğinin tasarlanması, yapılması ve kurulması .....	56
5.2.2. Piroliz deneyleri .....	59
5.2.2.1. Peletlerin hazırlanması.....	59
5.2.2.2. Piroliz deneylerinde kullanılan katalizörler .....	59
5.2.2.3. Piroliz deneylerinin yapılışı .....	59

5.2.3. Piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimlerinin hesaplanması .....	61
5.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu Amacıyla Yapılan Analizler.....	62
<b>6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>63</b>
6.1. Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Özellikleri.....	63
6.2. Piroliz Deney Sonuçları.....	67
6.2.1. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimi üzerine etkisi .....	67
6.2.2. Isıtma hızının ürün verimine etkisi.....	69
6.2.3. Kalma süresinin ürün verimine etkisi.....	72
6.2.4. Azot akış hızının piroliz ürün verimi üzerine etkisi .....	73
6.2.5. Peletleme basıncının piroliz ürün verimi üzerine etkisi .....	74
6.2.6. Pelet büyüklüğünün piroliz ürün verimi üzerine etkisi .....	75
6.2.7. Katalizör ve katalizör türünün piroliz ürün verimi üzerine etkisi.....	76
6.2.8. Katalizör miktarının piroliz ürün verimi üzerine etkisi .....	77
6.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Özellikleri.....	78
6.3.1. Katı ürünlerin FTIR analizleri.....	81
6.3.2. Piroliz katı ürünlerinin elektron mikroskobu inceleme (SEM) sonuçları.....	85
<b>7. MOBİLYA FABRİKASI ATIK TOZUNUN İZOTERMAL OLMAYAN ŞARTLARDA PİROLİZ KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ .....</b>	<b>90</b>
<b>8. SONUÇLAR.....</b>	<b>95</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>97</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>105</b>
Ek 1. Piroliz deney sonuçları .....	105
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>106</b>

## ÖZET

Enerji, günümüzde insan hayatının vazgeçilmez bir parçası ve sürdürülebilir kalkınma çabalarının en önemli araçlarından biridir. Enerji sektöründe temel amaç, gelişen ekonominin ve artan nüfusun enerji gereksinimlerini sağlıklı, güvenilir, sürekli ve en ekonomik maliyetle karşılayabilmektir. Bu nedenle, petrol ve doğalgaz gibi ithal yakıtlara olan bağımlılığımızın azaltılması için ulusal ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışlarını hızlandırmamızı gerekli kılmaktadır. Bu bağlamda biyokütle enerjisi fosil yakıtlara önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla beraber, son zamanlarda katı atıkların biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir olması gündeme gelmiştir. Bu çalışmada, ülkemizdeki enerji açığı göz önüne alınarak, 100 ton/yıl atık toz üreten Elazığ il sınırlarında bulunan mobilya fabrikasından temin edilen, mobilya fabrikası atık tozu alternatif enerji kaynağı olarak seçilmiştir.

Bu çalışmada mobilya fabrikası atık tozunun çeşitli koşullarda pirolizi gerçekleştirildi. Çalışma iki aşamada yürütüldü. Çalışmanın ilk adımında, deneyler sabit yatak piroliz deney düzeneğinde, piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, partikül ve pelet boyutunun, katalizör türü ve katalizör-mobilya fabrikası karışım oranının, alıkonma süresinin, azot akış hızının piroliz ürün verimleri ve bileşimi üzerine etkisi araştırıldı.

Ağırlıkça % 57.16'lık en yüksek sıvı ürün verimi mobilya fabrikası atık tozunun 500 °C'de pirolizi sonucu elde edilmiştir. Ağırlıkça % 27.63'lük en yüksek katı ürün verimi mobilya fabrikası atık tozunun 500 °C'de NaOH katalizörü ile hazırlanan peletlerin pirolizi ile elde edilmiştir. Ağırlıkça % 43.43'lük en yüksek gaz ürün verimi mobilya fabrikası atık tozunun 700 °C'de pirolizi ile elde edilmiştir.

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünler elementel analiz, proximate analiz, SEM, FTIR teknikleri ile karakterize edildi.

Çalışmanın ikinci adımında, mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi, 25- 900°C sıcaklık aralığı, 10 ml/dak azot atmosferi ve 10 °C/dak ısıtma hızı şartlarında termal analiz cihazında gerçekleştirildi. Atık tozun pirolizi sonucu, termogramdan üç bozunma basamağı olduğu saptandı. Katı faz bozunma kinetiğini ifade eden, farklı teorik model eşitlikleri dikkate alınarak, Coast-Redfern yöntemi ile regresyon katsayıları hesaplandı ve regresyon katsayılarına göre, bozunmayı en iyi temsil eden kinetik model saptandı.

Sırasıyla toplam tepkime, hemiselüloz ve selülozun bozunduğu ikinci bozunma basamağı, ligninin bozunduğu üçüncü bozunma basamağı için bozunmayı temsil eden en uygun model eşitliklerinin kimyasal kinetik F(3) eşitliği, Ginstling- Brounshtein (D4) ve Jander (D3) eşitlikleri ve kimyasal kinetik F(3) olduğu saptandı.

Bozunmayı en iyi temsil eden model eşitlikleri kullanılarak hemiselüloz ve selülozun bozunduğu ikinci bozunma basamağı için, aktivasyon enerjisi ve  $\ln(A/dak^{-1})$  sırasıyla, 77.54–82.32 kJ/mol ve 10.45–11.60 ve ligninin bozunduğu üçüncü bozunma basamağı için aynı sırayla 52.40 kJ/mol ve 5.07 olarak belirlendi. Toplam tepkime için kinetik parametreler 54.89 kJ/mol, 9.33 olarak bulundu.

Uygun koşullarda çalışıldığında çevreye dost yenilenebilir enerji kaynağı olan mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi ile değerli sıvı ve katı ürünlerin elde edilebileceği belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Mobilya fabrikası atık tozu, piroliz, ürün verimi, ürün karakteristiği.

## ABSTRACT

### PYROLYSIS OF FURNITURE PLANT SAWDUST

Energy is the main concern in sustaining the development efforts in all aspects of human life. The main goal of the energy sector is to respond the energy requirements of the improved economy and increased population in a trustable, progressive and economical way continuously. For this reason, it is necessary to accelerate the investigations on the evaluation of local and renewable energy sources instead of the other sources based on the crude oil and natural gas. In this context, biomass is considered as an important alternative energy source to fossil fuels. Biomass has been recognized as a major world renewable energy source and municipal solid wastes can be used as biomass feedstock. In this study, furniture plant sawdust, which have been taken from a furniture plant of a capacity of 100 tons around Elazığ, chosen as an alternative energy source by considering the energy requirements of our country.

In this study, pyrolysis of furniture plant sawdust has been conducted under various pyrolysis conditions. Experimental study was performed in two steps. The first step of the study, experiments were performed to investigate the effect of pyrolysis temperature, heating rate, pellet and particle size, residence time, kind of catalyst and the mixing ratio of catalyst-furniture plant sawdust, flow ratio of nitrogen on the product yields and composition.

The maximum liquid yield of 57.16 % wt. was obtained for the furniture plant sawdust at pyrolysis temperature of 500 °C. The maximum solid yield of 27.63 % wt. was obtained for the furniture plant sawdust at pyrolysis temperature of 500 °C with NaOH catalyst. The maximum gaseous yield of 43.43 % wt. was obtained for the furniture plant sawdust at pyrolysis temperature of 700 °C.

The liquid product was characterized by FT-IR and the char was characterized with elemental analysis, proximate analysis, SEM, and FTIR techniques.

The second step of the study, the pyrolysis study of furniture plant waste dusts is carried out under nitrogen flow rate of 10 ml/min. and heating rate of 10 °C/min. between 25-900 °C in TGA. As a result of the pyrolysis of waste dusts, three region were determined on thermographs. Regression constants for the different theoretical model

equations that representing degradation were calculated by Coast-Redfern method. And according to regression coefficients, kinetic model which the best representing degradation, was determined. In the study, the kinetic parameters were determined for the second and third decomposition steps, separately. Best model equations representing degradation for total reaction, second degradation step that hemicellulose and cellulose degraded, third degradation step that lignin degraded was found to be chemical kinetic F(3) equation, Ginstling- Brounshtein (D4) and Jander (D3) equations and chemical kinetic F(3) equation, respectively.

By using best model equations representing degradation, activation energies and  $\ln(A/\text{min}^{-1})$  were determined to be 77.54–82.32 kJ/mol and 10.45–11.60, respectively for second degradation step that hemicellulose and cellulose degraded and 52.40 kJ/mol and 5.07 same respectively for third degradation step that lignin degraded. Kinetic parameters were found to be 54.89 kJ/mol, 9.33 for the total reaction.

As a result, it was determined that pyrolysis of furniture plant sawdust gives valuable liquid, solid products under proper conditions.

**Keywords:** Furniture plant sawdust, pyrolysis, products yield, product characteristic.

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 2.1. Biyokütlenin bileşenleri .....	4
Şekil 2.2. Doğal biyokütle çevrimi .....	5
Şekil 2.3. Yaşam ortamına göre biyokütle türleri.....	6
Şekil 2.4. Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı (McKendry, 2002a).....	10
Şekil 3.1. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri .....	12
Şekil 3.2. Biyokimyasal işlemler sonucu elde edilen ürünler .....	14
Şekil 3.3. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler .....	14
Şekil 3.4. Sıvılaştırma süreci için genel akım seması (McKendry, 2002b).....	16
Şekil 3.5. Piroliz süreçlerinde elde edilen birincil ve ikincil ürünler .....	21
Şekil 3.6. Piroliz sıvı ürünü kullanım alanları (Bridgewater ve Peacocke, 2000).....	23
Şekil 3.7. Sıvı ürün iyileştirme prosesleri (Mc Kendry, 2002b) .....	24
Şekil 3.8. Selüloz (a) ve hemiselülozun (b) kimyasal yapısı (Morf, 2001). .....	28
Şekil 3.9. Ligninin kimyasal yapısı (Morf, 2001). .....	30
Şekil 3.10. Selülozun pirolizi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar (Sinha, 2000).....	31
Şekil 4.1. Otomatik bir C, H, N analizörü.....	48
Şekil 4.2. TGA ve DTG eğrileri .....	49
Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan mobilya fabrikası atık tozu.....	51
Şekil 5.2. Piroliz deney düzeneği .....	58
Şekil 6.1. Mobilya fabrikası atık tozunun FTIR spektrumu.....	65
Şekil 6.2. Mobilya fabrikası atık tozunun 10 ml/dak azot akış hızında 10 °C/dak ısıtma hızı ve 25-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termal analizi sonucu elde edilen termogram. ....	66
Şekil 6.3. Piroliz ürün verimlerinin sıcaklıkla ile değişimi.....	68
Şekil 6.4. Piroliz ürün verimlerinin ısıtma hızı ile değişimi .....	71
Şekil 6.5. Piroliz ürün verimlerini alıkonma süresi ile değişimi .....	72
Şekil 6.6. Piroliz ürün verimlerinin azot akış hızı ile değişimi .....	73
Şekil 6.7. Piroliz ürün veriminin peletleme basıncı ile değişimi.....	74
Şekil 6.8. Piroliz ürün verimlerinin pelet boyutu ile değişimi .....	76
Şekil 6.9. Piroliz ürün verimleri üzerine katalizörün etkisi .....	76
Şekil 6.10. Piroliz ürün verimleri üzerine katalizör miktarının etkisi .....	78

<b>Şekil 6.11.</b> İzotermal şartlarda elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları ( a: 400°C, b: 500°C, c: 600 °C, d: 700°C) .....	82
<b>Şekil 6.12.</b> MAT'ın 500 °C piroliz son sıcaklığında izotermal olmayan şartlarda ve farklı ısıtma hızlarında elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: 2°C/dak, b: 5 °C/dak, c: 10 °C/dak, d: 20 °C/dak, e: 40 °C/dak, f: 80° C/dak).....	82
<b>Şekil 6.13.</b> MAT'ın 500 °C piroliz son sıcaklığında izotermal şartlarda, farklı alıkonma sürelerinde elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: 5 dak, b: 10 dak, c: 15 dak, d: 30 dak).....	83
<b>Şekil 6.14.</b> MAT'ın 500 °C farklı azot akış hızlarında elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: statik, b:10 ml/dak, c:50 ml/dak, d:100 ml/dak).....	83
<b>Şekil 6.15.</b> MAT'ın 500 °C, izotermal şartlarda, farklı peletleme basınçları ile hazırlanan peletlerin pirolizi ile elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: 1 kg <sub>t</sub> /cm <sup>2</sup> , b: 5 kg <sub>t</sub> /cm <sup>2</sup> , c: 10 kg <sub>t</sub> /cm <sup>2</sup> )x10 <sup>3</sup> .....	84
<b>Şekil 6.16.</b> 500 °C farklı büyüklükteki peletlerin pirolizi ile elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a:0.25 g, b:0.5 g, c:1g, d:1.5 g, e:1 g toz peletlenmemiş numune).....	84
<b>Şekil 6.17.</b> 400 °C'de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri .....	85
<b>Şekil 6.18.</b> 500 °C'de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri .....	85
<b>Şekil 6.19.</b> 600 °C'de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri .....	85
<b>Şekil 6.20.</b> 700 °C'de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri .....	86
<b>Şekil 6.21.</b> 500 °C ve 2°C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri ...	86
<b>Şekil 6.22.</b> 500 °C ve 5°C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri ...	86
<b>Şekil 6.23.</b> 500 °C ve 10 °C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.	87
<b>Şekil 6.24.</b> 500 °C ve 20 °C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.	87
<b>Şekil 6.25.</b> 500 °C ve 40 °C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.	87
<b>Şekil 6.26.</b> 500 °C ve 80°C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri..	88
<b>Şekil 6.27.</b> 500 °C ve zeolit katalizörü ile elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	88
<b>Şekil 6.28.</b> 500 °C ve KOH katalizörü ile elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri.....	88
<b>Şekil 6.29.</b> 500 °C ve NaOH katalizörü ile elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri .....	89
<b>Şekil 7.1.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun TG eğrisi .....	90
<b>Şekil 7.2.</b> Dönüşümün sıcaklıkla değişim grafiği.....	91

## TABLULAR LİSTESİ

### Sayfa No

<b>Tablo 3.1.</b> Odunun farklı piroliz süreçleri için ürün dağılımları (Bridgwater, 1994).....	18
<b>Tablo 3.2.</b> Piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri .....	19
<b>Tablo 3.3.</b> Piroliz teknolojileri ve değişkenleri.....	19
<b>Tablo 3.4.</b> Charın kullanım alanları (Gürleyik, 2006).....	22
<b>Tablo 3.5.</b> Biyokütlenin içerdiği mineraller (Mohan ve ark. 2006) .....	30
<b>Tablo 3.6.</b> Katı faz dönüşüm teorik modelleri .....	37
<b>Tablo 4.1.</b> Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlemlenebilme aralıkları.....	46
<b>Tablo 5.1.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun piroliz koşulları .....	60
<b>Tablo 6.1.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun elementsel analizi (%kkt) .....	63
<b>Tablo 6.2.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun kısa analizi(% ağırlıkça) .....	64
<b>Tablo 6.3.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun kimyasal analizi (% ağırlıkça) .....	64
<b>Tablo 6.4.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun elek analizi ve yığın yoğunluğu .....	64
<b>Tablo 6.5.</b> MAT ve odun örneklerinin proximate analiz verilerinin karşılaştırılması (% ağırlıkça) .....	65
<b>Tablo 6.6.</b> MAT ve farklı odun örneklerinin kimyasal bileşim verilerinin karşılaştırılması (% ağırlıkça).....	65
<b>Tablo 6.7.</b> MAT'nın farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilen piroliz katı ürününün boyutsal değişimi.....	79
<b>Tablo 6.8.</b> MAT'nın farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilen piroliz katı ürününün ısı değerleri ve kısa analiz verileri .....	80
<b>Tablo 6.9.</b> MAT'nın farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilen piroliz katı ürününün elementsel analiz verileri (% ağırlıkça).....	80
<b>Tablo 7.1.</b> Hemiselüloz-selüloz bozunma basamağı için belirlenen regresyon katsayıları ve doğru denklemleri .....	92
<b>Tablo 7.2</b> Ligninin bozunma basamağı için belirlenen regresyon katsayıları ve doğru denklemleri .....	92
<b>Tablo 7.3.</b> Mobilya fabrikası atık tozunun Coast Redfern metoduna göre belirlenen kinetik parametreleri .....	93

## KISALTMALAR

- A** : Frekans faktörü ( $\text{dak}^{-1}$ )
- E** : Tepkime aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ/mol}$ )
- k** : Tepkime hız sabiti
- $m_i$**  : numunenin uçucu madde içeriğinin ilk ağırlığı ( $\text{mg}$ )
- $m_s$**  : numunenin uçucu madde içeriğinin son ağırlığı ( $\text{mg}$ )
- $m_t$**  : numunenin uçucu madde içeriğinin t anında bozunmadan kalan ağırlığı ( $\text{mg}$ )
- n** : Tepkime derecesi
- R** : Gaz sabiti ( $\text{kJ/molK}$ )
- Q** : Sabit ısıtma hızı ( $\text{K/dak}$ )
- x** : Dönüşün kesri
- t** : Zaman ( $\text{dak}$ )

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam düzeninin yükselmesi gibi etkenler yalnız Türkiye’de değil, bütün dünyada enerji tüketimini arttırmış, bu durum da kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarının hızla tüketilmesine ve dolayısıyla çevre kirliliğine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketimi 1900 yıllarının başlarında  $2 \times 10^{18}$  J iken 1998 yılında 17 kat artarak  $3.4 \times 10^{20}$  J değerine ulaşmıştır. Bütün bunların sonucu olarak, gerek bu enerji açığını karşılamak gerekse çevre kirliliğini azaltmak için dünyada biyokütle çalışmalarına büyük hız verilmiştir. Biyokütle kaynaklarına düşük kaliteli bir yakıt olarak bakıldığından enerji istatistiklerinde nadiren yer almaktadır, aslında fosil yakıtlara eşit bir yenilebilir enerji kaynağı olarak dikkate alınmalıdır (Kaygusuz ve Türker, 2002). Biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerji, 1.120.000 MW’ı samandan, 500.000 MW’ı hayvan atıklarından, 1.360.000 MW’ı orman atıklarından, 2.400.000 MW’ı çöplerden ve 17.700.000 MW’ı şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tahıllarından olmak üzere yaklaşık toplam 23.100.000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir (Öhman ve diğ., 2004).

Endüstriyel anlamda biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış biyolojik maddelerden yakıt elde edilmesi ya da diğer endüstriyel amaçlarla kullanılması ile ilgilidir. Ana bileşenleri karbonhidratlar olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm kaynaklar biyokütledir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır ve biyokütle enerjisi, alternatif yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele sahip enerji kaynağıdır (Kaygusuz ve Türker, 2002; Baxter 2005)

Biyokütle CO<sub>2</sub> emisyonu ile ilgili olarak günümüzde dünya üzerinde tükenmez ve temiz enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımı 1970’de başlayan enerji krizinden dolayı önemli olmuştur. Orman atıkları, tarımsal atıklar ve çok çeşitli katı atıkları içeren biyokütle, organik maddeleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin) içerir ve yüksek enerji içeriğine sahiptir. Fosil yakıtların aksine biyokütlenin kullanılması çevresel problemlere sebep olmaz. Bu nedenle hem enerji kazanımı hem de çevreyi korumak açısından avantaj sağlar. Biyokütle atıklarında kükürt ve azotun çok düşük seviyelerde olması nedeni ile fosil yakıtların yanmasından daha az çevre kirliliği ve sağlık riski yaratmaktadır.

Biyokütle enerji kaynakları, genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu ve düşük ısıl değerlidir. Bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri, fiziksel prosesler (boyut küçültme-kırma ve öğütme, kurutma, filtrasyon, ekstraksiyon ve briketleme) ve dönüşüm prosesleri (biyokimyasal, termokimyasal ve esterleşme) ile ortadan kaldırılabilmektedir (Goyal ve diğ, 2008). Biyokütleyle uygulanan çeşitli dönüşüm prosesleriyle, yakıt kalitesi yüksek, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde ve daha kullanışlı katı, sıvı ve gaz yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir) veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir (McKendry, 2002; Bridgwater 2003). Biyokütleyle uygulanacak dönüşüm prosesinin seçimini etkileyen faktörler; biyokütle kaynağının çeşidi, özellikleri, enerjinin kullanım şekli, çevresel ve ekonomik koşullar ile özel tasarım faktörleridir (McKendry, 2002).

Termokimyasal prosesler (yakma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz) ile katı, sıvı, gaz ürüne dönüştürülen biyokütle enerji üretiminde ve çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılabilir (McKendry, 2002). Uygulanan termal dönüşüm proseslerinde pirolizin özel bir önemi vardır, çünkü biyokütle oksijensiz ortamda direk olarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir (Goyal ve diğ, 2008). Piroliz işlemi klasik piroliz (yavaş ısıtma hızı, düşük sıcaklık ve uzun kalma süresi) ve hızlı veya flash (ani) piroliz (çok yüksek ısıtma hızlarında) olmak üzere genellikle iki şekilde yapılır (Demirbaş, 2005). İşlem sonucunda ürün dağılımı, kullanılan hammadde çeşidi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu, piroliz atmosferi, basınç, katalizör, alıkonma süresi ve reaktör tipine bağlı olarak değişmektedir.

Biyokütlenin, özellikle tarım ve orman endüstrilerinin atıklarının, direk yakıt olarak kullanılması yerine piroliz yapılarak farklı ve daha iyi şartlarda kullanılabilen ürünlere dönüştürülerek kullanılması son yıllarda oldukça cazip hale gelmiştir. Ülkenizde ve dünyada pek çok araştırmacı bu konuda çalışmalar yapmaktadır (Pütün ve diğ. 2006; Pütün ve diğ. 2007; Onay ve Koçkar, 2006; Uzun ve diğ. 2010; Uzun ve diğ. 2007; Özbay ve diğ. 2008; Haykiri ve Yaman, 2010; Wild ve diğ. 2010; Dupont ve diğ. 2008; Velden ve diğ. 2010; Xiao ve diğ.2010; Shen ve diğ.2009).

Ülkemizdeki ormanların büyük bölümü yakıt olarak kullanılan odunu elde etmek için tüketilmektedir. Bu kaynakların endüstride kullanılmak yerine yakıt olarak kullanılması ekonomik değildir. Orman endüstrisi atıklarının enerji sağlamak amacıyla kullanılması daha uygundur. Fakat orman endüstrisi atıklarının yakıt olarak kullanılmasında birçok

zorluklarla (taşıma, depolama, yakma sistemine besleme, yakma havası ile sürüklenme vb.) karşılaşılmaktadır. Bu sorunların çözülmesi için özellikle toz halindeki artıkların sıkıştırılarak pelet haline getirilip yakılmaktadır (Obenberger ve Thek, 2004).

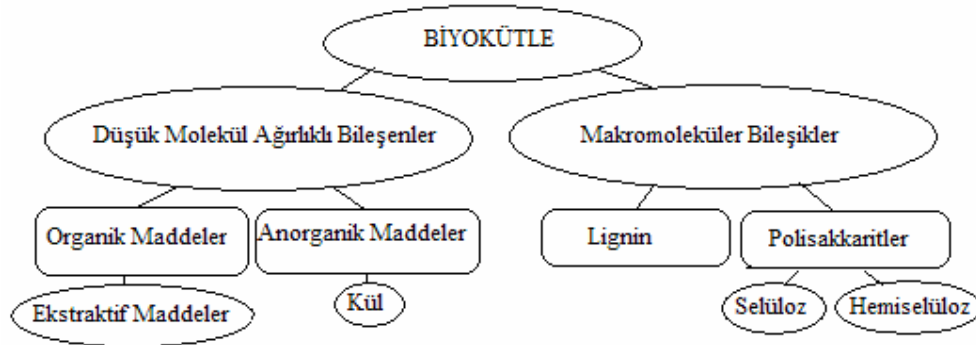
Bu çalışmada mobilya fabrikalarının toz tutucularından elde edilen tozun, pelet haline gerilerek, piroliz ile katı, sıvı ve gaz ürüne ayrılması amaçlanmıştır. Elde edilen ürünlerin özellikleri incelenerek, işlem şartlarının ürün verimleri ve özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

## 2. BİYOKÜTLE

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, gelenelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırıldığında, literatürde farklı kaynaklarda çeşitli şekillerde tanımlanmıştır. Bunlardan en kapsamlıları aşağıda yer verilmiştir;

- 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gübre, gıda endüstrileri ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları da kapsayan organik maddeler biyokütledir (Kirveli, 2007; Gürleyik, 2006; Angın, 2005).
- Biyokütle terimi genel olarak yeryüzünde yetişen tüm fotosentetik canlıları (algler, ağaçlar ve bitkiler) ifade eder. Fotosentetik canlılar, güneşten gelen enerjiyi fotosentez yardımı ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürdüğü için biyokütle organik bir yapıya sahiptir (McKendry, 2002a).

Biyokütlenin kimyasal bileşimi ve morfolojik yapısı fosil enerji kaynaklarından oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları, yüksek oranda oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Biyokütlenin yapısındaki temel bileşenler, yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35)'dir. Bunların yanı sıra, düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve anorganikler de biyoküttelede ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur (Şekil 2.1). Selüloz, hemiselüloz, lignin lignoselülozik biyokütle kaynaklarının temel bileşenleri olup, yapıdaki bileşim oranları biyokütle türüne göre değişiklik göstermektedir (Mohan, 2006).



Şekil 2.1. Biyokütlenin bileşenleri

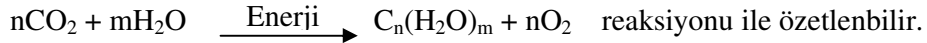
## 2.1. Biyokütle Oluşumu

Karbondioksit özümlemesi olarak da tanımlanan fotosentez olayı, genellikle bitkilerin yeşil yapraklarında kloroplast adı verilen lamelli yapıda oluşmaktadır. Temel olarak güneş enerjisinin kullanıldığı ve bu enerjinin havadaki karbondioksit ile suyu, karbonhidrat, lignin ve glikoz gibi çeşitli karbon bileşikleri ile oksijene dönüştürdüğü fotosentez işlemi, birçok basamaktan oluşan karmaşık bir süreçtir. Şekil 2.2’de doğal biyokütle çevrimi şematize edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.2. Doğal biyokütle çevrimi

Genel ve basit olarak fotosentez olayı ;



Fotosentez sonucu meydana gelen temel bileşen olan karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından solunum sürecinde harcanırken, geri kalan kısmı da birtakım değişikliklere uğratarak ikincil ürünlere çevrilir ve depolanır. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb. sayılabilir (Gürleyik, 2006).

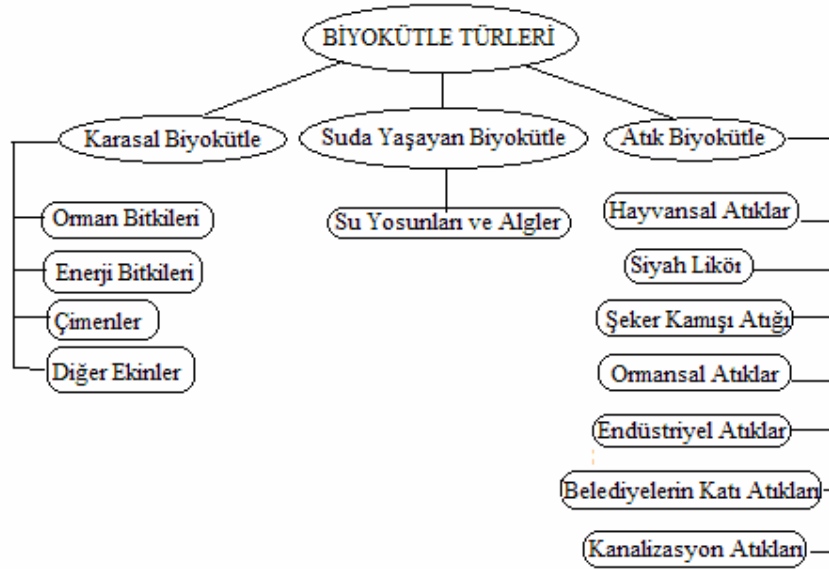
## 2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları farklı şekillerde sınıflandırılır. En basit sınıflandırma biyokütle tarihsel kullanım sürecine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre biyokütle kaynakları klasik biyokütle kaynakları ve modern biyokütle kaynakları olmak üzere iki grupta sınıflandırılabilir. Klasik biyokütle kaynakları grubunda, ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıkları yer alır. Modern

biyokütle kaynakları ise sezonluk ürün bitkileri ile tarıma dayalı endüstriyel atıklardan oluşmaktadır (Varol, 2007).

Yeryüzünde biyokütle çok çeşitli şekillerde bulunur, biyokütle kaynakları bulunuş yerine göre genel olarak üç temel grupta toplanmaktadır (Şekil 2.3). İlk grubu, karasal biyokütle kaynakları oluşturmakta olup, bu gruba orman bitkileri, enerji bitkileri, çimenler ve diğer ekinler dahil edilmektedir.

Deniz ve göllerde bulunan deniz otları, yosunlar, saz bitkileri ve bazı mikroorganizmalar ise suda yaşayan biyoküteller ismi altında incelenirler. Atık biyokütle kaynakları ise genel olarak gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarıdır ve şehirsal atıkları, hayvan atıkları, ormansal atıklardır (Varol, 2007).



Şekil 2.3. Yaşam ortamına göre biyokütle türleri

### 2.2.1. Karasal biyokütle türleri

**Orman biyokütelleri:** Yeryüzündeki karasal alanların yaklaşık üçte birini ormanlar kaplamaktadır. Geniş yapraklı ve yapraklarını dökmeyen ağaçlar, ekvatora yakın tropik yağmur ormanlarındaki en yaygın ağaç türleridir. Kuzey yarımkürede, ladin, köknar ve karaçam, meşe, kayın ve akağaç gibi yapraklarını döken sert odunsu ağaçlar ile çam ve köknar gibi kozalaklı ağaçlar orta enlemlerde rastlanan ağaç türleridir (Özyutkan, 2006).

**Çimenler:** Çimenler, biyokütlenin en yaygın rastlanan formudur. 400 gruptaki 6000 türü dünyanın her tarafına dağılmıştır ve bitki yaşamının daha yüksek formlarını

destekleme kapasitesine sahip tüm kara habitatlarında yetişmektedir. Gramineae familyasını oluşturan çimen; büyük meyveli ekinleri, buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, sorghum, darı, arpa ve yulafları içermektedir. Çimen aynı zamanda, hayvan çiftliklerinin her çeşidinin ihtiyacı olan ot ve hayvan besinlerini de kapsamaktadır. Otlak tarımı kavramında, çimen terimi baklagil familyasından olan yoncaları ve alfalfa'ları ve diğer birçok çimenle ilgili türü de kapsamaktadır (Özyurtkan, 2006).

**Enerji bitkileri:** Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bitkilerdir. Bunlara örnek olarak; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler, soya, ayçiçeği, pamuk gibi bitkisel yağ içeren bitkiler gösterilebilir. Bitkisel yağlar, yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle önem taşımaktadırlar (Demirbaş, 2001; Özyurtkan, 2006).

**Diğer ekinler:** Diğer birçok karasal biyokütle türü; yakıt olarak kullanılabilen yüksek enerji içerikli bileşenlerinden dolayı, biyoyakıtlara ve kimyasallara dönüştürmeye uygun bileşenlerinden dolayı ve enerji içeriğinden ötürü yenilenebilir enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Bunlara örnek olarak, kenaf, ayçiçeği, alfalfa ve kolza gösterilebilir (Yamanlar, 2005; Özyurtkan, 2006).

### 2.2.2. Suda yaşayan biyokütle türleri

**Algler ve su bitkileri:** Mikroalgler yenilenebilir enerji kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Yaklaşık olarak 20.000 türü bilinmekte olan mikroalgler, Chlorella ve Scenedesmus gibi tek hücreli algler sürekli prosesle dış ortam ışığında yüksek verimlerle üretilebilmektedir. Algler dışında, enerji uygulamaları için suda yaşayan bitkiler arasında en uygun olanı su sümbülüdür. Sıcak iklimlerde yetişmesi, suya batmış kökleri ve suyun yüzeyinde yaprakları olmasından ötürü bu biyokütle türünün üretim hızı oldukça yüksektir. Eğer bu verim değerleri kararlı halde sürdürebilirse, sentetik yakıt üretimi için fosil olmayan bir karbon kaynağı olarak ve kâğıt üretimi gibi diğer potansiyel uygulamalar için, su sümbülü önemli bir suda yaşayan biyokütle durumuna geleceği ifade edilmektedir (Yamanlar, 2005; Özyurtkan, 2006).

### 2.2.3. Atık biyokütle türleri

**Hayvansal Atıklar:** Biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilir, oldukça fazla miktarda açığa çıkan, hayvansal atık mevcuttur. Bunların başlıcaları inek, tavuk gibi hayvanların pislikleridir. Bu hayvanlar bir bölgede yayıldıkları için yayıldıkları saha içerisinde bol miktarda atık açığa çıkmaktadır. Modern köy projesi gibi projelerle bir merkezde toplanan gübreden üretilen gaz ile tüm köyün ısı ve enerji ihtiyacı karşılanmaya çalışılmaktadır (Benk ve diğ., 2003).

**Siyah Likör:** Siyah likör kağıt fabrikalarının bir yan ürünüdür. Pirolize uğratılarak veya gazlaştırılarak biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilirler. (Benk ve diğ., 2003).

**Şeker Kamışı Atığı:** Şeker kamışı endüstrisi her yıl bol miktarda şeker kamışı lifi açığa çıkarır. Bu lifler biyokütle enerjisinin önemli kaynaklarından. Isı ve elektrik üretebilmek için buhar üreten sistemlerde kullanılmaktadır (Benk ve diğ., 2003).

**Orman Atıkları:** Ormansal atıklar, kullanılmış odun ve odunsu atıklar insanoğlunun en fazla kullandığı enerji kaynağı olarak bilinir. Odunun en yaygın kullanım alanları, elektrik ve telefon direklerinin, mobilyaların, yapı malzemelerinin, kağıt ve türevlerinin üretim süreçleri olarak sıralanabilir. Servis ömürleri sonunda farklı partikül boyutlarında ve kullanım alanlarına bağlı olarak farklı tür safsızlıkları içeren odunlar, atık odunlar olarak adlandırılır.

**Endüstriyel Atıklar:** Yiyecek endüstrisi biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilir bol miktarda yan ürün açığa çıkarır. Bu atıklar et üretiminden şeker üretimine kadar bütün yiyecek endüstrisi sektöründen açığa çıkmaktadır ve enerji kaynağı olarak kullanılabilir. (Benk ve diğ., 2003).

**Belediyenin Katı Atıkları:** Her yıl belediyelerin çöplüklerinde milyonlarca ton evsel atık toplanmaktadır. Bu çöplerde biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilir kısmın yaklaşık % 80 olduğu bilinmektedir. Bu %80' lik kısım parçalanabilir organik maddeler, kağıt ve plastikten oluşmaktadır. Belediyenin bu toplanan katı atıkları direk yakmayla veya havasız ortamda fermentasyonla enerjiye dönüştürülebilir (Benk ve diğ., 2003).

**Kanalizasyon Atıkları:** Kanalizasyon atıkları diğer atıklar gibi gelişmiş olan ülkelerde işlenerek biyogaz üretilmektedir. Havasız ortamdaki fermentasyonla biyogaz, piroliz ile biyoyağ elde edilmektedir. Her iki ürün de enerji üretiminde kolaylıkla kullanılabilir bütün özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Benk ve diğ., 2003).

### **2.3. Biyokütle Enerjisinin Avantajları ve Dezavantajları**

Küresel çevre sorunları doğrudan doğruya tüketilen enerjiye, daha doğrusu kükürt ve diğer zararlı maddeleri içeren fosil yakıt kullanımına bağlıdır. Biyokütle artıkları fosil yakıtlara kıyasla çok daha düşük miktarda azot ve kükürt içerirler. Bu nedenle yakma tesislerine yakın bölgelerdeki alanlarda asit yağmurlarına sebep olmazlar. Ayrıca, NO<sub>x</sub> emisyonları ve kül içeriği fosil yakıtlara göre yanma sıcaklığının düşük olması sebebiyle çok düşüktür (Gonzalez ve diğ., 2004; Kırveli, 2007).

Biyokütlenin, alternatif enerji kaynağı olarak gösterilmesinde en önemli sebep yakılması ile atmosfere hiç yeni CO<sub>2</sub> salınımının olmamasıdır. Çünkü eğer hasat ettiğimiz biyokütleyi yeniden yetiştirmek istersek, CO<sub>2</sub> yeniden büyüme döngüsüne girer (Hayikiri 2003). Sonuç olarak küresel ısınma ve asit yağmurlarının önlenmesi açısından, biyokütle enerjisinin kullanımı önem kazanmaktadır.

Modern biyokütle tarlaları ve teknolojilerinin diğer çevresel üstünlükleri arasında, toprak ve su kirliliğinin daha az olması, mikro iklim denetimine yardımcı olması, toz soğurması ve erozyon denetimi sağlamaları sıralanabilir. Ayrıca, biyokütlenin bölgesel ve modern işletmesi ile özellikle enerji hatlarından uzak bölgelerde gelişen ve kendi kendine yeterli enerji sağlayan topluluklar yaratmak olanaklıdır. Biyokütleden enerji eldesi için daha çok tarım işçiliğine gerek duyulduğundan biyoenerji konusu, özellikle kırsal kesimlerde iş alanları yaratma açısından ideal bir seçenektir. Gelişmekte olan ülkelerin karşılaştığı en büyük sorunlardan biri olan kırsal kesimden büyük şehirlere göç olayını da bu şekilde önlemek olasıdır.

Ancak biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılmasında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar düşük çevrim verimine sahiptir ve tarım alanları için rekabet oluşturmaktadır. Ayrıca su içeriklerinin fazla olmasından dolayı, biyokütle kaynaklarının ısı değerleri düşüktür. (Al-Widyan vd., 2006; Kırveli, 2007).

### **2.4. Biyokütlenin Özellikleri**

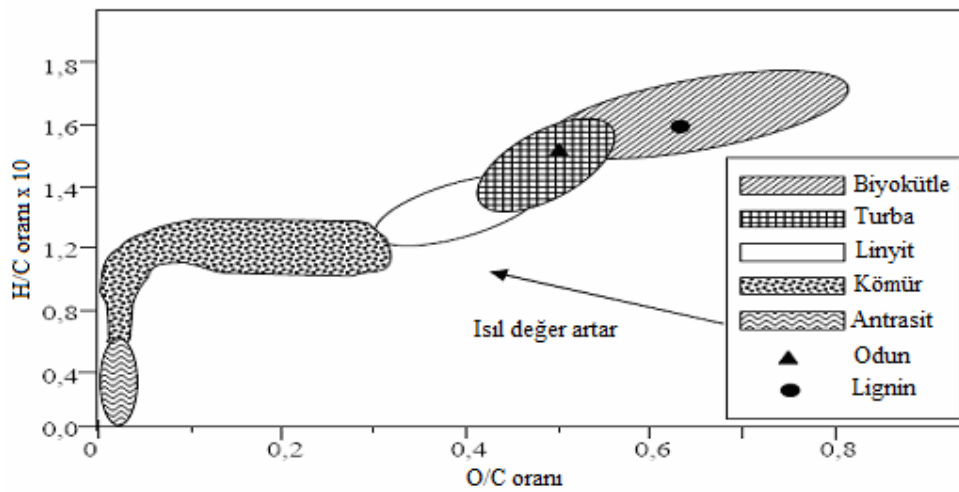
Biyokütlenin doğal özellikleri, hem biyokütleye uygulanacak dönüşüm süreçlerinin seçimi hem de süreç esnasında oluşabilecek zorluklar üzerinde etkilidir. Dönüşüm süreçlerinin belirlenmesinde etkili olan biyokütle özellikleri; biyokütlenin nem içeriği, ısı

değeri, sabit karbon ve uçucu madde içeriklerinin oranı, kül/atık oranı, alkali metal içeriği, selüloz/lignin oranıdır (McKendry, 2002a).

**Nem:** Biyokütle kaynaklarında nem, hava şartlarından etkilenmeyen hammaddenin bünye nemi (gerçek nem) ve dış nem olarak gruplandırılır. Diğer faktörler bir yana hammaddenin gerçek nem içeriği ile biyodönüşüm süreçleri arasında temel de basit bir ilişki vardır. Termal dönüşüm süreçleri nem içeriği % 50'nin altında olan biyokütle kaynakları için uygun iken, biyokimyasal süreçler daha yüksek nem içeriğine sahip biyokütle kaynaklarına da uygulanabilmektedir. Yani biyokütlelerin nem içeriği yöntem seçimini etkiler (McKendry, 2002a).

**Isıl değer:** Materyalin ısıl değeri hava ile yakıldığında açığa çıkan ısı değerinin bir ölçüsü olarak hammaddenin enerji içeriğini ifade eder. Birim kütle yada hacim başına ifade edilir (McKendry, 2002a).

**Sabit karbon ve uçucu maddenin oranı:** Katı yakıtların temel alındığı yakıt analizinde kimyasal enerjinin iki formda depolandığı bilinir. Bunlar; sabit karbon ve uçucu maddedir. Laboratuvar deneyleri ile belirlenen uçucu madde, kül, nem ve bunların toplamının yüzden çıkarılması ile hesaplanan sabit karbon içeriğini ifade eden yakıt analizi proximate (kısa analiz) olarak bilinir. Yakıtın ultimate analizi (elementel analiz) olarak bilinen analiz ise hammaddenin elementel olarak C, H, O, N, S içeriğini belirten analizdir. Biyokütleden elde edilen yakıtlar ile fosil yakıtlar karşılaştırılırken, Şekil 2.4'de verilen O/C ve H/C oranlarına göre elde edilen Van Krevelen diyagramı yaygın olarak kullanılmaktadır (McKendry, 2002a).



Şekil 2.4. Katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı (McKendry, 2002a).

**Kül / katı atık oranı:** Biyokütlenin kimyasal olarak parçalanması sonucunda (hem termokimyasal hem de biyokimyasal prosesler için) katı atık oluşur. Yakma prosesi sonucu oluşmuşsa bu atık kül olarak adlandırılır. Hammaddenin kül içeriği hem süreçlerin yürütülmesi hem de enerji dönüşüm maliyeti üzerinde etkilidir. Termokimyasal dönüşüm proseslerinde, külün kimyasal yapısının da önem teşkil ettiği ifade edilmektedir (McKendry, 2002a).

**Alkali metal içeriği:** Termokimyasal dönüşüm süreçlerinde biyokütlenin alkali metal içeriğinin (K, Na, Mg, P, Ca) etkisi fazladır. Külde mevcut silika ile alkali metallerin reaksiyonu sonucu oluşan yapışkan, mobil (hareketli) fazın, fırın içindeki hava sirkülasyonunu engellediği bilinmektedir. (McKendry, 2002a).

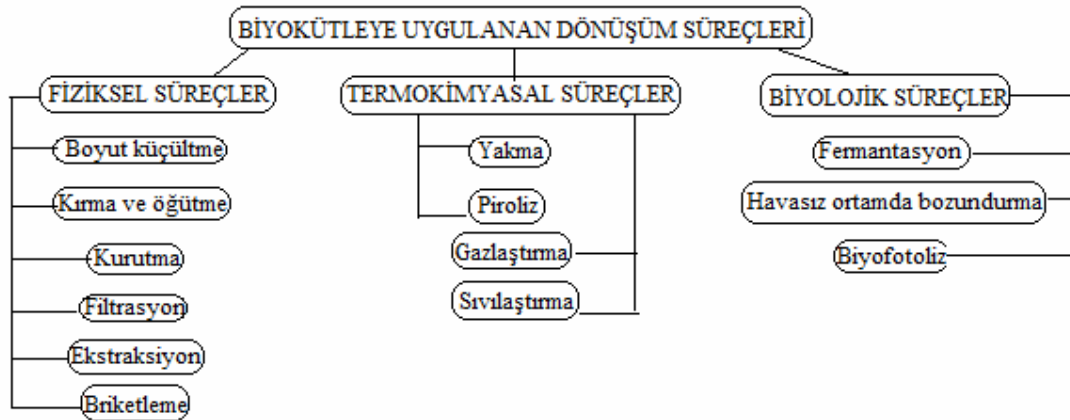
**Selüloz/lignin oranı:** Selülozun biyolojik parçalanması, ligninin biyolojik parçalanmasından daha kolay ve etkin olduğundan, hammaddenin selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği yalnızca biyokimyasal dönüşüm süreçlerini etkileyen parametredir. (McKendry, 2002a).

### 3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Dönüşüm teknolojileri ile biyokütle kaynakların mevcut enerji miktarı değiştirilebilir. Biyokütle uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleriyle, yakıt kalitesi yüksek, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde ve daha kullanışlı katı, sıvı ve gaz yakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir) veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir. Biyokütleden elde edilen yakıtların çeşitliliği, uygulanan dönüşüm süreçleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Bridgwater, 2003). Biyokütle kaynaklarına uygulanan çeşitli dönüşüm süreçleri Şekil 3.1’de özetlenmiştir.

#### 3.1. Fiziksel süreçler

Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu ve düşük ısı değeri. Bu özellikler yakıt kalitesine olumsuz etki etmektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri, fiziksel süreçler ve dönüşüm süreçleri (biyokimyasal, termokimyasal ve esterleşme) ile ortadan kaldırılabilmektedir (Sarıoğlu, 2007). Fiziksel süreçler, filtrasyon, boyut küçültme (kırama ve öğütme), kurutma, ekstraksiyon ve briketleme şeklinde sıralanabilir. Bu işlemler dönüşüm süreçleri için biyokütlenin işlenmesi amacı ile kullanılırsa, biyokütlenin ön hazırlık işlemleri olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.1. Biyokütle kaynaklarına uygulanan dönüşüm süreçleri

Biyokütlenin parçacık boyutunun küçültülmesi, doğrudan yakıt olarak kullanımı, briketlenmesi, dönüşüm süreçleri, depolama ve yükleme için oldukça önemlidir.

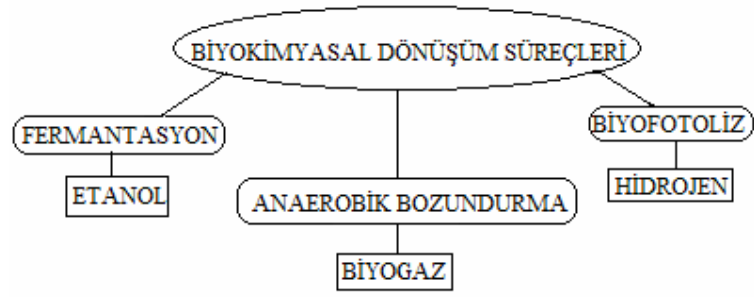
Biyokütlenin en ucuz kurutma işlemi açık havada yapılanıdır. Açık havada kurutmanın yeterli olmadığı durumlarda püskürtmeli kurutucular ve sıcak hava akımlı fırınlar gibi başka kurutucular da kullanılabilir (Gürleyik, 2006; Angın, 2005).

Briketleme küçük tanecikler haline getirilmiş bir yakıtın, yapıştırıcı kullanılsın veya kullanılsın, basınç altında biçimlendirilmesi yoluyla tek tür ve boyutta ürün elde edilmesidir. Briketleme işlemi ile; biyokütle karakteristikleri iyileştirilmekte, hacimsel ısı değeri artmakta, taşıma maliyetleri düşmekte, depolama masrafları azalmakta, büyük sobalarda kolaylıkla yakılabilmekte, yanma karakteristikler düzelmekte, atmosfere salınan partikül emisyonları azalmakta ve aynı boyut ve şekilde iyi bir yakıt elde edilmektedir. Biyokütlenin briketlenmesi amacıyla kullanılan briketleme teknolojileri sıkıştırma esasına göre üç grupta toplanmıştır (i). Yüksek basınçta sıkıştırma (ii). Isı yardımıyla orta basınçta sıkıştırma (iii).Yapıştırıcı katkılı düşük basınçta sıkıştırma. Briketlenecek materyal yüksek basınç altında sıkıştırıldığında deforme olmakta ve böylece yapıştırıcı maddeye ihtiyaç duyulmamaktadır. Günümüzde biyokütlenin briketlenmesi amacı ile helezon vidalı, piston ve hidrolik pres teknolojileri kullanılmaktadır (URL\_1, 2011).

Biyokütle ayırma süreçlerine, ekstraksiyon, distilasyon ve kristalizasyon işlemleri örnek olarak verilebilir. Bitkilere uygulanacak özütleme işleminde polar olmayan çözücüler ile reçineler, kimyasal maddeler ve sıvı yakıtlar elde edilirken, polar çözücülerle fenolik maddeler kazanılabilir. Özütleme işlemi atığı olan küspeden doğrudan yakılarak enerji elde edilmesinin yanı sıra biyolojik ve ısı dönüşüm süreçleri ile alkol, kimyasal maddeler, hayvan yemi ve biyogaz elde edilebilir (Gürleyik, 2006).

### **3.2. Biyokimyasal süreçler**

Biyokütleyle uygulanan biyokimyasal süreçler, fermentasyon, anaerobik (havasız ortamda) bozundurma ve biyofotoliz alt gruplarında incelenebilir. Süreçler ve bu süreçlerde elde edilen ürünler Şekil 3.2’de şematize edilmiştir.

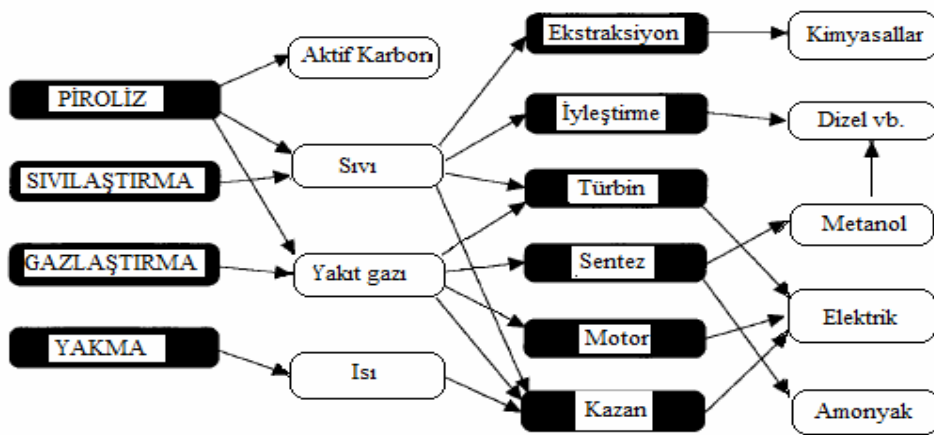


Şekil 3.2. Biyokimyasal işlemler sonucu elde edilen ürünler

### 3.3. Termokimyasal ( Isıl ) dönüşüm süreçleri

Isıl işlem sonunda karbon içeren biyokütle molekülü yükseltgenerek katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur. Yükseltgenme tepkimesinde, sıcaklık, ısıtma hızı, biyokütle ile uygulanan sürecin tip ve özellikleri temel etkindir. Bu süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil ürünler daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek kullanılabilir (Gürleyik, 2006). Şekil 3.3’de biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri, elde edilen birincil ve ikincil ürünler gösterilmiştir (Bridgwater ve Peacocke, 2000).

Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her bir süreçte farklı tasarım ve çalışma koşulları kullanılır ve elde edilen ürünler farklıdır. Dönüşüm süreçlerinde ürün kalitesini, bileşimini ve verimini etkileyen birçok faktör vardır.



Şekil 3.3. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler

Bunlar; katalizör kullanımı, besleme şekilleri, hammadde, ısıtma hızı, partikül boyutu, nem içeriği, basınç, reaktör tipi, reaktörde kalış zamanı ve sıcaklıktır (Bridgwater, 2003).

### 3.3.1. Yanma

Biyokütleye uygulanan ısı işlemler içerisinde en yaygın olarak kullanılanı yanmadır. Yanma, biyoküttelede depolanmış bulunan kimyasal enerjinin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılır (Varol, 2007; Sarıoğlu, 2007).

Doğrudan yakma biyokütleden ısı üretmek için en basit yöntemlerden biridir. Bu yöntemde verimli sonuçların alınması için küçük parçalara ayırmak, öğütmek, kurutmak veya briketlemek gibi bazı ön işlemlere tabi tutulmalıdır. Biyokütle fazla miktarda nem içeriğine sahip olduğundan yakma yapılmadan önce neminin giderilmesi gerekir. Bu nedenle doğrudan yanma nem içeriği % 50'den fazla olan kaynaklarda ön kurutma işlemi gerektirdiği için tercih edilmez (Varol, 2007; Sarıoğlu 2007). Biyokütle örneklerinin yoğunlukları küçük değerlerde olduğu için taşıma sırasında problemler de ortaya çıkabilir. Bu sebeple direk yakma çok pratik değildir (Yaman ve diğ., 2001; Kırveli, 2007).

Biyokütlenin yakılmasında çok farklı sistemler kullanılmaktadır. Yakma sistemlerinde kullanılan başlıca teknolojiler; ızgaralı sistemler, askıda tutarak yakma sistemleri ve akışkan yatak yakma sistemleridir (Koçkar ve Eryaşar, 2007; Kırveli, 2007).

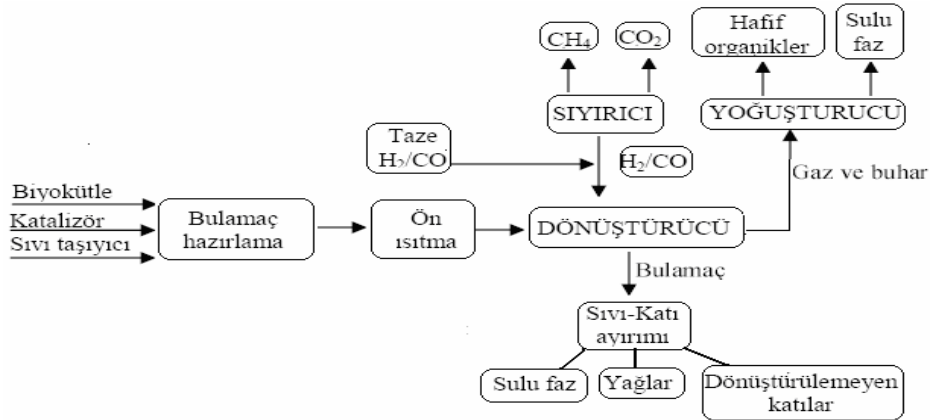
Biyokütlenin yanmasıyla, fırınlar, ocaklar, kazanlar, buhar türbinleri, turbo jeneratörler v.b. sistemlerde kullanılabilen ısı, mekanik güç ya da elektrik üretilebilmektedir. Biyokütlenin yanması ile 800-1000 °C arasında sıcak gazlar üretilebilir. Yanma süreci ile elde edilen enerji, biyokütle kaynağına bağlı olarak 100-3000 MW arasında değişmektedir. Biyokütle ve kömürün birlikte yakılması, yüksek dönüşüm verimi nedeniyle oldukça sık kullanılan bir işlemdir. Biyokütlenin yanması ile net biyoenerji dönüşüm verimi %20-40 arasında değişmektedir. En yüksek dönüşüm verimlerine, 100 MW elektrik üreten sistemler ile biyokütle ve kömürün birlikte yakıldığı durumlarda ulaşıldığı bilinmektedir (McKendry, 2002b; Angın; 2005).

### 3.3.2. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (250-400°C), yüksek basınçta (150 bar) katalizör, hidrojen (H<sub>2</sub>) veya karbon monoksit (CO) varlığında gerçekleştirilen ve en yüksek sıvı ürünün elde edildiği bir süreçtir (Sarıoğlu, 2007). Sıvılaştırma yönteminde, biyokütlenin, basınç, yüksek sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu işlem koşullarda %2-10 gaz, %40 sıvı ürün ve %5-10 katı ürüne dönüştürülebileceği literatürde belirtilmektedir. Süreç sonrası ana ürün, 35-40 Mj/kg ısı değerli, düşük oksijen içeren ve kararlı bir yapıya sahip olan sıvı üründür. Yan ürün olarak elde edilen gazın ise, hidrojen üretmek için veya düşük ısı değerli yakıt gazı olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir.

Sıvılaştırma süreci, kullanım alanları daha fazla olan piroliz ve gazlaştırma ile karşılaştırıldığında daha az tercih edilmektedir. Bunun başlıca nedenleri, yüksek basınçta çalışan sistemlerin oldukça pahalı olması, bulamaç halindeki sıvıların yüksek basınçta besleme sorunu ve taşıyıcı sıvı ağırlığının çok büyük olması gibi çözülemeyen teknik problemlerin varlığıdır (Bridgwater, 1994). Yüksek basınç süreçlerindeki teknik engeller ve yüksek fiyatlar nedeni ile diğer ısıl dönüşüm süreçlerine göre bu süreçler daha az geliştirilmiştir (Bridgwater, 1994). Şekil 3.4'de sıvılaştırma süreci için genel akım şeması verilmiştir.

Sıvılaştırmada asıl amaç, en yüksek sıvı ürün verimi ve sıvı ürünün en düşük oksijen içermesi için reaksiyon mekanizmasının ve reaksiyon hızının kontrolüdür. Bu süreç içerisinde hidrojenasyon ve hidrodeoksijenasyon reaksiyonları gerçekleştiği için piroliz sıvılarından daha yüksek kalitede sıvı ürün verir.



Şekil 3.4. Sıvılaştırma süreci için genel akım şeması (McKendry, 2002b).

Sıvılaştırma işleminden elde edilen sıvı ürün ağırlıkça %15 oksijen içermekte ve ısı değeri 35-40 MJ/kg arasında değişmektedir. Piroliz sıvısında ise bu değerler sırasıyla %35 ve 20-25 MJ/kg'dır. Bu ürün kolaylıkla hidrojenlenebilmektedir ve hidrojen tüketimi düşük oksijen içeriği nedeniyle daha azdır. Bu proses sonucunda elde edilen sıvı ürün, flash piroliz sürecinden elde edilen sıvı ürün ile karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir viskoziteye sahiptir (Bridgwater, 1994; Angin, 2005).

### 3.3.3. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin genellikle 700-1000 °C sıcaklıklara kadar oksijensiz ortamda ısıtılması ile yakıt olarak kullanılmak amaçlı gaz ürün elde edilmesidir. Bu işlem sonrasında geriye yalnızca kül kalır (Varol, 2007). Gazlaştırma teknolojileri yüzyıllardır ticari olarak hem yakıt hem de kimyasal madde üretiminde uygulanmaktadır. Güç üretimindeki ve rafineri endüstrisindeki eğilimler, teknolojiye gelişmelerin sentez gazının üretimine doğru uygulanmaya devam edeceğini göstermektedir (Tiftik, 2006).

Gazlaştırma teknolojisinin ilgi çekici yönlerinden bazıları; kimyasal madde ve ulaşım yakıtları üreticileri için birincil ürün ya da elektrik üretimi için kullanılacak uyumlu ürünlerin üretilebilmesi, kömür, ağır yağlar, petrol koku, ağır rafineri artıkları, rafineri atıkları, hidrokarbon bulaşmış topraklar, biyokütle ve tarımsal atıklar dahil çok çeşitli hammaddelerin işlenebilmesine olanak sağlaması, hammaddelerdeki kirleticiler ayrıldıktan sonra, temiz bir sentez gazı ürünü üretilebilmesi, atıkların yada düşük-değerli ürünlerin, yüksek-değerli ürünlere dönüştürülebilmesi, yok edilmesi gereken katı atık miktarının en aza indirilebilmesi, şeklinde sıralanabilir (Hacıoğlu, 2007).

Besleme maddesinin gazlaştırma reaktöründe yanmasından ve gaz ürünün azot ve fazla miktarda karbondioksit ile seyrelmesinden kaçınmak amacıyla bazı gazlaştırma proseslerinde dolaylı ısı da kullanılmaktadır. Bu kapsamda gazlaştırma prosesleri dolaylı gazlaştırma prosesleri ve doğrudan gazlaştırma prosesleri olarak iki gruba ayrılır. Gazlaştırıcının tasarımı nasıl olursa olsun, karbonlu bir madde ister doğrudan, ister dolaylı olarak gazlaştırma koşulları altında ısıtılsın, kullanılabilir bir yakıt gazı ikinci aşamada üretilir. İlk aşamada, 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz ile yakıtın uçucu bileşenlerinin ayrılmasıdır. Uçucu bileşenler ayrıldıktan sonra kalan yan ürüne odun kömürü denir ve esas olarak sabit karbon ile külden ibarettir. Piroliz sırasında, hidrojen açısından zengin, hafif, uçucu hidrokarbonlar ile birlikte katran, fenoller ve

hidrokarbon gazları açığa çıkar. İkinci gazlaştırma aşamasında ise, pirolizden sonra kalan karbon içeriği yüksek katı ya buhar ya da hidrojenle tepkimeye sokulur veya hava gibi bir oksijen kaynağı kullanılarak yakılır.

### 3.3.4. Piroliz

Bridgwater, 1994’de ve Yaman, 2004’de piroliz terimi, organik matriksin katı, sıvı, gaz ürün elde etmek amacıyla oksijensiz ortamda direkt termal bozundurulması olarak tanımlanmıştır. Katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon olarak bilinen ısıl bozunma işlemi, sıvı ve gaz yakıt için piroliz olarak bilinir.

Piroliz işlemi genellikle sıvı ürün üretmek için kullanılmaktadır. Piroliz süreci, birincil ürünlerin toplam ya da kısmi oksidasyonu ile devam eden gazlaştırma sürecinin daima ilk adımıdır. Piroliz işleminde ürün dağılımı, sıcaklık, ısıtma hızı ve uçucu maddelerin alıkonma süresi, hammaddenin yapısı vb. şartlara bağlı olarak değişmektedir. Düşük proses sıcaklığı ve uzun alıkonma süresinde biyokütlenin katı ürüne dönüşüm verimi; yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşüm verimi artar. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma zamanlarında ise optimum sıvı üretimi gerçekleşir. Tablo 3.1’de örnek olarak odunun farklı piroliz süreçleri için ürün dağılımı verilmiştir (Bridgwater, 2003).

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flash piroliz olmak üzere 4 alt sınıfa ayrılabilir. Dört temel ve en yaygın olarak bilinen proses dışında, ayrıca vakum, ablative, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur (Bridgwater, 1994; Angın, 2005). Piroliz teknolojileri ve değişkenleri ile bu teknolojilerden bazıları için hammadde ve ürünlerin genel özellikleri Tablo 3.2 ve 3.3’de verilmiştir (Bridgwater, 1990; Angın, 2005).

**Tablo 3.1.** Odunun farklı piroliz süreçleri için ürün dağılımları (Bridgwater, 1994)

Piroliz Süreci	Süreç Koşulları	Ürün Dağılımları (%)		
		Katı	Sıvı	Gaz
Hızlı Piroliz	Orta sıcaklık ve kısa alıkonma süresi	12	75	13
Karbonizasyon	Düşük sıcaklık ve uzun alıkonma süresi	35	30	35
Gazlaştırma	Yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresi	10	5	85

**Tablo 3.2.** Piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri

	Flash	Yavaş	Karbonizasyon
<b>HAMMADDE</b>			
Partikül boyutu	Küçük	Orta	Büyük
Nem	Çok Düşük	Düşük	Düşük
<b>PARAMETRELER</b>			
Sıcaklık (°C)	650-900	500-600	450-600
Basınç (bar)	0.1-1	1	1
Besleme hızı (t/h)	0.02	5	10
<b>ÜRÜNLER (Kuru Temel, % Ağırlıkça)</b>			
<b>GAZ</b>	< 70	< 40	< 40
Isıl değer (MJ/Nm <sup>3</sup> )	10-20	5-10	2-4
<b>SIVI</b>	< 20	< 30	< 20
Isıl değeri (MJ/kg)	23	23	10-20
<b>KATI</b>	< 20	< 30	< 35
Isıl Değeri (MJ/kg)	30	30	30

**Tablo 3.3.** Piroliz teknolojileri ve değişkenleri

Teknoloji	Alıkonma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık ( °C )	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Geleneksel	5-30 dak	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz
Hızlı	0.5-5 s	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Flash	< 1 s	Yüksek	< 650	Biyoyakıt, kimyasallar, gaz
Ultra	< 0.5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	< 500	Biyoyakıt
Metanoliz	< 10 s	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Geleneksel piroliz, 600 °C ve daha düşük sıcaklıklarda ve düşük ısıtma hızında gerçekleşir. Gaz, sıvı ve katı ürün verimlerinin dağılımı yaklaşık olarak birbirine eşittir. Yavaş pirolizde, piroliz nihai sıcaklığı 400 °C civarındadır. Uzun alıkonma sürelerinde gerçekleşen proste en yüksek odun kömürü verimi (char) ağırlıkça yaklaşık %30'dur. Geleneksel ve yavaş piroliz süreçlerinden elde edilen katran verimi %20 gibi düşüktür. Katranın viskozitesi oldukça yüksektir ve faz ayırımı olmadan önce yaklaşık %20 su içermektedir. Katran birçok uygulamada yakıt olarak kullanılabilir, ancak öncesinde içerisindeki suyun dikkatli bir şekilde ayrılmasının gerekmediği literatürde ifade edilmektedir (Bridgwater, 1994; Angin, 2005).

Flash piroliz genellikle 500 °C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1 s ya da 500 ms gibi) gerçekleşir. En yüksek sıvı ürün verimi yaklaşık olarak nemli temelde %85, kuru temelde %70'dir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijenlenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisinde kalma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son

verme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran, biyoyakıt ya da biyo-ham-yakıt olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler, kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak rahatlıkla kullanılabilir (Bridgwater, 1994; Angın, 2005).

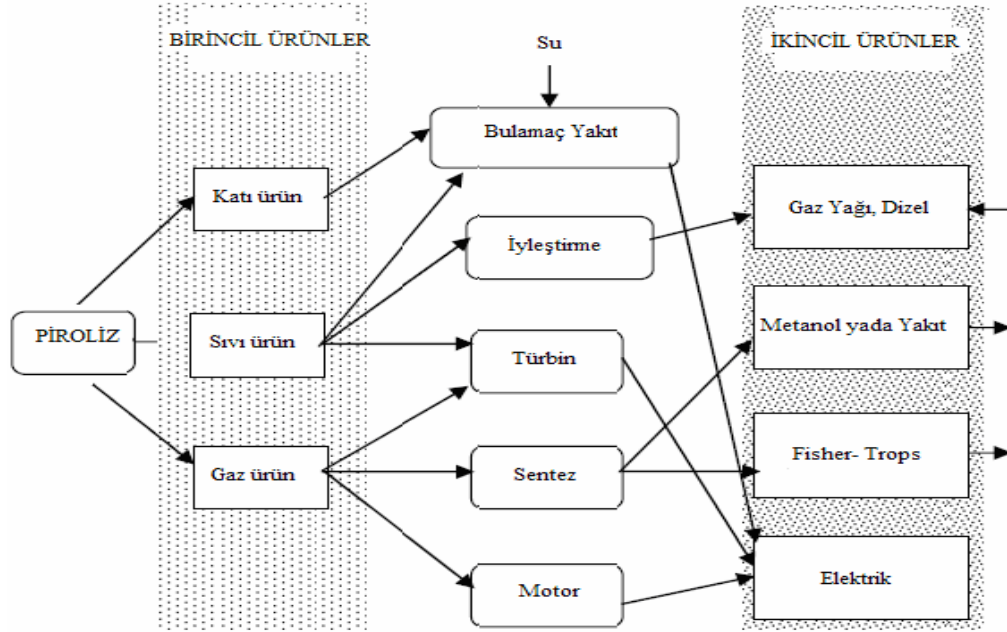
Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (1000 °C/s'den daha yüksek) gerektirmektedir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması minimuma indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlıkça %75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. Katı ürün verimi en düşüktür. Gaz ürün orta ısıl değerlidir. Elde edilen gaz ürün, proses ısısı elde etmek için kullanılabilirdiği gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilir. Ayrıca beslemeyi kurutmak için dışarıdan tekrar sisteme verilebilir. Sıvı ürün organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Hızlı piroliz, piroliz sıcaklığına bağlı olarak (650-1000 °C) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgwater ve diğ. 2002).

Vakum piroliz süreci, kuru hammaddenin ağırlıkça %60'ı kadar sıvı ürün verimine sahiptir. Genellikle hızlı piroliz sistemlerinde olduğu gibi buharın alıkonma süresi kısadır. Isıtma hızı düşük, katının reaktör içerisinde kalış zamanı oldukça uzundur. Ablative piroliz sürecinde ise biyokütle ısıtılmış bir yüzeyde sıkıştırılır ve yakıt elde edildiğinde hızla çekilir. Vakum ve ablative piroliz süreçleri, hızlı piroliz sürecinin geliştirilmiş şekilleridir. Gerek vakum gerekse ablative piroliz süreçleri, beslemenin çok büyük parçacık boyutlarında gerçekleştirilebilmektedir. Bu iki sistem için de yüksek maliyetli büyük ekipmanlar gereklidir (Bridgwater ve diğ. 2002).

#### **3.3.4.1. Pirolizden elde edilen ürünler**

Piroliz işleminde iki tip ürün elde edilebilir. Elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilirdiği gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerli yakıt ve kimyasal bileşiklerdir. Piroliz ürünleri, güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler (Bridgwater ve Grassi 1991; Varol, 2007).

Piroliz süreci ile elde edilen birincil ürünler ve bu ürünlerden çeşitli süreçler ile elde edilen ikincil ürünler Şekil 3.5’de verilmiştir (Bridgwater ve Cottam, 1992; Gürleyik, 2006).



Şekil 3.5. Piroliz süreçlerinde elde edilen birincil ve ikincil ürünler

### 3.3.4.1. Birincil ürünler

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen birincil ürünler sıvı, katı (char) ve gaz ürünler olarak gruplandırılır. Isıl dönüşüm ile üretilen birincil ürünler genellikle hammaddeden daha değerlidirler ve daha çok kullanım alanına sahiptirler (Bridgwater ve Grassi 1991; Varol, 200).

**A) Katı ürün:** Pirolizden elde edilen katı ürün, genellikle gözenekli bir yapıya sahiptir ve aktif karbon gibi kullanılmaya elverişlidir. Char veya odun kömürü olarak da bilinen katı ürün, inorganik maddeleri, organik bileşiklerin ısıl bozunmasından elde edilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik atıkları içermektedir. Kimyasal bileşimi piroliz koşullarına bağlıdır. Piroliz sürecinden elde edilen katı ürünün ısıl değeri, linyit ve kokun ısıl değerine yakındır (Yaman, 2004). Charın farklı kullanım alanları Tablo 3.4’de verilmektedir.

**Tablo 3.4.** Charın kullanım alanları (Gürleyik, 2006)

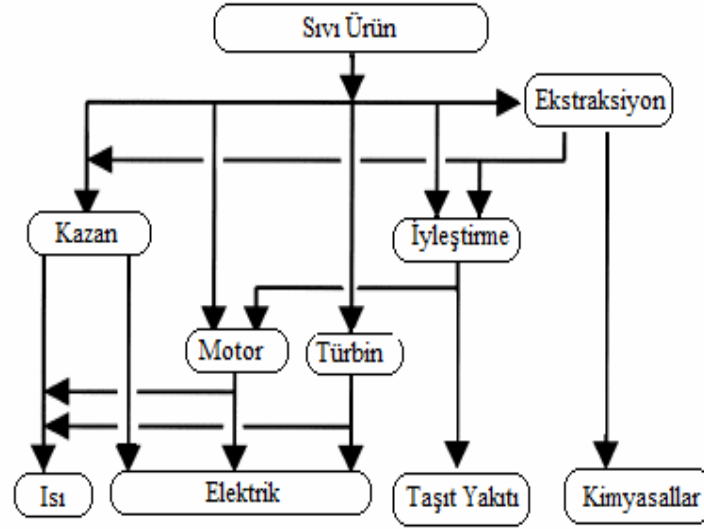
Yakıt	Metalleri	Kimya Endüstrisi
Doğrudan yakıt	Bakır	Aktif karbon
	Pirinç	Karbon siyahı
	Dökme demir	Karbondisülfür
Karışım yakıt	Çelik	Kalsiyum karpid
	Nikel	Silikon karpid
	Aluminyum	İlaç
Biriktirme ile yakıt	Elektro-manganez	Pastel boya
	Zırlı plaka	Su saflaştırma
	Dökme plaka	Gaz absorpsiyonu

**B) Sıvı ürün:** Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyo-yağ, katran, piroliz yağı, piroliz sıvısı gibi isimlerle adlandırılır. Sıvı ürün kolay kullanımı nedeniyle piroliz ürünleri arasında tercih edilenidir. Depolama ve taşınma maliyeti düşüktür (Varol, 2007). İkincil ürünlere dönüşümü kolaydır ve iyileştirme süreçlerinde rahatlıkla kullanılabilir. Piroliz sıvısının görünümü genellikle koyu renktedir. Kimyasal bileşimi nedeniyle içerisinde mikro ölçekte karbon bulunabilir (Bridgwater, 1996).

Sıvı ürün, formaldehit ve asetik asitten, kompleks yüksek molekül ağırlıklı fenoller, anhidrosekerler ve oligosakkaritler gibi yüzlerce farklı kimyasal içermektedir. Ayrıca içerisinde, üretimine ve toplama sekline bağlı olarak %15-50 arasında değişen oranlarda su bulunmaktadır. Ancak sıvı ürün su içerisinde çözünmez. Metanol, aseton v.b. gibi polar çözücüler ile karışabilir.

Sıvı ürünün özgül hacmi (1,2 L/kg), hafif fuel oil (0,85 L/kg) ile karşılaştırıldığında çok yüksektir. Buna göre sıvı ürün, fuel oilin enerji içeriğinin ağırlıkça yaklaşık % 42'sine, hacimce yaklaşık %61'ne sahiptir. Yoğunluk, pompa gibi yardımcı elemanlar ve tasarım için oldukça önemli bir özelliktir. Yakıt kullanımında önemli bir diğer özellik olan viskozite, biyoyakıt için, hammaddeye, su içeriğine, hafif hidrokarbonların miktarına bağlı olarak 25-1000 cst (40 °C) arasında değişmektedir.

Piroliz sıvı ürünü, kazanlarda, fırınlarda ve dizel motorları gibi diğer yanma sistemlerinde direk olarak veya ısı, elektrik ve buhar gibi ikincil ürünlere dönüştürülerek kullanılabilir. Ayrıca petrokimya endüstrisinde değerli kimyasalların üretimi için hammadde olarak da kullanılmaktadır. Sıvı ürünün kullanım alanları Şekil 3.6'de özetlenmiştir.



Şekil 3.6. Piroliz sıvı ürünü kullanım alanları (Bridgewater ve Peacocke, 2000)

**Gaz ürün:** Kompleks ısıl bozundurma süreçleri sonucunda ortaya çıkan gaz ürün, doymuş (metan, etan, v.b.) ve doymamış (eten, büten v.b.) hidrokarbon karışımları ile H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O gibi gazları içermektedir. Piroliz teknolojilerine bağlı olarak orta ve düşük ısıl değerli gaz ürün elde edilebilir.

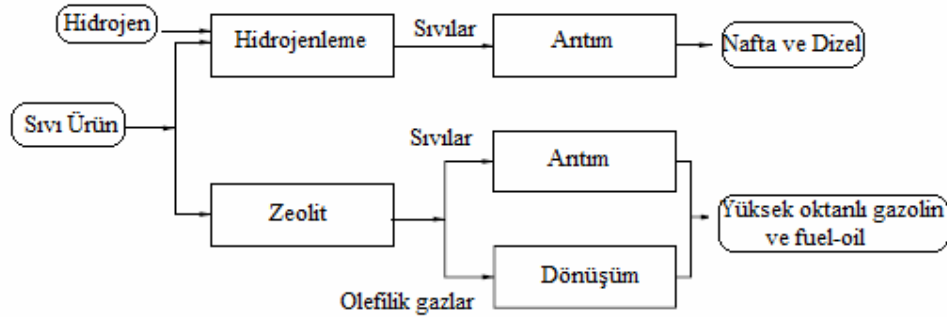
Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO<sub>x</sub> gibi çevreye zararlı ürünler, piroliz sonunda oluşmaz. Bu ürün piroliz sisteminin enerji ihtiyaçlarını karşılayabilecek enerji yoğunluğuna sahiptir (Angın 2005). Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir ya da metanol ve benzin gibi daha değerli ürünlere yükseltgenebilir (Gonzalez ve ark. 2005; Varol, 2007). Piroliz sürecinden elde edilen gaz ürün, buhar yoğunlaştırma ve sıvı toplama işlemlerinden geçirilse de, yüksek oranda katran (yağ) içermektedir. Bu yüzden ya beslemeyi kurutmak amacıyla tekrar sisteme verilir ya da kullanılacağı yere bağlı olarak arıtma işlemine gereksinim duyulur.

## B. İkincil ürünler

Sıvı ürünlerin, filtrelerde ve püskürtücülerde tıkanmalara neden olan karbon birikimi, yüksek viskozitesi ve içerdiği suyun sebep olduğu korozyon gibi olumsuz özellikleri, iyileştirme prosesleri ile giderilmekte ve daha yüksek kalitede, hidrokarbon yakıtlara eşdeğer yakıtlar (ikincil ürünler) elde edilebilmektedir. Birincil ürünlerin daha verimli bir

şekilde kullanılması ve olumsuz özelliklerinin giderilmesi amacıyla elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon ve oksijen içeren yakıtlar ile hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddeleri içermektedir (Bridgwater ve Bridge, 1991; Angin, 2005).

Saflaştırma teknolojisi, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi (hidrojenleme) ve direkt olarak aromatik veya yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtları üretmek için katalitik bozundurma (zeolit teknolojisinden) teknolojisinden oluşmaktadır. Bu proseslerin temel amacı sıvı ürünün oksijen içeriği azaltmak ve alkali maddelerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Sıvı ürüne uygulanan iyileştirme prosesleri ve elde edilen ürünler Şekil 3.7’de verilmektedir (McKendry, 2002b).



Şekil 3.7. Sıvı ürün iyileştirme prosesleri (Mc Kendry, 2002b)

### 3.3.4.2. Pirolizi etkileyen faktörler

Biyokütle genel olarak, her biri farklı şekillerde, farklı mekanizma ve yöntemlerle piroliz olan ya da bozulan hemiselüloz, selüloz, lignin ve diğer organik maddelerin bir karışımıdır. Lignin, dar ve düşük sıcaklık aralıklarında kolaylıkla hızlı bir şekilde bozulan selüloz ve hemiselüloz ile kıyaslandığında daha geniş sıcaklık aralığında ve daha yüksek sıcaklıkta bozunur. Bundan dolayı piroliz sırasında lignin ısı kararlılık göstererek, daha fazla char ve sıvı üründe aromatik bileşik oluşmasını sağlar.

**Piroliz sıcaklığı:** Piroliz sıcaklığı, uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Biyokütle yavaş olarak ısıtıldığında uçucu bileşenler çok hızlı bir şekilde yaklaşık 350-550 °C’de bir pik verir ve 600 °C’nin üzerinde hızlı bir düşüşe geçer. Bu basamak aktif termal bozunma basamağı olarak adlandırılır. Pirolizin başlıca üç ana safhası vardır. İlk safhada, 100 °C üzerinde ve 300 °C’nin altında uçucu maddenin çıkışı

çok fazla olmadığı ve salınan gazın genellikle karbon oksitleri ve sudan oluştuğu basamaktır. Bozunmanın ikinci veya aktif basamağında, uçucu maddenin  $\frac{3}{4}$ 'ü ayrılır, üçüncü kademede ise charın oluşumu ile birlikte, ikincil gazlaşmalar meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar, özellikle hidrojen oluşur (Gürleyik, 2006).

Biyokütle ve atıklarda genellikle piroliz 300-375°C'de başlar ve kullanılabilir katı ürün (ağırlıkça yaklaşık %75 C içeren) 350°C'den daha yüksek sıcaklıklarda hammaddenin piroliziyle elde edilir. Ancak artan piroliz sıcaklığıyla karbon verimi artmasına rağmen katı ürün verimi azalır. Piroliz sıcaklığı, piroliz sonucunda elde edilecek ürüne göre değişim gösterir. Sıvı ürün eldesi amaçlanan bir sistemde piroliz sıcaklığı genellikle kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişmek üzere 400-600 °C arasında seçilir. 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda ana ürün olarak gaz ve katı oluşurken, 400-600 °C arasındaki sıcaklıklarda yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşır. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış gözlenir ve 650°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ana ürün (H<sub>2</sub>, CO ve CH<sub>4</sub>) gazdır (Gürleyik, 2006). Yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz buharlarının ikincil parçalanmasına bağlı olarak gaz ürün veriminde artış olur. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda katı ürünün ikincil bozunması ile yoğunlaşmayan gaz ürünler oluşur. Böylece gaz ürün verimi yüksek piroliz sıcaklıklarında artar. Artan piroliz sıcaklığı ile CO ve CO<sub>2</sub> verimi yanında bütün hidrokarbon gazlarının verimi genellikle artar (Gürleyik, 2006).

Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz ve katı miktarları değişmekle birlikte aynı zamanda bunların kimyasal bileşimleri de piroliz sıcaklığı ile farklılık göstermektedir (Gürleyik, 2006).

**Isıtma hızı;** biyokütle pirolizinde, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Ancak ısıtma hızının tek başına piroliz ürünlerine etkisi oldukça azdır. Bu nedenle değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Buna göre, yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta alıkonma sürelerinde; yüksek sıcaklıklarda en yüksek gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda en yüksek sıvı ürün verimi elde edilir. Düşük ısıtma hızlarında ve uzun alıkonma sürelerinde; düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın, gaz ürün verimi ise düşüktür; yüksek sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Bridgwater ve diğ., 2002).

**Biyokütlenin yapısı:** Biyokütle pirolizinde oluşan ürünlerin verimi hammaddenin cinsine de bağlıdır. Hammaddenin nem içeriği, selüloz-lignin oranı, anorganik bileşenleri ve parçacık boyutu pirolizde en önemli etkenlerdendir (Varol, 2007).

Hammaddelerin anorganik içeriği de piroliz sırasında dehidrasyon ve katılaşma tepkimelerini hızlandırarak katı ürün oluşumunu artırırken, katran oluşumunu azaltır. (Bonelli ve ark. 2001; Varol, 2007).

**Nem:** Parçacık boyutu ile nem içeriği birbirini etkileyen parametrelerdir. Biyokütle pirolizinde kullanılan hammaddeler sadece bileşim olarak değil, aynı zamanda fiziksel yapısı, parçacık boyutu gibi faktörler nedeniyle de heterojen bir yapıya sahiptirler. Hammadde neminin giderilmesi daha fazla enerji gerektirdiği gibi nemin uzaklaşması sırasında gereken enerji hedeflenen piroliz sıcaklığına ulaşmayı geciktirir. Yavaş ısıtma hızlarında, küçük parçacık boyutlarındaki hammaddeye uygulanan pirolizde nem, temel piroliz reaksiyonlarının başlamasından önce uzaklaşır ve böylelikle piroliz reaksiyonlarını etkilemez. Büyük parçaların (çapları 20cm'den büyük) pirolizi söz konusu olduğunda yüzeyde bulunan nem ilk etapta uzaklaşmasına rağmen iç bölgelerde kalan nem piroliz reaksiyonları ile birlikte uzaklaşır ve katı yüzeyinde kırılmalara yol açar (Varol, 2007).

**Alıkonma süresi:** Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır. Sıcaklığın yüksek olması ve reaktörde kalış süresinin uzun olması gaz verimini artırır. Sıvı ürün veriminin artması için ise daha düşük sıcaklık ve alıkonma süreleri gereklidir (Gürleyik, 2006).

**Partikül boyutu:** küçük partikül boyutu ile çalışıldığında, partikül yüzeyinde oluşan char, birincil piroliz buharlarının ikincil reaksiyonlara sınırlı olarak girmesini sağlamaktadır. Eğer char ikincil reaksiyonlara (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) girerse, sıvı ürün verimi azalır. Piroliz reaksiyonu sırasında küçük partikül boyutları, oluşan buharların katıdan ayrılmasını ve sıvının toplanmasını hızlandırdığı için daha çok tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum sıvı ürün verimi, kabarcıklı akışkan yatak reaktörleri için 2 mm veya daha düşük, sirkülasyonlu akışkan yatak ve taşınımlı reaktörler için 5 mm veya daha düşük partikül boyutunda elde edilmiştir (Bridgwater ve diğ., 2002).

**Piroliz ortamı:** Normal (statik), sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>, He, Ar v.d.), hidrojen ve su buharı farklı piroliz ortamlarıdır. Farklı ortamların kullanılması piroliz ürün miktarlarını ve kalitesini etkilemektedir. Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz

ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil reaksiyonların oluşmasını önlemesidir. Ayrıca su buharının piroliz ortamına olumlu etkisi olduğu ve sıvı ürün verimini arttırdığı belirlenmiştir. Sıvı ürünün büyük bir kısmı suda çözünen bileşiklerden oluşmaktadır. Buhar ortamında sağlanan düşük katı ürün ve yüksek miktarda uçucular, su buharının katı maddenin içine girip yayılması ve desorpsiyonu ile uçucu maddelerin etkin bir biçimde ortamdan uzaklaştırılmasına bağlanabilir (Angın, 2005). Hidrojen ortamında gerçekleştirilen hidropiroliz sonucunda uçucu madde miktarı ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların miktarı artar. Isıl bozundurmada ortama katılan hidrojen, birincil ürünler ve bozunan organik madde ile arta kalan katı üründen daha hızlı reaksiyona girer. Hidrojen ortamında, serbest radikal parçacıkların yeniden polimerize olmaları engellenmiş olur.

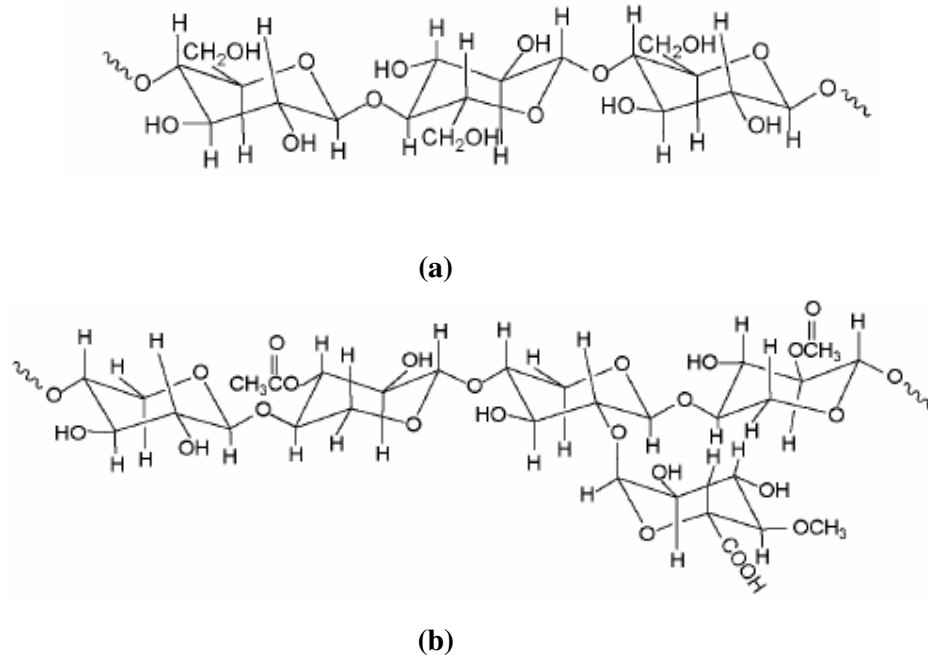
**Basınç:** Uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile sıvı ürün miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını artırır ve hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır (Bridgwater, 1994; Angın, 2005).

**Katalizörler:** Piroliz işlemlerinde kullanılmaktadır. Piroliz sıvı ürünlerini hidrokarbonlara dönüştürmek için en yaygın kullanılan katalizörler; NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5 ve aktive edilmiş alüminadır (Pindoria et al., 1999). Pirolizden elde edilen ürünler katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin yapısında bulunan doğal katalizörler (tuzlar) yüksek verimde kimyasal ürünlerin elde edilmesine, fakat bu katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması ürün verimi ve bileşiminin olumsuz yönde etkilenmelerine neden olur. Bunların yerine, HZSM-5 katalizörü kullanıldığında oldukça fazla aromatik yapıda hidrokarbon ürün elde edilirken; HY zeolitleri ya da silika-alümina kullanıldığında daha çok alifatik yapıya sahip hidrokarbonlar elde edilmektedir (Angın, 2005).

**Reaktör tipi:** Piroliz proseslerinde en önemli parametredir. Entegre bir sistemde toplam yatırım maliyetinin %10-15'ini reaktör kapsamaktadır. Reaktörler, döner koni (Rotary kiln), taşınabilir yatak (Transported bed), serbest düşmeli, akışkan yatak ve sabit yatak olarak sayılabilir. Piroliz süreci, sıvı ürün için uygun ısıtma hızı, sıcaklık ve alıkonma süresi gibi önemli unsurları sağlayabilen, yaratıcılığa ve yeniliklere açık reaktör tasarımlarına sahiptir. Seçilen reaktör tipi, piroliz ürün dağılımlarını etkilemektedir. Örneğin hammadde toz halinde ya da çok küçük partikül boyutunda ise serbest düşmeli ya da akışkan yatak reaktörlerin kullanımı uygun olmaktadır (Demirbaş ve Arın, 2002).

### 3.4. Odunun yapısı

Doğada en çok rastlanan ve odunun ana organik bileşiklerinden biri olan selüloz,  $\beta$ -1,4-D glukopiranoz düz zincirlerini içeren, ortalama molekül ağırlığı 300.000-500.000 olan bir polimerdir (McKendry, 2002a; Yaman, 2004). Büyük bitki dokularının önemli bölümü selülozdur. Saf selülozun kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ile gösterilmekte olup, formülde “n” polimerizasyon derecesini belirtmektedir (Yaman, 2004). Selüloz, lineer yapıda, anhidrit glikozlardan meydana gelmiş olup bir anhidrit glikoz ile bağlanarak, selüloz zincirini oluşturmuştur (Şekil 3.8 (a)). Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve sıkı bir kristal yapı oluşur. Selüloz daha çok kristal yapıdadır, ayrıca amorf bölgeler de içermektedir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için yapıya su girememektedir. Kristal kısımların uzunluğu 50-60 nm’dir. Su, yapıdaki hidroksil gruplarına (odundaki çekme direncini sağlayan gruplar) hidrojen köprüleri ile bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır; böylece hücre çeperinde daralma ve genişlemeler olur.

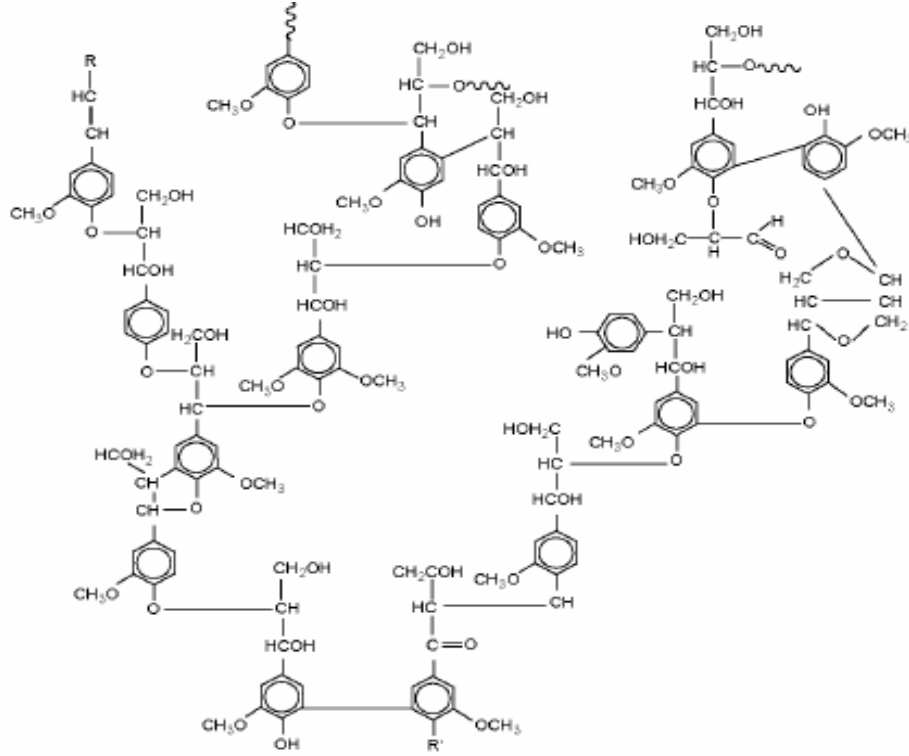


Şekil 3.8. Selüloz (a) ve hemiselülozun (b) kimyasal yapısı (Morf, 2001).

Bu hidroksil grupları, selüloza higroskopik özellikler verir. Selüloz; su, seyreltik asit ve seyreltik alkalide çözünmez, derişik asit ve derişik alkalide çözünür. Selülozun hidroliz ürünü glikozdur (Yaman, 2004; Demirbaş, 2004; Cuoci ve diğ., 2007; Mohan ve diğ., 2006).

Hemiselüloz ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub>, bitki hücrelerinde duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan polisakkarittir (Şekil 3.8(b)). Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksiloz gibi farklı monosakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir (Varol, 2007; Mohan ve diğ., 2006). Yapısında en fazla ksiloz bulunur, ksiloz içeriğı yumuşak odunda hemiselüloz içeriğinin ağırlıkça % 10'u sert odun da % 40'ı kadardır. Hemiselüloz, genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına (<30,000) sahip, selülozun aksine amorf yapıda ve seyreltik asit ve alkalide çözünebilen higroskopik bir polisakkarittir (McKendry, 2002; Yaman, 2004). Hidrolizinde odun şekeri denilen ksiloz ve arabinoz ile asetik asit, metanol gibi maddeler elde edilmektedir (Yaman, 2004; Cuoci ve diğ., 2007; Mohan ve diğ., 2006).

Biyokütlenin ağırlıkça % 18-33'ünü oluşturan üçüncü bileşen lignindir (Şekil 3.9). Selüloz yapısının arasına yerleşmiş olan lignin ağaca sertlik kazandıran özelliğe sahiptir. Benzen halkaları, metoksi-, hidroksi- ve propil grupları gibi dallanmış aromatik polimerler ligninin kimyasal yapısını oluşturur (Varol, 2007). Ligninleri oluşturan madde, glukoz ile başlayan bir seri kondenzasyon reaksiyonu yoluyla türeyebilen C9 bileşikleri olarak görünmektedir. Lignin, karmaşık bağı, yüksek molekül ağırlıklı bileşiktir. Deneysel olarak  $C_9H_{10}(OCH_3)_{0.9-1.7}$  kapalı formülü ile ifade edilir. Lignin, sert odunlara nazaran yumuşak odunlarda daha fazla bulunur ve daha yüksek polimerleşme derecesine sahiptir. Molekül ağırlığı 900-10.000 arasında değışen, amorf yapıda, metoksil, hidroksil, metilendioksit, karboksil, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içeren, üç boyutlu fenil propan ünitelerinden oluşmuş bir polimerdir (McKendry, 2002a). Yapısındaki % 6-24 oranında bulunan metoksil (-OCH<sub>3</sub>) grubu ile karakterize edilir. Odunun su ve alkol-benzen karışımında çözünen maddeleri ekstrakte edildikten sonra derişik asit (%72'lik sülfürik asit ve % 45'lik hidroklorik asit çözeltileri) ile tepkimesi sonrasında geride bıraktığı madde lignindir (Yaman, 2004; Cuoci ve diğ., 2007; Mohan ve diğ., 2006).



Şekil 3.9. Ligninin kimyasal yapısı (Morf, 2001).

Biyokütleler az miktarda mineraller de içerirler ve bunlar kül analizi ile belirlenirler. Tipik bir biyokütlenin içerdiği mineraller Tablo 3.5’de verilmiştir (Varol, 2007).

Biyokütle bileşenleri arasında sayılabilecek son kısmı ise ekstraktifler oluşturmaktadır. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya toluen, hegzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden ekstrakte edilebilir.

Reçine, vaks, tanen, şeker, nişasta, boya maddeleri, pektin, protein, zambak, organik asitler, terpenler, yağlar, alkaloidler, fenolik bileşikler, nişasta gibi organik bileşikler ekstrakte edilebilen maddeler arasında sayılabilir. (Varol, 2007; Mohan ve ark. 2006; Sarıoğlu, 2007; Tiftik; 2006; Yaman, 2004).

**Tablo 3.5.** Biyokütlenin içerdiği mineraller (Mohan ve ark. 2006)

Element	Ağırlıkça Yüzde ( kuru bazda )
Potasyum, K	0.1
Sodyum, Na	0.015
Fosfor, P	0.02
Kalsiyum, Ca	0.2
Magnezyum, Mg	0.04

Ekstraktif maddeler, odun hücre duvarında depolandığından, nötral çözücülerde yapısında herhangi bir değişiklik olmadan ekstrakte edilerek uzaklaştırılabilirler (Tiftik, 2006).

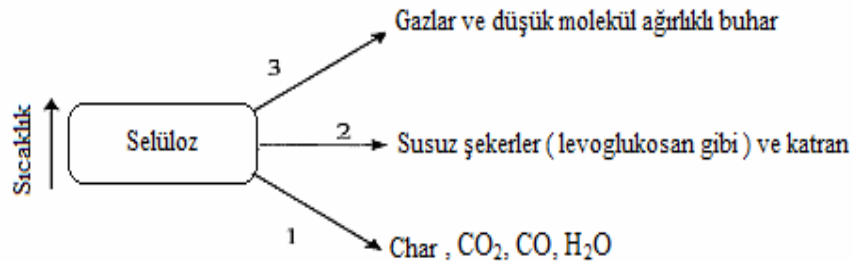
### 3.4.1. Selülozun pirolizi

Lignoselülozik biyokütlelerin temel bileşenlerinden biri olan selülozun pirolizi sırasında oluşan reaksiyonlar Şekil 3.10'da görülmektedir (Morf, 2001; Işıkdag, 2007).

Selülozun piroliz sırasında 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızlı reaksiyonlar görülmektedir. Selülozun bozunması iki tip reaksiyonla gerçekleşir. Başlangıçta düşük sıcaklıklarda, kademeli olarak, bozunma, parçalanma ve charlaşma (katılaşma) reaksiyonları gerçekleşir. İkinci olarak ise, yüksek sıcaklıklarda levoglukosanın oluşmasıyla birlikte hızlı bir gaz ürün oluşumu söz konusudur. İlk olarak meydana gelen bozunma reaksiyonları, depolimerizasyon, hidroliz, oksidasyon, dehidratasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını içermektedir (Vigouroux, 2001; Işıkdag, 2007).

Selülozun bozunması sırasında meydana gelen reaksiyonlar glikol aldehitin ve levoglukosanın oluşumunda seçiciliğe neden olmaktadır. Glikol aldehitin oluşum reaksiyonları ile levoglukosan oluşumu birbirleri ile rekabet halindedir. Reaksiyon koşulları ile levoglukosanın seçici oluşumu sağlanırken, bunun aksine glikol aldehit az miktarda oluşur yada bunun terside mümkün olmaktadır. (Vigouroux, 2001; Işıkdag, 2007).

**Reaksiyon Yolu – 1:** 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda birinci yol boyunca oluşan reaksiyonlar ve ürünler baskındır. Burada kimyasal bağlardaki ayrılmalar, serbest radikallerin oluşması ve bunun yanında CO, CO<sub>2</sub> ve hatta char atıklarının meydana gelmesi ile moleküler ağırlıkta (veya polimerizasyon derecesinde) azalma görülmektedir.



Şekil 3.10 Selülozun pirolizi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar (Sinha, 2000)

Bu reaksiyonların üç temel basamaktan oluştuğu görülmektedir; (i) pirolizin başlangıcı ile serbest radikaller oluşmaktadır, (ii) bağların ayrılması ile reaksiyonların yayılması meydana gelmektedir, (iii) ürünlerin oluşumu gerçekleşmektedir (Morf,2001; Işıkdag, 2007).

**Reaksiyon Yolu – 2:** Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklık bölgeler için önem taşımaktadır. Reaksiyonlar sonucu katranın temel bileşiği olan levoglukosan, oligosakkarit gibi susuz şekerler ve furanların dehidratasyonu sonucu oluşan oligosakkaritleri içeren birincil katran oluşmaktadır. Bu bölgedeki temel reaksiyon selülozik makro moleküllerin trans glikozilasyon (selülozun yapısındaki glikosidik köprülerdeki serbest hidroksil grubunun moleküler içi yer değiştirmesi) ile depolimerizasyonunu içermektedir. Bu reaksiyonlar, dehidratasyon reaksiyonları ile birlikte meydana gelmektedir. Daha sonra bağ kopmaları ve gaz fazında meydana gelen reaksiyonlar sonucu, gazlar ve yoğunlaşabilen buharlar oluşur. Sıcaklığın artmasıyla, sıvı ürünün oluşum reaksiyonları önem kazanmaktadır (Morf, 2001; Işıkdag, 2007).

**Reaksiyon Yolu – 3:** 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında piroliz işleminde üçüncü yol üzerindeki reaksiyonlar baskın hale gelmektedir. Bu reaksiyon yolu, bağların ayrılması, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon gibi reaksiyonları içermektedir. Bunlar sonucunda çeşitli gaz karışımları ve düşük moleküler ağırlıklı uçucu bileşenler meydana gelmektedir. Bu ürünler reaksiyon yolu-2'de oluşan ürünlerin ikincil reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Ancak selülozik makro moleküllerin ürünlere direkt olarak dönüşümleri tam olarak açıklanamamaktadır (Morf,2001; Işıkdag, 2007).

### 3.4.2. Hemiselülozun pirolizi

Bitkisel yapının üç temel bileşeni arasında hemiselülozlar ısı karşısında en hassas olanıdır. Bu nedenle 200-260 °C arasında bozunabilirler (Demirbaş, 2004; Tiftik, 2006). Bu bozunma da selülozda olduğu gibi muhtemelen iki basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar, polimerik yapının çözünebilen bileşenler içinde bozunması ve monomer birimlerinin ileri bozunmaya uğrayarak uçucu ürünlere dönüşümü olarak ifade edilebilir. Selülozla karşılaştırıldığında, hemiselülozlar daha fazla gaz, daha az tar ve char verirler. Ancak selülozdaki durumun aksine bu reaksiyonlar dizisinde levoglukosan oluşumu

gözlenmez. Bunun yerine katranda, temel bileşenler olarak asetik asit, formik asit ve birkaç furfural türevi bulunur (Yaman 2004; Tiftik,2006).

### **3.4.3. Ligninin pirolizi**

Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre daha yüksek sıcaklıkta (280-500 °C arasında) bozunmaya uğramaktadır. Bu reaksiyonda char ürün verimi, selülozun pirolizine göre daha fazladır (Demirbaş 2004; Tiftik, 2006). Bununla beraber, pek çok aromatik birimin büyük bir çeşitlilikle bir arada bulunduğu makro moleküler yapı nedeni ile hiçbir bileşen diğerine göre baskın çıkıp temel ürün halini alamaz. Piroliz sonrası ele geçen sulu distilat metanol, asetik asit, aseton ve su içerir. Katran, başlıca fenol, guayakol, 2,6-dimetoksi fenol gibi fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürün ise ligninin yaklaşık %10'unu oluşturup, metan, etan ve CO<sub>2</sub> içerir.

### **3.4.4.Odunun pirolizi**

Odunun pirolizinin reaksiyon ürünleri, üç temel bileşenin pirolizinden oluşan ürünlerin bir lineer kombinasyonudur. Genel olarak odun düşük ısıtma hızında piroliz edildiğinde aşağıdaki süreç meydana gelir (Tiftik, 2006).

i. 160 °C civarında yapıdan nem uzaklaştırılır, bu olay 130 °C civarında en üst seviyededir, ancak 200 °C civarında ihmal edilebilir düzeye iner.

ii. 200-280 °C sıcaklık aralığının üzerinde tüm hemiselüloz bozunur, CO, CO<sub>2</sub> ve yoğunlaştırılabilir buhar türü uçucu bileşenler elde edilir.

iii. 280-500 °C sıcaklık aralığında selüloz, bazı kimyasal değişimlere uğrar. Bu aralıkta 320 °C sıcaklıktaki bir maksimuma kadar artan bir hızla parçalanır. Bu noktada, ürün yine başlıca yoğunlaştırılabilir buharlardan oluşur. Diğer odun bileşenleri bu şekilde bozunurlarken, ligninin ancak fonksiyonlu gruplarında değişimler olur. 320 °C'nin üzerinde, ortamdan önemli miktarda uçucu bozunma ürünü uzaklaşmaya başlar.

### 3.5. Piroliz kinetiği

Uygun proses ekipman ve süreç tasarımının yapılabilmesi için piroliz kinetiğinin belirlenmesi gerekir. Biyokütlenin ısıl davranışı, kimyasal bileşimine ve yapısına bağlıdır. Bunun dışında, ısıtma hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı gibi deneysel faktörler de biyokütlenin ısıl bozunmasında etkilidir.

Lignoselülozik yapıya sahip biyokütlenin ana bileşenleri olan selüloz, lignin ve hemiselüloz oldukça farklı reaktivite gösterdiklerinden dolayı pirolizi oldukça karmaşıktır. Sıcaklık ve dönüşüm parametrelerine bağlı olarak, her bir bileşenin termal parçalanmasında farklı birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Bitkisel biyokütle kaynaklarının temel bileşenlerinin bozunma davranışları tam olarak bilinmemekle birlikte bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. Bitkisel biyokütlenin pirolizi sırasında, paralel ve seri birçok tepkime eş zamanlı olarak meydana gelmektedir ve bu tepkimelerin farklı hızlarda gerçekleştiği bilinmektedir. Piroliz esnasında pirolizi temsil eden kinetik parametreler gerçekleşen tepkimeler ve tepkimeler arası etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir (Özçimen, 2007; Orfao ve diğ., 1999).

Piroliz gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğini termoanalitik yöntemlerle incelemek mümkündür. Bu amaçla en çok kullanılan yöntem termogravimetrik analiz yöntemidir. Termogravimetrik analiz ile piroliz sırasında meydana gelen çok sayıda ısıl bozunma tepkimeleri nedeniyle olan ağırlık kayıpları ölçülür. Bu nedenle termogravimetrik analiz tek tek gerçekleşen tepkimeler için değil toplam tepkime kinetiği ile ilgili veri sağlamaktadır. Farklı bozunma basamaklarından oluştuğu bilinen lignoselülozik yapıya sahip katı maddelerin, her bir bozunma basamağını temsil eden kinetik parametreler, o basamaklarda gerçekleşen global tepkime mekanizması dikkate alınarak belirlenebilir.

Termogravimetrik analiz yöntemleri, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğu taktirde zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlığın kaydedildiği tekniği kapsar. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilir (Kissenger, 1957 ve Wentlandt, 1986 (Özçimen, 2007)'den). (i). Numunenin kütlelerinin sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak kaydedildiği izotermal termogravimetri (ii). Numunenin artan bir seri sıcaklıkta her birinde kütleleri sabit kalana kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri (iii). Numunenin kütleindeki değişimin sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihen lineer) değiştiği bir ortamda kaydedildiği dinamik termogravimetridir.

Dinamik termogravimetri termal bozunma tepkimelerinin kinetiğini belirlemede en çok kullanılan tekniktir.

Termogravimetrik analiz sonucu elde eğrilerin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olduğu ve kinetik değişkenlerin bu eğriden hesaplanacağı bilinmektedir. Bu amaçla geliştirilen yöntemler şu şekilde sıralanabilir. (i). Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı analitik yöntemler (Flynn, 1966 (Özçimen, 2007)'den) (ii). Ağırlık değişim hızının kullanıldığı diferansiyel yöntemler (iii). Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu fark diferansiyel yöntemler (iv). İlk hızlara uygulanan diferansiyel yöntemler (v). Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler.

Literatürde farklı hammaddelerin termal bozunma kinetiğinin ortaya koymak amacıyla yapılmış çalışmalara ilişkin pek çok bilgi vardır (Altun, 2002; Hussain, 2006; Lu, 2009; Şenol, 2006; Durak, 2007; Aboulkas, 2009; Aboulkas, 2010; Büker, 2006). Bu çalışmalarda kullanılan bazı yöntemler aşağıda verilmektedir.

### 3.5.1. Coast-Redfern metodu (İntegral metod) :

Coast-Redfern metodunda, katı bir maddenin bozunma reaksiyonu, katı maddenin termal bozunması olarak tanımlanabilir. Reaksiyonun bu tipi aşağıdaki şekilde ifade edilir.



Katı maddenin bozulma hızı, eşitlik 3.1'de verilen denklemdeki gibi ifade edilir.

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (3.2)$$

Burada x dönüşüm kesri ( $x = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_s}$ ), t zaman, k hız sabiti ve f(x) katı faz

bozunma teorik model eşitliği,  $m_i$  katının t=0 anındaki uçucu madde içeriği,  $m_t$  katının t=t anındaki uçucu madde içeriği,  $m_s$  t= $\infty$  anındaki uçucu madde içeriğidir. Isıtma hızı,

$Q = \frac{dT}{dt}$  ve hız sabiti  $k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$  genel denklemde yerine konarak eşitlik düzenlenirse

2.3-2.4 eşitlikler elde edilir.

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{Q} f(x) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.3)$$

$$g(x) = \int \frac{dx}{f(x)} = \int \frac{A}{Q} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (3.4)$$

burada A, frekans faktörü, T mutlak sıcaklık, E aktivasyon enerjisi ve R ideal gaz sabitidir. Frekans faktörü A ve ısıtma hızı sıcaklığın fonksiyonu olmadığından integral dışına çıkarılırsa;

$$g(x) = \int \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{Q} \int \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (3.5)$$

(3.5) eşitliği elde edilir ki,  $\int \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$  ifadesi tam integral belirtmez, bu yüzden eşitliğin sağ tarafı asimptotik seriye açılırsa ve daha yüksek terimleri ihmal edilirse;

$$\frac{g(x)}{T^2} = \frac{AR}{QE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.6)$$

eşitliği elde edilir.  $\frac{2RT}{E} \ll 1$  kabul edilir ve eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınır, çalışmamızda farklı katı hal kinetik modelleri için kinetik parametre belirlemede kullandığımız son eşitliği (genel eşitliği) elde edilir;

$$\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{QE}\right) - \left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3.7)$$

$-\frac{1}{T}$  değişim değerlerine karşı  $\ln\left(\frac{g(x)}{T^2}\right)$  grafiğe geçirilip, doğru denklemi belirlenir. Elde edilen doğru denkleminin eğiminden aktivasyon enerjisi, kayma değerinden frekans faktörü hesaplanır. Tablo 3.6'da farklı katı faz teorik model eşitlikleri verilmiştir.

**Tablo 3.6.** Katı faz dönüşüm teorik modelleri

Model	f(x)	g(x)
Kimyasal kinetik F(0), Power Law (P1) , Bir boyutlu etkileşim Geometrisi (R1)	1	x
Kimyasal Kinetik(1/2), Etkileşim Geometrisi Silindirik sistemde (R2)	$(1-x)^{1/2}$	$[1-(1-x)^{1/2}]$
Kimyasal Kinetik(2/3), Etkileşim Geometrisi Küresel sistemde (R3)	$(1-x)^{2/3}$	$[1-(1-x)^{2/3}]$
Kimyasal Kinetik F(1)	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
Kimyasal Kinetik F(2)	$(1-x)^2$	$(1-x)^{-1} - 1$
Kimyasal Kinetik F(3)	$(1-x)^3$	$[(1-x)^{-2} - 1] / 2$
Power law (P2)	$2x^{1/2}$	$x^{1/2}$
Power law (P3)	$3x^{2/3}$	$x^{1/3}$
Power law (P4)	$4x^{3/4}$	$x^{1/4}$
Avrami-Erofeev eşitliği (A2)	$2 \times (1-x) \times (-\ln(1-x))^{1/2}$	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$
Avrami-Erofeev eşitliği (A3)	$3 \times (1-x) \times (-\ln(1-x))^{2/3}$	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$
Avrami-Erofeev eşitliği (A4)	$4 \times (1-x) \times (-\ln(1-x))^{3/4}$	$[-\ln(1-x)]^{1/4}$
Parabolic law (D1)	$1/2x$	$x^2$
Holt-Cutler-Wadsworth eşitliği (D2)	$1/(-\ln(1-x))$	$[(1-x) \ln(1-x)] + x$
Jander eşitliği (D3)	$3 \times (1-x)^{2/3} / 2 \times [1 - (1-x)^{1/3}]$	$[1 - (1-x)^{1/3}]^2$
Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4)	$3/2 \times [(1-x)^{1/3} / 1 - (1-x)^{1/3}]$	$1 - (2x/3) - (1-x)^{2/3}$

### 3.6. Biyokütlenin Pirolizi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Demirbaş (2005), çalışmasında kayın ağacını biyokütle kaynağı olarak ele alınmış, piroliz işlemi paslanmaz çelik bir yatay silindirik reaktörde (127,0 mm yükseklik, 17.0 mm iç çapı ve 25.0 mm dış çapına sahip) elektrikle ısıtılan borulu fırın içinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma sabit olmayan ısıtma hızında yürütülmüştür. Piroliz süresince piroliz sıcaklığı gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak düzensiz bir hızla arttırılmıştır. 0.063 mm, 0.060 mm ve 0.150 mm partikül boyutuna sahip numuneler için çalışma gerçekleştirilmiş ve 60-90. sn arasında ısıtma hızının 6 K/s'den daha yüksek olduğu, sıcaklıktaki ortalama artış hızının 170-350 sn. arası düşük olduğu, 450- 600 sn döneminde ise artış hızının düzenli olduğu belirtilmiştir. 90-170 sn arası tüm numunelerin sıvı ürün verimlerinde keskin bir artış gözlemlendiği ve en yüksek sıvı ürün veriminin 0.15 mm partikül boyutuna sahip kayın odun numunesi ile elde edildiği, partikül boyutunun sıvı ürün verimi üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir.

Uzun ve diğ. (2010), çay atığının piroliz ürün verimlerinin ısıtma hızı, piroliz son sıcaklığı ve azot akış hızı ile değişimi üzerinde çalışmışlardır. En yüksek sıvı ve char verimlerinin sırasıyla, ağırlıkça % 43.3 (673 K) ve % 30,4 (773 K) olarak elde edildiği belirtilmiştir. Piroliz sıvı ürünü ve alifatik alt fraksiyonunu elementsel analiz yapılmış, FT-IR, HNMR, ve GC / MS karakterize edilmiştir. Katı ürün ise elementsel analiz, SEM, BET, ve FT-IR teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katı ürünün, düşük yüzey alanına sahip olması nedeniyle adsorpsiyon amaçlı kullanımının uygun olmadığı, sıvı ürünün, sıvı yakıt olarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

Onay ve Koçkar (2006), piroliz deneylerinde biyokütle kaynağı olarak Kolza (*Brassica napus* L.) kullanılmış, azot atmosferi altında, atmosferik basınçta, serbest düşmeli reaktöründe gerçekleştirmiştir. Piroliz son sıcaklığı, partikül büyüklüğü, inert gaz akış hızının, ürünlerin verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Sıvı ürünün elementsel analiz, HNMR, IR, kolon kromatografisi ve GC / MS ile kromatografik analizleri ve spektroskopik analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünün enerji kaynağı ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

Demirbaş ve Arın (2002) yaptıkları çalışmada, farklı biyokütle (fındık kabuğu, pamuk kozası kabuğu, zeytin posası ve zeytin ağacı) kaynaklarından piroliz yöntemi ile hidrojen gazı elde edilmesini araştırmışlardır. Bu amaçla, 650-1025 K aralığındaki sıcaklıklarda, 3 K/s ısıtma hızında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemleri

sonucunda gaz ürün analizleri Orsat ve Eliot tipi gaz ürün analiz cihazlarında yapılmıştır. Deneyle sonucunda gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığı ile arttığı görülmüştür. Ayrıca piroliz sıcaklığı ile gaz ürün içerisindeki hidrojen arasında lineer bir ilişkinin tüm biyokütle örneklerinde geçerli olduğu belirlenmiştir.

Zanzi ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan çalışmada, odun (huş ağacı) ve bazı bitkisel atıkların (zeytin atığı ve buğday sapı, normal ve palet halinde) yüksek sıcaklıklarda, hızlı pirolizi araştırılmıştır. Deneyle serbest düşmeli pilot ölçekteki reaktörde 800-1000 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Isıtma hızı, sıcaklık ve partikül boyutu gibi parametrelerin, gaz bileşimine ve char yapısına etkisi araştırılmıştır. Küçük partikül boyutları kullanıldığında ısıtma hızının artmasıyla char verimi azalmış, hidrokarbonların bozunması daha kolay olduğu için gaz ürün içerisindeki hidrojen verimi artmıştır. Elde edilen char, yüksek oranda kül ve inorganik maddeler içermektedir. Bitkisel atıklarda kül içeriğinin, oduna göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Odundan, zeytin ve buğday saplarına göre daha az char, daha çok uçucu madde elde edilmiştir. Bitkisel atıklarda, kül içeriği yüksek olduğu için char verimi de yüksek çıkmıştır. Zeytin atığının char verimi, lignin içeriğinin yüksek olması nedeniyle buğday saplarından daha yüksek bulunmuştur.

Şensöz ve Can'ın (2002a) yaptıkları çalışmada, kızılçam odun talaşının, pirolizi gerçekleştirilmiş, sıcaklık, ısıtma hızı, piroliz atmosferi gibi parametrelerin, piroliz ürün verimleri dağılımına etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, sabit yataklı reaktörde, 7 ve 40 °C/dak ısıtma hızlarında, 300-500 °C sıcaklık aralığında, farklı azot akış hızlarında (50, 100, 200, 300 cm<sup>3</sup>/dak) piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Statik ortamda gerçekleştirilen deneyler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimine (% 28,22) 40 °C/dak ve 500 °C ile ulaşılmıştır. Azot atmosferi, sıvı ürün veriminin artmasını sağlamış ve 50 cm<sup>3</sup>/dak azot akış hızında en yüksek ağırlıkça % 30,85 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Bu çalışmanın devamı olarak yapılan çalışmada (Şensöz and Can, 2002b) statik ve azot atmosferinde, optimum şartlarda elde edilen sıvı ürünün yapısı araştırılmıştır. Bu amaçla, sıvı ürünün elementel analizi ve sütun kromatografisi gerçekleştirilmiş, IR spektrumu alınarak kimyasal yapı hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar, sıvı ürünün yaklaşık % 30 oksijen içeriğine sahip olduğunu, karboksil ve karbonil gibi oksijen fraksiyonlarının ağırlıklı olarak bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca sıvı ürünün alifatik fraksiyonlarının oldukça düşük olduğu, olefinik ve aromatik hidrokarbonları içerdiği, iyileştirme işlemleri ile değerli kimyasalların üretilebileceği belirtilmiştir.

Williams ve diğ., (2000), çalışmalarında pirinç kabuğunun katalitik pirolizini ve katalitik olmayan pirolizini akışkan yataklı reaktörde incelemiştir. Yapılan deneysel çalışmalar iki piroliz deneyleri için de aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve piroliz ürünleri karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda katalizör olarak ZSM-5 zeoliti kullanılmıştır. Pirinç kabuğunun katalizör olmadan yapılan pirolizinde düşük viskoziteli kahve renkli homojen sıvı ürün elde edilmiştir. Sıcaklığın 400 °C'den 600 °C'ye artmasıyla sıvı ürün veriminde azalma, gaz ürün veriminde artma gözlenmiştir. Bunun sebebi ise ikincil ve üçüncül parçalanma reaksiyonlarının sıcaklıkla artmasıdır. ZSM-5 zeolitinin kullanılarak yapılan pirolizde ise elde edilen sıvı üründe yağ fazı ve sulu faz olmak üzere iki faz olduğu yağ fazının açık kahve renkli ve kolaylıkla ayırt edilebilen aromatik yapılar içerdiği tespit edilmiştir.

Demirbaş (2004), yaptığı çalışmada zeytin kabuğu, mısır koçanı ve çay atığı gibi zirai atıkların yüksek sıcaklıkta (950-1250 K) silindirik reaktörde yavaş pirolizini incelemiştir. Bu çalışmanın amacı, farklı biyokütle atıklarının ve farklı işletme parametrelerinin (sıcaklık ve parçacık boyutu) bio-char ürün verimine ve reaktivitesine etkisini deneysel olarak araştırmak olarak ifade edilmiştir. Bio-char verimi sıcaklık artmasıyla azalmış, parçacık boyutunun artmasıyla artmıştır. Yüksek sıcaklık ve küçük parçacık boyutu ısıtma hızının etkisini arttırmıştır. Bu da bio-char verimini azaltmıştır. Lignin oranının yüksek olduğu zeytin kabuğunun pirolizi ile elde edilen bio-char verimi diğer biyokütle atıklarına göre daha yüksek elde edilmiştir. Ayrıca zeytin kabuğundan elde edilen bio-charın mısır koçanından elde edilen bio-char'dan daha reaktif olduğu belirlenmiştir.

Karagöz ve diğ., (2005), çalışmalarında odunsu (saman), odunsu olmayan (pirinç kabuğu) ve termal şartlarda (15 dak, 280 °C) elde edilen lignin ve selüloz gibi temel biyokütle bileşenlerinin pirolizini ve ürün dağılımını incelemiştir. Selülozla yapılan denemelerde en yüksek sıvı ürün dönüşümü elde edilmiştir. Saman ve pirinç kabuğu ise hemen hemen aynı dönüşümü göstermiştir. Sıvı ürün dönüşümü pirinç kabuğu, saman, selüloz ve lignin için sırasıyla % 8.3, % 8.6, % 3.2 ve % 3.9 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerden eter, aseton ve etil asetat gibi değerli solventler geri kazanılmış ve GC/MS'de analizlemiştir. Termal dönüşümlerle elde edilen selülozdan elde edilen sıvı ürün furan türevleri içerdiği, ligninden elde edilen sıvı ürünün fenolik bileşenler, saman ve pirinç kabuğundan elde edilen sıvı ürün ise hem fenolik bileşikler hem de fenol türevlerini içerdiği görülmüştür. Pirinç kabuğundan elde edilen sıvı ürün samandan elde edilen sıvı

üründen daha fazla benzendiol içerdiği tespit edilmiştir. Dört örnekten elde edilen gaz ürünler incelendiğinde ise hepsinde ortak olarak CO<sub>2</sub>, CO ve CH<sub>3</sub> bulunduğu, pirinç kabuğu ve lignin de bu bileşenlere ek olarak etan, propan ve etilen bulunduğu belirlenmiştir. Dört biyokütlenin gaz ürününde en çok CO<sub>2</sub> olduğu bulunmuştur.

Şensöz ve diğ., (2006), yaptıkları çalışmada sabit yataklı reaktörde zeytin posasının pirolizine çeşitli işletme parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve gaz akış hızı ) etkisini araştırmışlardır. 350-550 °C piroliz sıcaklığı, 10-50 °C/dak ısıtma hızı, 0.224 1.8 mm parçacık boyutu, 50-200 cm<sup>3</sup>/dak gaz akış hızında, piroliz ürünlerindeki değişim incelenmiş ve en yüksek sıvı ürün verimi 500 °C'de % 34.4 olarak elde edilmiştir. Farklı karakterlerde elde edilen sıvı ürünler temel standart test metotları ile tanımlanmıştır. Sıvı ürünün alifatik ve aromatik karışımlar içerdiği belirlenmiştir. Zeytin posasının deneysel formülü CH<sub>1.65</sub>O<sub>0.25</sub>N<sub>0.03</sub> olarak hesaplanmıştır. H/C molar oranı 1.65, O/C molar oranı 0.25, ısı değeri ise 31.8 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Zeytin posasından elde edilen sıvı ürünün kimyasal karakterizasyonu incelendiğinde bu atığın değerli bir yakıt ve kimyasal besleme stoğu olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Pütün ve diğ. (2004), pirinç sapının piroliz ürün verimi ve sıvı ürünün bileşimi üzerine piroliz şartlarının etkisini araştırmak amacıyla 5 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık, partikül boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve buhar akış hızının etkisi araştırılmıştır. 673, 773, 823ve 973 K sıcaklıklarda çalışma gerçekleştirilmiş ve en yüksek sıvı ürün verimi 823 K'de gerçekleştirilen deneyler sonucu % 27.26 olarak belirlenmiştir. Altı farklı partikül boyutu incelenmiştir ve en yüksek sıvı ürün verimi 0.425< Dp< 0.85 mm boyutunda % 27.77 olarak elde edilmiştir. Azotun taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı çalışmada 50, 100, 200, 400 ml/dak. akış hızında çalışma gerçekleştirilmiş, en yüksek sıvı ürün verimi 200 ml/dak akış hızında elde edilmiştir. Buhar hızı 2.7 cm/sn olarak çalışılan deneylerde en yüksek sıvı ürün verimi elde edilmiş ve verim % 35.86 olarak tespit edilmiştir. Sıvı ürün fraksiyonlarına ayrılmış ve alifatik alt fraksiyon GC/MS kromatografisi ile analiz edilmiştir. Yapısal analizleri için FTIR ve HNMR kullanılmıştır. Sonuç olarak sıvı ürünün yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

Pütün (2010), çalışmasında pamuk çekirdeği biyokütle kaynağı olarak ele alınmış, türbular sabit yatak piroliz deney düzeneğinde, farklı piroliz sıcaklığı ve azot akış hızlarında pirolizi gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanılmayan çalışmada en yüksek sıvı ürün verimi % 48.30 olarak 550 °C ve 200 ml/dak azot akış hızında elde edilmiştir.

Optimum şartlar belirlendikten sonra belirlenen şartlarda biyokütle göre % wt. 5, 10, 15 ve 20 oranında MgO katalizörü ile karıştırılan hammaddenin pirolizinin gerçekleştirildiği çalışmanın ikinci adımında, katalizör oranı arttıkça sıvı ürün veriminin azaldığı, katı ve gaz ürün verimlerinde artış olduğu belirlenmiştir. Optimum şartlarda elde edilen sıvı ürünlerin ve alt fraksiyonlarının karakterizasyonu amacıyla FTIR, HNMR ve elementsel analizleri gerçekleştirilmiş, alifatik alt fraksiyonlarının GC-MS spektroskopisi ile bileşimi ortaya konulmuştur. Yakıt içerisindeki hafif hidrokarbon içeriğinin katalitik piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürün bileşimindeki miktarının azaldığı, elde edilen sıvı ürünün petrol fraksiyonları ile yapılan karşılaştırma sonucu sıvı yakıt olarak kullanılabilmesine karar verilmiştir.

Apaydın ve diğ. (2007), çalışmada biyokütle kaynağı olarak fıstık kabuğu incelenmiştir. Piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Yavaş piroliz çalışması sabit yatak piroliz deney düzeneğinde, atmosferik basınçta, 300, 400, 500, 550 ve 700 °C piroliz son sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 20.5 olarak 500-550 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Optimum şartlarda elde edilen katı ve sıvı ürünler karakterize edilmiştir. Bu amaçla ürünlerin proximate ve elementsel analizleri gerçekleştirilmiştir. Sıvı ve katı ürünlerin FTIR ve GC-MS, SEM, Kolon kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilen analizleri sonucu, yüksek kalori değerli geleneksel yakıtlara benzer oldukları sonucuna varılmıştır.

Ateş ve diğ. (2004), susam sapının sabit yatak deney düzeneğinde, piroliz ürün verimleri ve ürün kompozisyonlarını ortaya koymak amacıyla farklı piroliz sıcaklıkları, partikül boyutu, ısıtma hızı ve azot akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametrelerin aralıkları sırasıyla 400-700 °C, 0.024-1.8 mm Dp, 100-700 °C/dak ısıtma hızı, 50-800 ml/dak azot akış hızı olarak seçilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 37.20 olarak 550 °C'de 550 °C/dak ısıtma hızı ve 200 ml/dak azot akış hızında elde edilmiştir. Sıvı ürünün elementsel analizi, IR, HNMR analizleri yapılmıştır. Sıvı ürün analizlerine göre susam sapının potansiyel yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu ortaya konulmuştur.

Pütün ve diğ. (2007), çalışmada tütün atıklarının pirolizi işleminde yavaş ve hızlı pirolizin ürün verimi ve kompozisyonu üzerine etkisi karşılaştırılmıştır. Tütün atıklarının yavaş pirolizi 7 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600, 700 °C son sıcaklıkta 50, 100, 200, 400 ml/dak azot akış hızı şartlarında çalışılmıştır. En yüksek sıvı ürün % 27 olarak 550 °C'de 100 ml/dak azot akış hızında elde edilmiştir. Isıtma hızınının 300 °C/dak'a

yükseltilmesi ile sıvı ürün veriminde % 10 artış gözlemlendiği belirlenmiştir. Ürün karakterizasyonunda kromatografik ve spektroskopik metodlar kullanılmıştır. Hızlı piroliz çalışmaları ile elde edilen sıvı ürün verimlerinin yavaş piroliz çalışmalarına göre daha yüksek olduğu, karbon içeriğinin düşük, H/C oranının yüksek olduğu belirlenmiş ve sonuç olarak geleneksel yakıtlar gibi kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Özbay ve diğ. (2001), sabit yatak deney düzeneğinde gerçekleştirilen çalışmada kimyasal hammaddesi ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak pamuk tohumu küspesinin uygunluğu araştırılmıştır. Piroliz iki ayrı tip reaktörde (türbüler ve heinze reaktör) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada piroliz sıcaklığı, piroliz atmosferinin ürün verimi, kimyasal bileşimine etkisi araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi % 29.68 olarak 550 °C ve 7 °C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucu elde edilmiştir.

Pütün ve diğ. (2005), çalışma pamuk sapının katı ve sıvı ürün miktarını ve ürünlerin temel karakteristiği ortaya koymak amaçlanmıştır. Çalışmada etkisi incelenen parametreler; sıcaklık ( 400- 700 °C), partikül boyutu (0.25-1.8 mm), gaz akış hızıdır ( 50-400 ml/dak). Tüm deneylerde ısıtma hızı 7 °C/dak olarak sabit tutulmuştur. Sonuçlar partikül boyutunun ve azot akış hızının ürün dağılımı üzerine önemli bir etkisinin olmadığını gösterirken sıcaklığın ürün dağılımı üzerinde oldukça önemli bir etkisi olduğu saptanmıştır. Sıvı ürünler ve pentanda çözünen alt fraksiyonlar elementsel analiz, FTIR spektroskopisi, HNMR ile pentanda çözünen alt fraksiyon ise GC-MS ile analiz edilmiştir. Katı ürünün ise elementsel analizi, FTIR analizi, yüzey alanı tayini yapılmıştır. Artan sıcaklık ile H/C ve O/C oranının azaldığı belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta karbonil ve hidroksil gruplarının azaldığı FTIR spektrumlarından belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar katı ürünün aktif karbon gibi adsorpsiyon proseslerinde, sıvı ürünün ise yakıt olarak kullanılabilceğini ortaya koymuştur.

Özbay ve diğ. (2006), çalışmada gıda endüstrisi atığı olan kayısı pulpunun statik, sürükleyici gaz ve buhar atmosferi altında elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının karşılaştırmalı olarak incelemesi yapılmıştır. Deneysel çalışmalar 550 °C'de, 5 °C/dak ısıtma hızında sabit yatak piroliz reaktöründe yürütülmüştür. Statik şartlarda % 22.4 olarak elde edilen sıvı ürün verimi, 100 ml/dak azot akış şartlarında gerçekleştirilen çalışmada % 23.22'ye yükselmiştir. Buhar atmosferinde % 27.2 olarak elde edilen sıvı ürün verimi hem statik hem de azot atmosferinde elde edilen verime göre daha yüksektir. Elementel analizi yapılan sıvı ürünün kimyasal bileşimini belirlemek için kromatografik ve spektroskopik

metotlar kullanılmıştır. Sıvı ürünün daha ileri yapısal bileşimi ise FTIR, HNMR, GC-MS ve kolon kromatografisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Uzun ve diğ. (2006), soya kekinin piroliz ürün verimi üzerine piroliz parametrelerinin etkisini araştırılmışlardır. Deneyler 400-700 °C aralığında çeşitli azot akış hızları, ısıtma hızları ve partikül boyutunda yürütülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi % 42.83 olarak 550 °C'de 200 ml/dak azot akış hızı, 700 °C/dak ısıtma hızı ve 0.425<dp<0.85 mm partikül boyutunda elde edilmiştir. Sıvı ürünün karakterizasyonunun gerçekleştirildiği çalışmada alifatik alt fraksiyonların ve sıvı ürünün GC-MS ile analizi yapılmıştır. Sıvı ürünün bünyesinde bulunan H/C oranının, taşıma araçlarında bulunan değere oldukça yakın olduğu ve benzer özellikler taşıdığı ortaya konulmuştur.

Uzun ve diğ. (2007), çalışmalarında sabit ısıtma hızında (300 °C/dak), piroliz sıcaklığının (400-500-550-700 °C) ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürünün ısı değeri belirlenmiş ve işlem görmemiş hammadde ile karşılaştırılmıştır. Asfaltın uzaklaştırıldıktan sonra çeşitli piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünler kolon kromatografisi ile incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak gaz kompozisyonu belirlenmiş, katı ürünün proximate ve elementsel analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak çalışmada gaz, sıvı, katı ürün verimi ve kompozisyonu üzerine sıcaklığın etkisi belirlenmiştir.

Ateş ve diğ. (2006), susam sapı ve euphorbia rigidanın (çok yıllık bir çalı türü) pirolizi, sabit yatak piroliz reaktöründe iki farklı geleneksel katalizör (DHC-32 ve HC-K 1.3Q) eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör türünün, karışım oranının ve piroliz sıcaklığının (500-750 °C) etkisi belirlenmeye çalışılmış ve katalizörsüz deneylerle karşılaştırılmıştır. Katalizörsüz deneylere oranla sıvı ürün veriminin 500 °C'de gerçekleştirilen deneylerde artış gösterdiği belirlenmiştir. 750 °C'de katalizörsüz deneylerle karşılaştırıldığında, sıvı ürün verimi azalmasına rağmen gaz ürün veriminin arttığı belirlenmiştir. Sıvı ürün kromatografik ve spektroskopik metodlarla analizlenmiştir. E. rigidanın katalitik pirolizinde polar fraksiyonun arttığı, aromatik ve alifatik fraksiyonların azaldığı belirlenirken, susam sapında bunun aksi bir durum gözlemlenmiştir. Bu hammaddelerden elde edilen sıvı ürünün, sonuç olarak yenilenebilir bir enerji kaynağı olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 4. ÇALIŞMADA KULLANILAN ENSTRÜMENTAL YÖNTEMLER

Hammaddenin ve piroliz ürünlerinin incelenmesinde kullanılan enstrümental yöntemler FTIR spektroskopisi, TGA, SEM, elementsel analizdir.

##### 4.1. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) Spektroskopisi (Gündüz, 2007)

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorptması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değıştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 1/cm arasında olan ışınlardan yararlanır. İnfrared spektroskopisi yapı analizinde de kullanılır. Kırmızı ötesi spektrumu iki türlü bilgi verir: (i) organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar neler olduğudur (ii) iki organik bileşğin aynı olup olmadığının anlaşılmasıdır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu olduğundan daha çok yapı analizinde kullanılır. Homonükleer (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler.

Kırmızı ötesi ışınmasının enerjisi, moleküllerdeki bağları bozmaya yetmez ve elektronik uyarma da yapamaz. Bu bölgedeki soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyararak atomların kütlelerine, bağlarının gücüne ve moleköl geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır. Kırmızı ötesi soğurma bantları olarak görülen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değışme yapabilen titreşimlerdir.

İnfrared spektroskopisinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar absorbe edilir, diğer frekanslar ise absorbe edilmeksizin sistemi terk ederler. Eğer absorpsiyon veya genlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir infrared spektrumu elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışınmasının sınırları 2.5-15  $\mu$  m (4000-666  $\text{cm}^{-1}$ ) olarak verilmektedir.

**Tablo 4.1.** Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlemlenebilme aralıkları

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel Grup	Yorum
3600-3400	O-H gerilme	Alkol, asit, fenol
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik halka
2980-2930	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
2870-2850	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
1770-1700	C=O gerilme	Aldehit, keton, ester ve eter
1625-1590	C=C gerilme	Olefinik
1600, 1580, 1500, 1450	C=C gerilme	Aromatik
1465,1450 ve 1380	Alifatik C-H gerime	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
1350-1260	O-H eğilme	Birincil ve ikincil alkoller
1275-1070	C-O-C gerilme	Olefinik ve aromatik viniller
1150-1070	C-O-C gerilme	Alifatik eterler

Tablo 4.1'de bazı titreşimleri için gözlenen ve şiddeti oldukça yüksek olan bazı bantların dalga sayısı aralıkları verilmiştir.

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarıdır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır.

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBr, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kaptan bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örneklerle KBr'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır.

Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0,1-1,0 gibi) haline getirmektir. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır

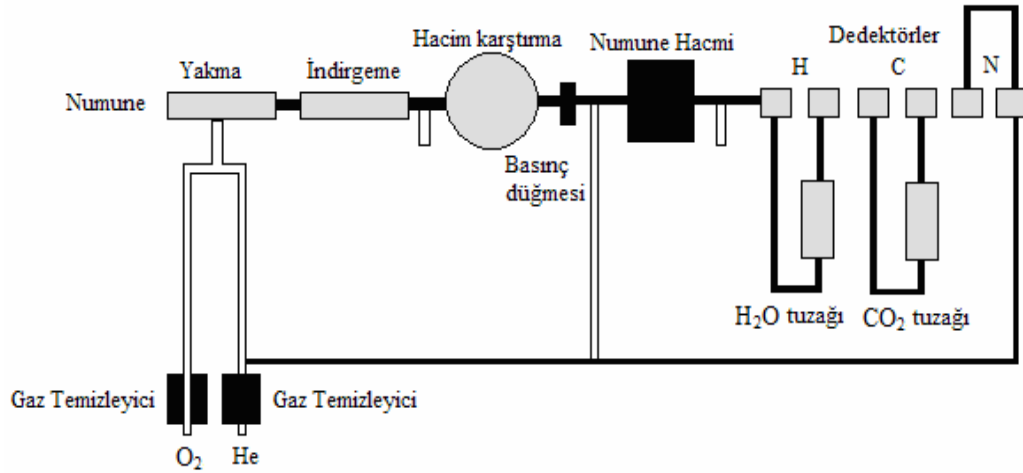
Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600- 1200 1/cm aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600 1/cm dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenir.

## 4.2. Elementsel Analiz (Kılıç, 1998)

Analiz yöntemi organik bileşiklerin yüksek sıcaklıkta yükseltgenmesi esasına dayanmaktadır; organik bileşiklerdeki karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt bu sıcaklıkta gaz halindeki moleküllerine dönüşür. Bazı cihazlarda gazlar kromatografi kolonlarında ayrılırken, diğerlerinde spesifik absorban maddelerle birbirinden ayrılır. Birçok cihazda tayin işleminin tamamlanmasında termal iletkenlik dedeksiyonu kullanılmaktadır. Çoğu zaman bu cihazlar, tartılmış numuneleri yakma bölgesine otomatik olarak gönderen cihazlarla donatılmıştır.

Şekil 4.1'de karbon, hidrojen, azot otomatik analizörü verilmiştir. Bu cihazda, numuneler saf oksijenli ortamda statik şartlarda 900 °C'da yükseltgenir, yükseltgenme sonucu karbondioksit, karbon monoksit, su, elementsel azot ve azot oksitlerini içeren bir gaz karışımı elde edilir. Oksijen atmosferinde 2-6 dakika tutulduktan sonra, oluşan gazlar helyum gazıyla 750 °C'deki boru şeklindeki fırın içinden geçirilir, burada sıcak bakır azot oksitlerini elementsel azota indirger ve aynı zamanda oksijenli bakır oksit halinde tutar. Ayrıca bakır oksit karbonmonoksiti karbondioksite dönüştürür. Halojenler gümüş yününden oluşan dolgu ile uzaklaştırılır. Reaksiyon fırınından çıkan ürünler bir karıştırma odacığına gönderilerek sabit sıcaklığa getirilir. Sonuçta elde edilen homojen karışım bir seri haldeki üç tane hassas termal iletkenlik detektöründen geçirilerek analiz edilir, her bir detektör bir çift duyarlı hücreden meydana gelmiştir. Birinci çift hücreler arasında suyu uzaklaştıran magnezyum perklorat tuzağı vardır. Fark sinyali numunedeki hidrojenin bir ölçüsünü vermektedir. Karbondioksit ikinci bir absorpsiyon tuzağında tutulur. Yine ikinci hücrede elde edilen fark sinyali numunedeki karbonun bir ölçüsüdür. Helyum ve azot içeren artık gaz üçüncü detektör hücresinden geçirilir. Hücreden elde edilen çıktı saf helyumun aktığı referans hücresinden elde edilen çıktı ile karşılaştırılır. Bu iki hücreden elde edilen potansiyeller arasındaki fark numunedeki azot miktarı ile orantılıdır.

Oksijen analizi için reaksiyon borusu platinlenmiş karbonla doldurulmuş kuvars tüp ile değiştirilir. Numune helyum akımında piroliz edilip bu boru içinde sürüklendiğinde, bütün oksijenin tamamı karbonmonoksite dönüşür, bu daha sonra sıcak bakır oksit üzerinden geçirilerek karbondioksite dönüştürülür. İşlemin kalan kısmı önce anlatılan işlemle aynıdır, oksijen sinyali karbondioksit absorpsiyonundan önce ve sonra elde edilen fark sinyali ile orantılıdır.



**Şekil 4.1.** Otomatik bir C, H, N analizörü

Kükürt analizi için numune tungsten (VI) oksit ve bakır oksit ile doldurulmuş bir boru içinde oksijen atmosferinde yakılır. Su aynı borunun soğuk bölgesine yerleştirilmiş su çekici maddelerle uzaklaştırılır. Daha sonra kuru kükürt dioksit ayrılır ve normal hidrojenin gözlemlendiği köprüde bir fark sinyali yardımıyla tayin edilir. Ancak bu durumda kükürt dioksit gümüş oksit reaktifi ile absorplanır.

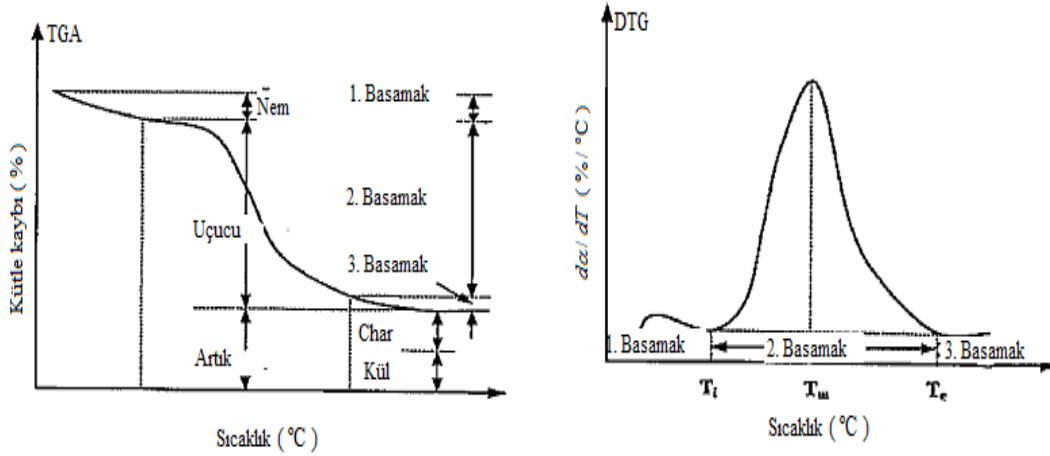
### 4.3. Termal Analiz

Termogravimetrik analiz tekniği bir maddenin sıcaklığındaki değişim sırasındaki ağırlık değişiminin kantitatif olarak incelenmesidir. Ağırlık değişimi yüksek sıcaklıklarda fiziksel veya kimyasal bağların kopması veya oluşumu sonucunda meydana gelir. Bu esnada ortaya çıkan uçucu maddeler sistemden ayrılacağı için ağırlıkta azalma olmaktadır.

Termogravimetrik analiz sırasında örnek madde özel bir fırın içinde belirli bir sıcaklık programına göre ısıtılır. Örnek, fırın içine özel bir kroze veya terazi kefesi içinde asılı olarak konur ve bu esnada ağırlığı sürekli olarak kaydedilir. Ağırlık ölçümü örnek maddenin bağlı olduğu bir otomatik düzenekle yapılır. Otomatik tartım mekanizması, tartım kolunun belirli bir set noktasından sapmasını tespit eden duyarlı bir sistemdir.

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de ayrı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal (ısı) eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. TGA karbon içeren maddenin ısı davranışının

incelenmesinde kullanılan en önemli tekniklerden birisidir. Materyallerin ısıl davranışı örneğin ağırlı kaybının zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle tahmin edilir. TGA değişik atmosferlerde termokimyasal dönüşümler esnasında yarı kantitatif olarak ısıl bozunma sürecinin anlaşılmasını sağlar.



Şekil 4.2. TGA ve DTG eğrileri

Şekil 4.2’de de görüldüğü gibi termogramlar hem maddenin ısıl davranışının anlaşılması hem de hammaddenin kısa analizini ortaya koyar. ASTM şartlarında uzun sürelerde kül fırınlarında gerçekleştirilen kül, uçucu madde, nem, sabit karbon oranları termal analiz çalışmaları sonucu elde edilen termogramlar yardımı ile kısa sürelerde elde edilip yorumlanabilir. Mikrogram ölçüde madde kullanılabildiği çalışmalarda kısa analiz yapma olanağı da sağlaması termogravimetrik çalışmaların diğer avantajıdır.

#### 4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Varol, 2007)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Taramalı Elektron Mikroskobu; optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan

elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 4-10 Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla aynı anda tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca örnek atomları ile elektron demeti arasında elastik olmayan girişimler sonucu örnek karakteristik X-ışınları ve sürekli ışınlar da meydana gelmektedir.

Karakteristik ışınlar, dalga boyu veya enerji dağılımlı X-ışını analitik sistemlerde değerlendirildiğinde, örneğin kimyasal bileşimi hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem Elektron Analizi (EDX) olarak bilinir. Örnek üzerine odaklanan elektron demeti, örnek atomları ile ayrıca elastik girişimlerde de bulunabilir. Bu girişimlerde demet elektronları, örnek atomlarının çekirdeğinin çekim kuvveti ile saptırılarak örnek yüzeyinden geri saçılmaktadır. Bu elektronlar geri saçılmış (back scattered) elektronlar olarak tanımlanır, dedektörde toplanarak görüntü oluşumunda kullanılır. Geri saçılmış elektron miktarı, örneğin atom numarasıyla orantılıdır [URL- 2].

## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada, biyokütle kaynağı olarak mobilya fabrikası atık tozu seçildi ve pirolizi gerçekleştirildi. Piroliz işlemi farklı işlem parametrelerinin etkisini ortaya koyacak şekilde yapıldı. İncelenen işlem parametreleri sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu, peletleme basıncı, katalizör, azot akış hızı, piroliz süresi, olarak belirlendi. Piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürünün karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Birinci aşamada, mobilya fabrikası atık tozunda bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif (özütlenebilen) madde oranlarını belirlemek için analizler yapılarak hammaddenin özellikleri tespit edildi. Ayrıca hammaddenin elementsel analizi, FTIR, TA yapıldı ve ısıl değeri belirlendi. Daha sonra belirlenen şartlarda piroliz işlemleri yapıldı ve ürün karakterizasyonu gerçekleştirildi. Ürün karakterizasyonu amacıyla belirlenen katı numunelerin FTIR, elementsel, kısa (proximate), sem analizleri gerçekleştirildi.

### 5.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Yapılan çalışmada Elazığ il sınırları içinde üretim yapan bir mobilya fabrikasının, toz tutucularından temin edilen atık toz ana biyokütle kaynağı olarak kullanıldı.



Şekil 5.1. Çalışmada kullanılan mobilya fabrikası atık tozu

#### 5.1.1 Elek analizi ve yığın yoğunluğu

Mobilya fabrikası atık tozu (MAT), deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce elek analizine tabi tutuldu. Atık tozun partikül boyut dağılımı belirlendi.

MAT yığın yoğunluğunun belirlenmesi için örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen dikdörtgenler prizması şeklindeki ilk ağırlığı bilinen kaba sıkıştırılmadan konuldu ve kap tartılarak yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{(g_2 - g_1)}{v} \quad (5.1)$$

Bu formülde;

$g_1$ = boş kap ağırlığı

$g_2$ =örnek ve kap toplam ağırlığı

$v$ = kap hacmi

### 5.1.2. Kısa (Proximate) analizi

Mobilya fabrikası atık tozunun elek analizleri sonucu elde edilen 75 µm (100 mesh elek altı) parçacık boyutundaki numuneleri analizde kullanıldı. Yapılan tüm analizle, 3 paralel çalışma olacak şekilde gerçekleştirilmiş ve paralel çalışmaların sonuçları dikkate alınarak ortalama sonuç değeri elde edildi ve değerlendirildi.

#### 5.1.2.1 Nem tayini

DeneySEL çalışmalarda kullanılan MAT örneğinin öncelikle nem tayini yapıldı. Bu tayin 105°C’de Mettler LJ16 nem tayin cihazında, 105 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle bekletilerek gerçekleştirildi.

#### 5.1.2.2 Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, uçucu madde tayini için hazırlanan MAT’dan 0.01 mg duyarlıkta yaklaşık 1 g tartıldı. Krozenin kapağı örtülerek 900±50°C’deki kül fırına konuldu. Kroze fırında tam olarak 7 dak bekletildikten sonra, fırından çıkarıldı ve desikatörde soğutuldu. Ağırlık kaybından uçucu madde miktarı tespit edildi. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde(\%)} = \left( \frac{g_1 - g_2}{g_1} \right) \times 100 - M \quad (5.2)$$

Burada;

$g_1$ = Kullanılan örneğin ağırlığı, g

$g_2$ = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g

M= Kullanılan örneğin nem yüzdesi

### 5.1.2.3. Kül miktarı tayini

Uçucu madde analizi sonrasında geriye kalan karbon içeriği yüksek atığı içeren kroze ağızı açık olarak 600°C'ye ısıtılan fırında yakılarak sabit tartıma getirildi. Kroze ağırlığından yararlanılarak kalan külün miktarı tespit edildi (ASTM D 1102-84).

$$Kül(\%) = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (5.3)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$ = Kül ağırlığı, (g)

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

### 5.1.2.4. Sabit karbon tayini

Sabit karbon miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde miktarı} + \% \text{ Nem miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (5.4)$$

## 5.1.3 Hammaddenin bileşen analizi

Mobilya fabrikası atık tozunun kimyasal analizi (Ekstraktif maddeler, hemiselüloz, lignin ve selüloz) Li ve diğ., (2004)'nin çalışmasında yer alan analitik metodlar kullanılarak gerçekleştirildi.

### 5.1.3.1 Özütlenebilir madde miktarı

12.00 g biyokütle atığı geri soğutucu altında aseton ile birlikte 3 saat süre ile karıştırıldı. Kalıntı bir süre oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 105-110 °C'de tutulan etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutuldu, son tartımı alınarak özütlenen madde miktarı hesaplandı.

Özütlenebilir madde miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$\% W_1 = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (5.5)$$

Burada;

$W_1$  = Özütlenebilir madde yüzdesi

$G_0$  = Başlangıç alınan numune (g)

$G_1$  = Özütleme işleminden sonra kalan kalıntı (g)

### 5.1.3.2 Hemiselüloz miktarı

Özütleme sonucunda kalan kalıntı balona konuldu ve üstüne 150 ml NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 3.5 saat karıştırıldı. Atık süzülükten sonra su ile yıkanarak nötrleştirildi. Daha sonra sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutuldu. Oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutuldu ve tartıldı. Hemiselüloz miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$\% W_2 = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (5.6)$$

Burada;

$W_2$  = Hemiselüloz yüzdesi

$G_0$  = Başlangıçta alınan numune (g)

$G_1$  = Özütleme işleminden sonra kalan kalıntı (g)

$G_2$  = Sabit tartımdan sonra kalan kalıntı (g)

### 5.1.3.3 Lignin miktarı

Özütlenebilir madde miktarı tayini sonucunda kalan kalıntıdan 1.00 g alınarak ve sabit tartıma kadar Mettler LJ16 nem tayin cihazında kurutuldu. Nemsiz madde miktarı belirlendi. Örnek 100 ml'lik balon içine konuldu, üzerine daha sonra yavaşça %72'lik 30 ml  $H_2SO_4$  çözeltisi eklendi ve bu karışım 8-15 °C sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra 300 ml saf su ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Karışım soğuduktan sonra pH metre ile kontrol edilerek, sülfat iyonu kalmayana kadar saf su ile yıkandı. Son adım olarak, kalıntı etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup ve tartıldı. Lignin miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$\% W_3 = \frac{(G_4 - (1 - W_1))}{G_3} \times 100 \quad (5.7)$$

Burada;

$W_3$  = Lignin yüzdesi

$W_1$  = Özütlenebilen madde yüzdesi

$G_3$  = Özütleme işlemi sonucunda kalan kalıntı(1.00) (g)

$G_4$  = Lignin analizi sonucu sabit tartımdan sonra kalan kalıntı (g)

#### 5.1.3.4 Selüloz miktarı

Selüloz miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$\% W_4 = 100 - (Ad + W_1 + W_2 + W_3) \quad (5.8)$$

Burada;

$W_4$  = % Selüloz miktarı

$W_1$  = % Ekstrakte edilen madde

$W_2$  = % Hemiselüloz

$W_3$  = % Lignin

$Ad$  = % Kül

#### 5.1.4. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) spektrumu

Hammaddenin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla uygulanan FTIR spektrumu, ATI Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometresi kullanılarak yapıldı.

Hammaddenin analizleri için önce MAT ile KBr karışımlarından peletler hazırlandı. Bunun için 105 °C'de kurutulmuş spektroskopik saflıktaki KBr'den (Merck, 1.04907.0100) yaklaşık 1.0 g tartıldı. Bunun üzerine, katı örneklerinden yaklaşık 10 mg tartılarak ilave edildi. Daha sonra karışım bir agat havanda homojen oluncaya kadar iyice öğütülerek karıştırıldı ve etüvde 2 saat süreyle kurutuldu. Bu karışımdan 0.3 g örnek alınarak, vakum pompasına bağlanabilen pelet hazırlama aparatı kullanarak peletler hazırlandı. Disklerin hazırlanması için 1 dak süreyle  $5 \times 10^3 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  lik basınç uygulandı. Daha sonra FTIR cihazına bağlı bir bilgisayar ve 1020 Enhanced FIRST Ver. 1.06 yazılımı kullanılarak IR diyagramları alındı.

Bunun için ilk önce havadaki bileşenlerden gelebilecek girişimleri önlemek için background taramalar yapıldı. Daha sonra aynı şartlarda örneği içeren KBr'li pelet yerleştirilerek tarama yapıldı. Bütün ölçümler, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığı için ve 16 tarama yapılarak gerçekleştirildi.

#### **5.1.5. Isıl değerlerin belirlenmesi**

Hammaddenin, mobilya fabrikası atık tozunun ve katı ürünün ısıl değerleri, Elazığ Valiliği Çevre Ölçüm ve Analiz Laboratuvarında, Leco Ac-350 marka kalorimetre ile ASTM D 240 standardına göre yapıldı.

#### **5.1.6. Termal analiz**

Mobilya fabrikası atık tozunun ısıl davranışını belirlemek için Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Shimadzu TA 60-WS marka analiz cihazında termal analizi gerçekleştirildi. İnert gaz olarak azot gazının kullanıldığı çalışmada, analiz 25-900  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında izotermal olmayan şartlarda yapıldı.

#### **5.1.7. Elementsel analiz**

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla elementsel analizi, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde Leco CHNS-932 marka elementsel analiz cihazında yaptırıldı.

### **5.2. Deney Sistemi**

#### **5.2.1. Deney düzeneğinin tasarlanması, yapılması ve kurulması**

Şekil 5.2'de şematik olarak gösterilen sistem, daha önce Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN tarafından yaptırılmış dikey sabit yatak yakma sistemi örnek alınarak tasarlandı, laboratuvar şartlarında yapıldı, kuruldu ve tez kapsamında gerçekleştirilen piroliz deneylerinde kullanıldı.

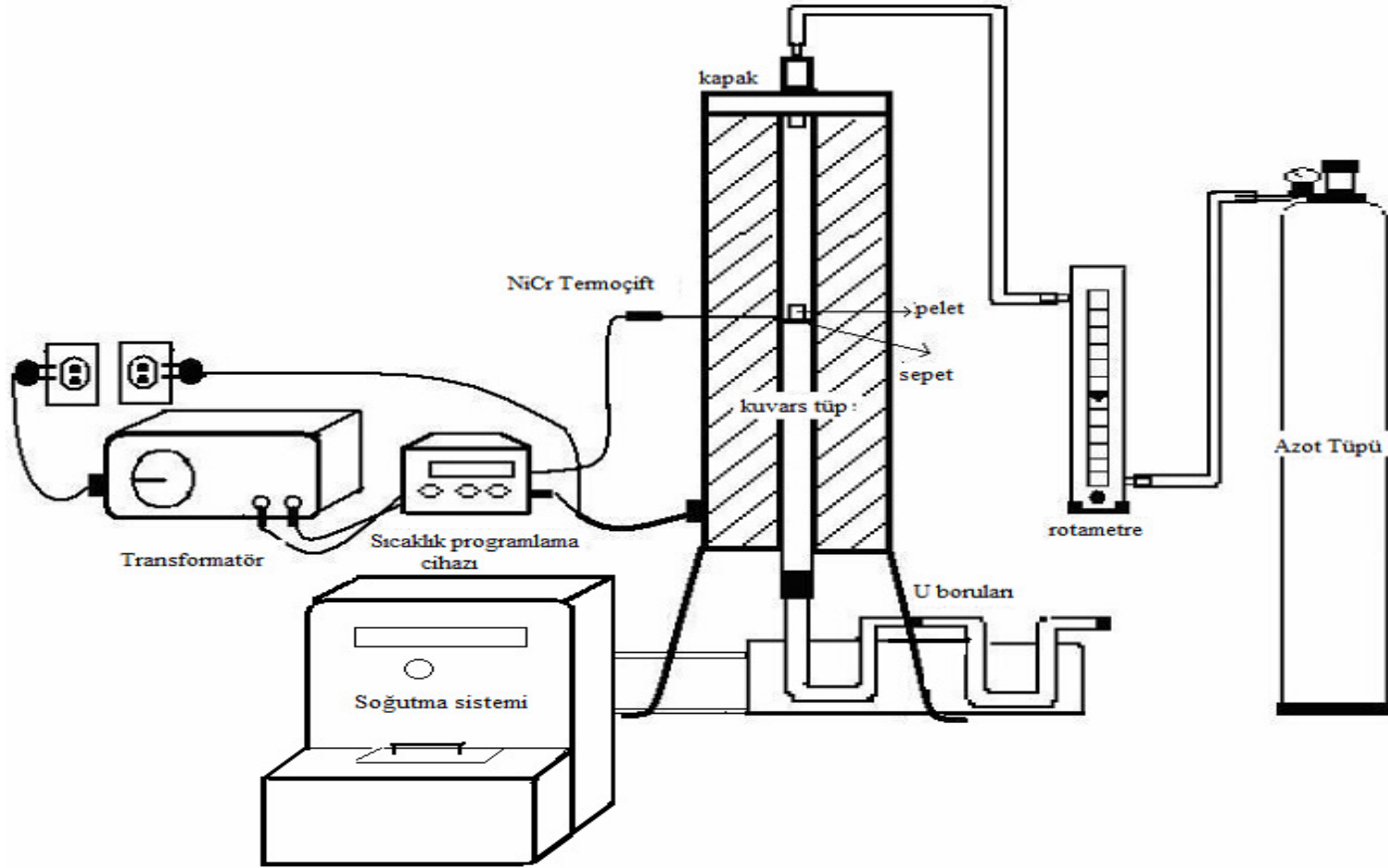
**Fırın:** İçinden direnç tellerinin geçirildiği tel yuvaları bulunan tek parça silindirik kesitli refrakter tuğla, şamot tozunun uygun oranda su ile karıştırılıp yoğrulması ile hazırlanan çamurun tasarlanan boyutlarda (5 cm iç çap, 8 cm dış çap, 15 cm yükseklik) şekil verildikten sonra, öncelikle atmosfer şartlarında kurutulup daha sonra kül fırınında kademeli olarak pişirilmesi ile elde edildi. Pişirme sonrası elde edilen fırın tuğlası ve fırın alt ve üst kapakları zımparalanarak kapaklar ile fırın üst ve alt yüzlerinin tam olarak teması sağlandı. Tel yuvalarından direnç telleri geçirilip, sistem transformatöre bağlanacak şekilde elektrik sistemi yapıldı.

**Fırının ısıtma ve sıcaklık kontrol sistemi:** Fırının piroliz şartlarına göre farklı ısıtma hızları ile farklı sıcaklıklara ısıtılması transformatör (gerim değiştirici) ve Odgen ETR-9090 sıcaklık kontrol cihazı ile yapıldı. Piroliz ortam sıcaklığını ölçmek için, kuvars borunun dış yüzeyi ile temasta bulunacak, fırının orta bölümüne yerleştirilen (NiCr) termoçift sıcaklık programlama cihazı ile koordineli çalışacak şekilde sisteme bağlandı.

**Kuvars Boru:** Fırının içerisine pirolizin gerçekleştirileceği 2.3 cm çap ve 25 cm uzunluğunda kuvars boru eş merkezli olarak yerleştirildi. Kuvars boru içerisine termoçift ile aynı seviyede olacak şekilde paslanmaz çelikten sepet bulunmaktadır.

**İnert atmosfer besleme sistemi:** Piroliz işlemi sırasında inert atmosfer sisteme bağlanan azot tüpü, rotametre ve bağlantıda kullanılan silikon hortumlarla sağlandı.

**Sıvı ürün soğutma ve toplama sistemi:** Piroliz sırasında oluşan sıvı ürünün toplanması için antifriz su karışımı bulunan (5×16×25) boyutlarında tasarlanan havuza yerleştirilen iki adet U şeklinde cam boru kullanıldı. Antifriz su karışımının sıcaklığını 0 °C'ye ayarlamak ve o sıcaklıkta sabit tutmak amacıyla Grant LTD 6G marka soğutucudan yararlanıldı.



Şekil 5.2. Piroliz deney düzeneği

## 5.2.2. Piroliz deneyleri

### 5.2.2.1. Peletlerin hazırlanması

Çalışma süresince MAT örneği ağzı kapaklı polietilen kapta muhafaza edildi. Pelet hazırlamada kullanılan hammadde miktarının etkisinin incelendiği çalışmalar hariç orijinal numunelerden  $1\pm 0.05$  gram tartılarak hidrolik press yardımıyla  $5 \text{ kg/cm}^2$  'lik basınç uygulanarak yaklaşık 13 mm çap, 7 mm yükseklikte silindirik peletler hazırlandı. Hazırlanan peletler piroliz işlemi uygulanana kadar desikatörde muhafaza edildi.

### 5.2.2.2. Piroliz deneylerinde kullanılan katalizörler

Piroliz ürün dağılımına katalizörün etkisinin incelenmesi amacıyla NaOH, KOH, MgO ve zeolit kullanıldı. Bu amaçla katalizörler hammaddeye % 10 oranında karıştırıldı ve karışımlar peletlendi. Bu amaçla MgO ve zeolit fiziksel harmanlama, NaOH ve KOH ise katalizör/hammadde oranı 0.9 olacak şekilde hesaplanan miktarlarının saf suda çözülmesi ve çözeltinin hammadde ile tam olarak karıştırılması şeklinde hazırlandı. Nem içeriği yüksek numune karışımı etüvde  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu. Her iki yöntemle de elde edilen katalizör ve hammadde karışımlarından (% 10 oranında katalizör içeren) hidrolik press vasıtası ile  $1\pm 0.05$  g'lık peletler hazırlandı ve desikatörde muhafaza edildi.

Gerçekleştirilen deneyler ve deney koşulları Tablo 5.2 'de verilmiştir.

### 5.2.2.3. Piroliz deneylerinin yapılışı

Piroliz işlemine başlamadan önce sıvı ürünün toplandığı sistem parçalarının (birinci ve ikinci u boruları ile kuvars boru) ilk ağırlıkları hassas terazi ile belirlenip, kaydedildi. Sistem parçaları Şekil 5.2'de şematize edilen şekilde kuruldu.

**Flash piroliz deneyleri** (izotermal şartlarda gerçekleştirilen) için sistem belirlenen sıcaklığına ulaştıktan sonra, piroliz düzeneğinin kapağı açılıp pelet atıldıktan sonra hızlıca kapatıldı. Piroliz deneyi belirlenen alıkonma süresi boyunca gerçekleştirildikten sonra ısıtıcı kapatılıp, sistemin soğuması sağlandı.

**Tablo 5.1.** Mobilya fabrikası atık tozunun piroliz koşulları

Numune ve deney no	Sıcaklık (°C)	Isıtma hızı (°C/dak)	Pelet basıncı ( $\times 10^3$ kg/cm <sup>2</sup> )	Azot akış hızı (ml/dak)	Alkonma süresi (dak)	Madde miktarı (g)	Katalizör (% ağırlıkça)
MAT-1	400	flash	5	10	15	1	-
MAT-2	500	flash	5	10	15	1	-
MAT-3	600	flash	5	10	15	1	-
MAT-4	700	flash	5	10	15	1	-
MAT-5	400	2	5	10	15	1	-
MAT-6	400	5	5	10	15	1	-
MAT-7	400	10	5	10	15	1	-
MAT-8	400	20	5	10	15	1	-
MAT-9	400	40	5	10	15	1	-
MAT-10	400	80	5	10	15	1	-
MAT-11	500	2	5	10	15	1	-
MAT-12	500	5	5	10	15	1	-
MAT-13	500	10	5	10	15	1	-
MAT-14	500	20	5	10	15	1	-
MAT-15	500	40	5	10	15	1	-
MAT-16	500	80	5	10	15	1	-
MAT-17	600	2	5	10	15	1	-
MAT-18	600	5	5	10	15	1	-
MAT-19	600	10	5	10	15	1	-
MAT-20	600	20	5	10	15	1	-
MAT-21	600	40	5	10	15	1	-
MAT-22	600	80	5	10	15	1	-
MAT-23	700	2	5	10	15	1	-
MAT-24	700	5	5	10	15	1	-
MAT-25	700	10	5	10	15	1	-
MAT-26	700	20	5	10	15	1	-
MAT-27	700	40	5	10	15	1	-
MAT-28	700	80	5	10	15	1	-
MAT-29	500	flash	1	10	15	1	-
MAT-30	500	flash	5	10	15	1	-
MAT-31	500	flash	10	10	15	1	-
MAT-32	500	flash	5	10	5	1	-
MAT-33	500	flash	5	10	10	1	-
MAT-34	500	flash	5	10	15	1	-
MAT-35	500	flash	5	10	30	1	-
MAT-36	500	20	5	0	15	1	-
MAT-37	500	20	5	10	15	1	-
MAT-38	500	20	5	50	15	1	-
MAT-39	500	20	5	100	15	1	-
MAT-40	500	20	5	10	15	0.25	-
MAT-41	500	20	5	10	15	0.5	-
MAT-42	500	20	5	10	15	1	-
MAT-43	500	20	5	10	15	1.5	-
MAT-44	500	20	5	10	15	1 (toz part.)	-
MAT-45	500	flash	5	10	15	1	NaOH (%10)
MAT-46	500	flash	5	10	15	1	KOH (%10)
MAT-47	500	flash	5	10	15	1	MgO (%10)
MAT-48	500	flash	5	10	15	1	Zeolit (%10)
MAT-49	500	flash	5	10	15	1	Zeolit (%15)
MAT-50	500	flash	5	10	15	1	Zeolit (%20)

**Yavaş ve hızlı piroliz deneylerinde** (izotermal olmayan şartlarda gerçekleştirilen) ise belirlenen ısıtma hızı ile sepet üzerine deneyin başlangıcında atılan peletin hem istenilen piroliz sıcaklığına ısıtılması hem de o sıcaklıkta alıkonma süresince kalması sağlandı. Belirlenen alıkonma süresi sonunda ısıtıcı kapatılıp sistemin soğuması sağlandı.

Tüm deneyler için 30 dakika olarak belirlediğimiz soğutma süresi sonunda sistem parçaları söküldü ve öncelikle kuvars boru içindeki sepet üzerinde bulunan katı ürün, sonrasında sıvı ürünün biriktiği u boruları ve kuvars boru tartıldı. Katı ürünler karakterizasyon işlemi için petri kaplarında muhafaza edildi. Sıvı ürünler ise u boruları ve kuvars borunun aseton ile muamelesi sonucu sıvı toplama kabına alındı.

### 5.2.3. Piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimlerinin hesaplanması

Katı ürün verimi numune peletin piroliz sonrası ağırlığının ilk ağırlığına oranlanması ile belirlendi. Piroliz sıvı ürün verimi ise kuvars boru ve u borularının piroliz öncesi ve sonrası ağırlık değişiminin pirolizi yapılan numune peletinin ilk ağırlığına oranlanması ile belirlendi. Piroliz gaz ürün verimi katı ve sıvı ürün verimleri toplamını yüzden çıkarılması ile hesaplandı.

Katı ürün verimi:

$$\%katı = \frac{m_s}{m_i} \times 100 \text{ ( elde edilen katıdaki nem içeriği ihmal edilerek belirlenmiştir)} \quad (5.9)$$

Sıvı ürün verimi:

$$\%sıvı = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (5.10)$$

Gaz ürün verimi:

$$\%gaz = 100 - \% sıvı - \% katı \quad (5.11)$$

Piroliz dönüşümü:

$$\% \text{ piroliz dönüşümü} = 100 - \%katı \quad (5.12)$$

$m_s$ : Piroliz sonrası kalan katı bakiye

$m_i$ : Numune peletinin ilk ağırlığı

$m_f$ : kuvars boruda ve u borularında sıvı ürün birikmesi sonucu oluşan ağırlık artışları toplamı

### 5.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu Amacıyla Yapılan Analizler

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünler içinde seçilen numunelere elementsel analiz işlemi yaptırıldı. Elementsel analizi yaptırılan örnekler, piroliz ısıtma hızının, sıcaklığının, katalizörün katı ürün bileşimine etkisini ortaya koyacak şekilde seçildi. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 400, 500, 600, 700 °C de gerçekleştirilen flash pirolizler sonucu elde edilen katı ürünler ile ısıtma hızının etkisinin gözlemlemek için 500 °C de 2, 5, 10, 20, 40, 80 °C/dak. ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucu elde edilen katı ürünlerin, elementsel analizi yaptırıldı.

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin nem tayinleri, kül tayinleri, uçucu madde miktarı tayini yapıldı.

Yapılan piroliz deneylerinde elde edilen katı ürünlerin yapısında meydana gelen değişimleri belirlemek amacıyla FTIR analizi yapıldı.

Katı ürünün yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla bazı katı ürünlerin SEM analizleri yaptırıldı. Bu amaçla piroliz sıcaklığının etkisini ortaya koymak amacıyla, izotermal şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen katı ürünler, ısıtma hızının etkisini ortaya koymak amacıyla 500 °C de farklı ısıtma hızları ile çalışılarak elde edilen katı ürünler, katalizörün etkisini ortaya koymak amacıyla NaOH, KOH, zeolit katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen piroliz deneylerinin sonucu elde edilen katı ürünleri seçildi. SEM görüntüleri, Fırat Üniversitesi Elektron Mikroskopi Laboratuvarında, JEOL JSM 7001F marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazında alındı.

Peletlerin (katı ürün karakterizasyonu amacı ile analizlenen örneklerin) piroliz öncesi ve piroliz sonrası kumpas vasıtası ile çap ve yükseklikleri ölçüldü. Peletin ilk ve son boyutları aşağıdaki formülasyonda yerine yazılarak pelet çap ve yüksekliğinde meydana gelen şişme ve büzölmeler belirlendi.

Pelet çapındaki değişim = (peletin ilk çapı - peletin son çapı)/ peletin ilk çapı

Pelet yüksekliğindeki değişim=(peletin ilk yük. - peletin son yük.)/ peletin ilk yük.

Elde edilen değer pozitif ise büzölme, negatif ise şişme olarak yorumlanmış ve boyut değişim yüzdesi elde edilen değerlerin mutlak değerinin yüzle çarpılması ile belirlendi.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçların değerlendirildiği bu bölümde; mobilya fabrikası atık tozunun özellikleri, ısı değeri, elementsel analizi, FTIR spektrumu, TA eğrisi, verilerek hammadde karakterize edilmeye çalışıldı. Daha sonra piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar grafikler şeklinde verildi, piroliz ürün verimi üzerine sıcaklık, ısıtma hızı, alıkonma süresi, pelet basıncı, inert akışkanın (azot) akış hızı, katalizör, partikül boyutunun etkisi tartışıldı.

Piroliz sonucu elde edilen katı ürünün karakterizasyonunda katı ürünün yakıt olarak değerlendirilebilirliğinin ortaya koyulması amacıyla yakıt analizleri (proximate, ultimate analizleri ile ısı değeri analizi) yapıldı, yapısında meydana gelen değişimler ise FTIR spektrumu ve gözenek yapısında meydana gelen değişim SEM görüntüleri ile ortaya konulmaya çalışıldı.

### 6.1. Mobilya Fabrikası Atık Tozunun Özellikleri

Mobilya fabrikası atık tozunun elementsel C, H, O, S, N içeriği Tablo 6.1’de, uçucu madde, nem, kül, sabit karbon içeriğini ifade eden proximate (kısa) analiz sonuçları Tablo 6.2’de verilmektedir. Analitiksel metodlarla belirlenen, mobilya fabrikası atık tozunun hemiselüloz, selüloz, lignin, ekstraktif madde içeriğini ifade eden kimyasal (bileşen) analizi sonuçları Tablo 6.3’de, elek analizi ve yığın yoğunluğu Tablo 6.4’de görülmektedir.

Tablo 6.1 ve Tablo 6.2’de verilen değerler biyokütleyle uygulanacak termal dönüşüm prosesinin belirlenmesindeki etkin parametrelerdir. Bu değerler incelendiğinde kül içeriği % 1.01, nem içeriği % 4.10, uçucu madde içeriği % 75.68 olarak görülür. Bu değerler literatürde piroliz sürecinin uygulanabilmesi için hammaddenin kısa analiz sonuçlarını dikkate alarak ifade edilen, uygunluk aralığı içerisinde kalmaktadır ( nem < % 10, kül < % 5 uçucu madde > % 65 )

**Tablo 6.1.** Mobilya fabrikası atık tozunun elementsel analizi (%kkt)

C	H	N	S	O*
50.02	6.62	1.96	-	47.66

\*: Farktan bulundu

**Tablo 6.2.** Mobilya fabrikası atık tozunun kısa analizi (% ağırlıkça)

% Uçucu Madde	% Kül	% Nem	% Sabit C	Isıl Değer (cal/g)*
75.68	1.01	4.10	19.21	5413.9

\*: Nemsiz ve külsüz temel üzerinden verilmiştir.

**Tablo 6.3.** Mobilya fabrikası atık tozunun kimyasal analizi (% ağırlıkça)

% Özütlenebilen madde	% Hemiselüloz	% Selüloz*	% Lignin
9.8	11.1	56.1	23.0

\*: Farktan bulundu.

**Tablo 6.4.** Mobilya fabrikası atık tozunun elek analizi ve yığın yoğunluğu

Yığın Yoğunluğu (g/cm <sup>3</sup> )	
4 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	0.372
8 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	-
16 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	0.198
30 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	1.530
50 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	20.858
100 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	40.116
200 mesh elek üstü miktar (% ağırlıkça)	15.964
	21.334

Mobilya fabrikası atık tozunun kimyasal analizi selülozik yapının ağırlıklı olduğu göstermektedir. Bu sonuç çam, kavak, kayın, meşe odunlarının farklı oranlarda karışımını içerdiği bilinen mobilya fabrikası atık tozunun yapısında bulunan sert, yarı sert, yumuşak odun örnekleri ile mobilya üretiminde kullanılan yapıştırıcı vb. diğer katkıların sonucu olarak ortaya çıktığı düşünülmektedir.

Çalışmanın ön hazırlık sürecinde Elazığ sanayi doğrama atölyelerinden elde edilen çam, kavak, meşe ile Malatya sanayi doğrama atölyelerinden elde edilen kayın odunları çalışmanın hammaddesine ışık tutması açısından analiz edildi. Tablo 6.5-6.6 farklı odun türlerine ait deneysel veriler yer almaktadır. Bu tablolardaki değerler literatürde (Sinha, 2000) mevcut lignoselülozik yapıya sahip olduğu bilinen ağaç türlerinin, proximate ve kimyasal analiz verileri karşılaştırıldığında, mobilya fabrikası atık tozu için elde edilen değerlerle yakın olduğu tespit edildi.

**Tablo 6.5.** MAT ve odun örneklerinin proximate analiz verilerinin karşılaştırılması (% ağırlıkça)

	Kavak	Çam	Meşe	Kayın	MAT
% Uçucu Madde	77.96	77.65	64.41	81.00	75.68
% Kül	2.05	2.95	5.78	1.03	1.01
% Nem	6.10	7.50	13.00	4.17	4.10
% Sabit C	13.89	11.89	16.80	13.78	19.21
Isıl Değer (cal/g)*	4516.06	6045.68	4505.57	4956.45	5413.9

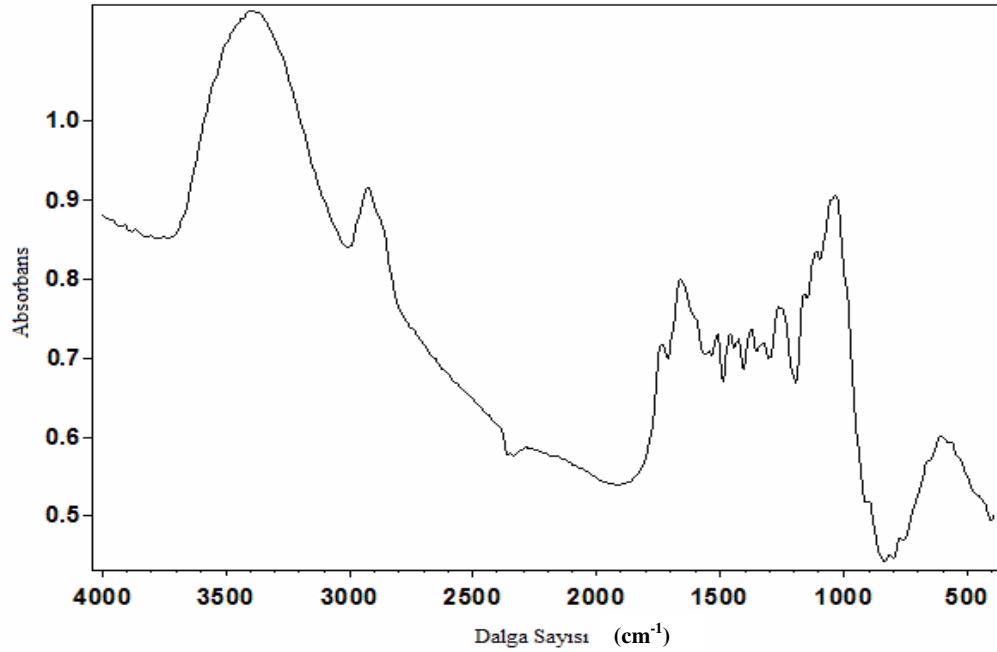
\* Nemsiz külsüz temel üzerinden belirlenmiş

**Tablo 6.6.** MAT ve farklı odun örneklerinin kimyasal bileşim verilerinin karşılaştırılması (% ağırlıkça)

Numune	% Özütleme madde	% Hemiselüloz*	% Lignin*	% Selüloz**
Kavak	8.8	17.80	23.40	50.30
Çam	12.9	7.00	30.30	49.80
Meşe	10.3	17.80	23.50	48.40
Kayın	8.3	26.70	23.10	41.90
MAT	9.8	11.1	23.0	56.10

\* Aseton özütlemesi yapılmış numuneye uygulanmış.

\*\* Farktan hesaplanmış

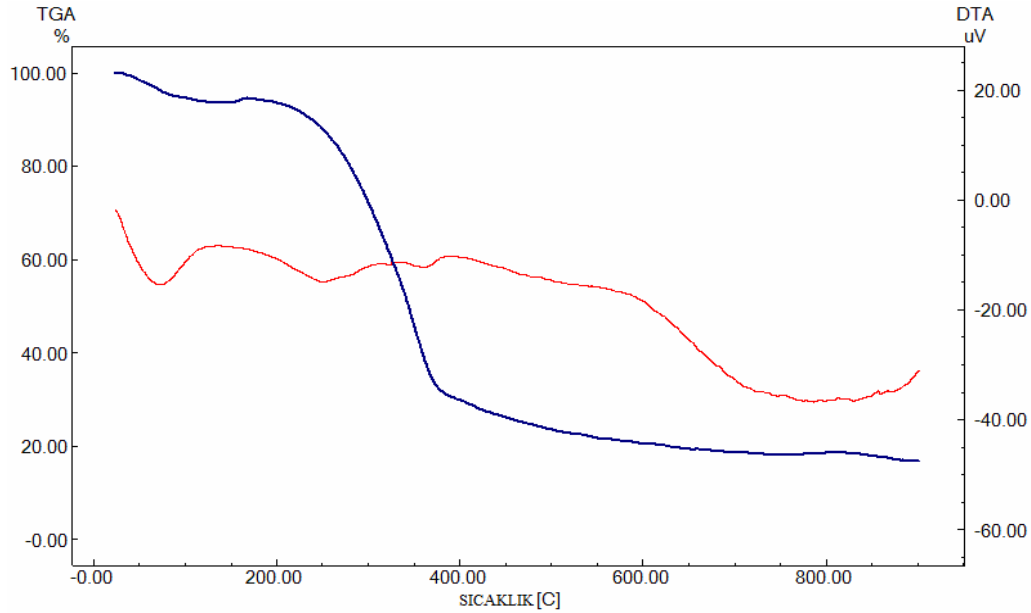


**Şekil 6.1.** Mobilya fabrikası atık tozunun FTIR spektrumu

Şekil 6.1’de verilen mobilya fabrikası atık tozunun FTIR spektrumu incelendiğinde, lignoselülozik yapıya sahip biyokütle kaynakları ile yapılan çalışmalarla elde edilen piklerle benzer pikler elde edildiği belirlenmiştir. Buna göre genel olarak aşağıda belirtilen

pikler görülmüştür.  $3385\text{ cm}^{-1}$  deki pik fenollerin  $-\text{OH}$  gruplarını ve alkollerin varlığını göstermektedir.  $2927\text{ cm}^{-1}$  deki pik alifatik  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik  $\text{CH}$  gerilmesini,  $1742\text{ cm}^{-1}$   $\text{C}=\text{O}$  gerilmesi laktonların titreşimini işaret etmektedir.  $1618\text{ cm}^{-1}$  aromatik  $\text{C}=\text{C}$  bağının gerilme titreşimini (fenil gibi) göstermektedir.  $1460\text{ cm}^{-1}$  aromatik ( $-\text{CH}_3$ ) grubu  $\text{C}-\text{H}$  deformasyon titreşimini göstermektedir. Bu spektrum mobilya fabrikası atık tozunda genel olarak fenoller, laktonlar ve eter gruplarının bulunduğunu ifade etmektedir.

Şekil 6.2’de verilen MAT’nın termogramı incelendiğinde, eğimleri farklı üç ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir. Bunlardan birincisi numunedeki nemin ayrıldığı bölgedir. Biyokütle cinsi, boyutu ve piroliz parametrelerine bağlı olarak değiştiği bilinen nemin uzaklaşmaya başladığı ve tamamlandığı sıcaklık aralığı mobilya fabrikası atık tozu için  $50-105\text{ }^\circ\text{C}$  olarak belirlendi.



**Şekil 6.2.** Mobilya fabrikası atık tozunun  $10\text{ ml/dak}$  azot akış hızında  $10\text{ }^\circ\text{C/dak}$  ısıtma hızı ve  $25-900\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında gerçekleştirilen termal analizi sonucu elde edilen termogram.

Birinci ağırlık kaybı bölgesinden sonra hiç yada çok az ağırlık kaybının olduğu yataya yakın düzlüğün ardından esas olarak selüloz ve hemiselülozun bozunmasını temsil eden hızlı bir ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir. Bu bölgenin başlama ve bitiş sıcaklıkları yaklaşık olarak sırasıyla  $250-370\text{ }^\circ\text{C}$  olarak tespit edildi. Termogramda hızlı ağırlık kaybı

bölgesin ardından ağırlık kaybının daha yavaş olduğu ve ligninin bozunmasını temsil eden üçüncü ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir. Mobilya fabrikası atık tozu için üçüncü ağırlık kaybı bölgesi 370-750 °C aralığında gerçekleştiği belirlendi.

## 6.2. Piroliz Deney Sonuçları

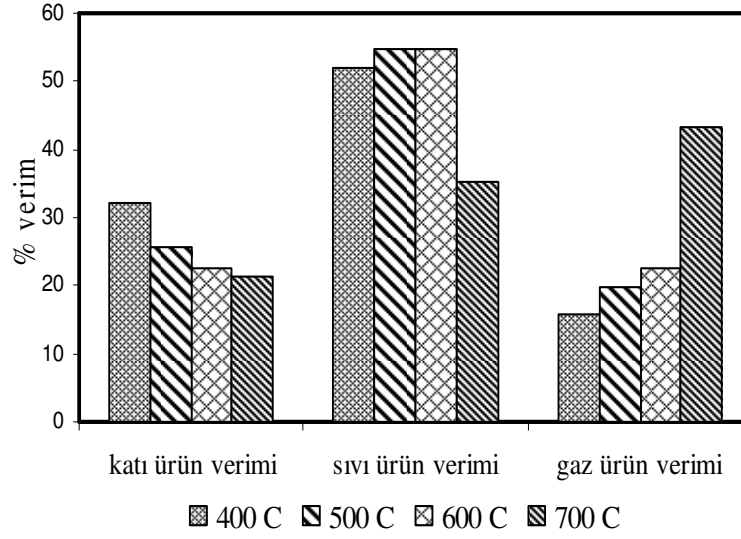
Bu bölümde öncelikle mobilya fabrikası atık tozunun pirolizine işlem parametrelerinin etkisi verilmektedir. Elde edilen sonuçlar en az üç paralel çalışmanın sonucu olup hata oranı % 1 civarındadır.

### 6.2.1. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimi üzerine etkisi

Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizine sıcaklığın etkisini belirlemek için, 10 ml/dak azot akış hızı, 15 dak alıkonma süresi, sabit pelet boyutu ve 400, 500, 600, 700 °C sıcaklıklarında ve izotermal şartlarında piroliz deneyleri yapılmıştır. Bu pirolizler sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzde verimlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.3’de verilmiştir.

Piroliz sıcaklığının artması ile katı ürün verimi azalırken sıvı ve gaz ürün verimi artmıştır. 400 °C’de ağırlıkça % 32.29 olarak elde edilen katı ürün veriminin, 500 °C’de % 25.65’e, 600 °C’de % 22.65’e ve 700 °C’de % 21.38’e düştüğü gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla piroliz katı ürün verimindeki azalma devam etmiştir ancak düşük sıcaklıklara oranla yüksek sıcaklıklarda daha yavaş bir azalma hızı gözlenmiştir. Sıvı verimi ise 400 °C’den 500 °C’ye kadar önce artmış, 500-600 °C aralığında neredeyse sabit kalmış daha sonra sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi ise 600 °C’de %54.73 olarak elde edilmiştir.

Sıvı ürün veriminin neredeyse sabit kalması ve iki sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verimleri arasındaki farkın hata sınırları içerisinde kalması nedeniyle 500 °C piroliz sıcaklığı, sıvı ürün verimi için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla gaz ürün verimi sürekli olarak arttığı görülmektedir. Sıcaklığın 400 °C’den 700 °C’ye artmasıyla gaz ürün verimi % 15.66’dan % 43.43’e artmıştır. En yüksek gaz ürün verimi % 43.43 olarak 700 °C’de elde edilmiştir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu 600 °C’de gaz ürün verimi % 22.63 olarak elde edilmiştir.



**Şekil 6.3.** Piroliz ürün verimlerinin sıcaklıkla ile değişimi

En yüksek sıvı veriminin elde edildiği bu sıcaklıktan sonra sıvı ürün veriminin azalmasına paralel olarak gaz ürün verimi artmıştır. Bu sonuç yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği bilinen ikincil ve üçüncül parçalanma reaksiyonlarının sonucudur. (Williams ve Nugranad 2000; Tiftik, 2006). Piroliz sıcaklığının artmasıyla gaz ürün veriminin artmasına paralel olarak, toplam dönüşümde artmaktadır. Toplam dönüşüm 400 °C’de % 67.71 iken, 700 °C’de % 78.62 değerine ulaşmıştır.

Piroliz ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi, literatüre uygunluk göstermektedir (Pütün ve diğ., 2005; Enciar ve diğ., 1998; Wang ve diğ., 2007; Demirbaş, 2004; Ateş, 2001; Koçkar ve diğ., 2000). Yüksek sıcaklıkta peletle çevre arasındaki sıcaklık farkının daha yüksek olması, pelete ısı transfer hızını arttırdığı ve merkezle yüzey arasındaki sıcaklık farkının düşmesine bağlı olarak uçucu bileşenlerin büyük bölümünün peletten ayrıldığı söylenebilir. Bu durum katı ürün miktarında da azalmaya neden olur. Peleti terk eden uçucu bileşenlerin ise yüksek ortam sıcaklıklarında parçalanarak daha küçük molekülü gaz ürünlere dönüşmektedir. Sıvı ürün verimlerinde ise farklı biyokütle türleri için farklılık gösteren, en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklığa kadar sıvı ürün veriminin sıcaklık artışı ile attığı, daha sonra azalış gösterdiği görülür. Yüksek sıcaklıkta sıvı ürün veriminde meydana gelen düşüş, uçucu bileşenlerin daha düşük molekül ağırlıklı ürünlere termal parçalanmasından kaynaklanmaktadır.

### 6.2.2. Isıtma hızının ürün verimine etkisi

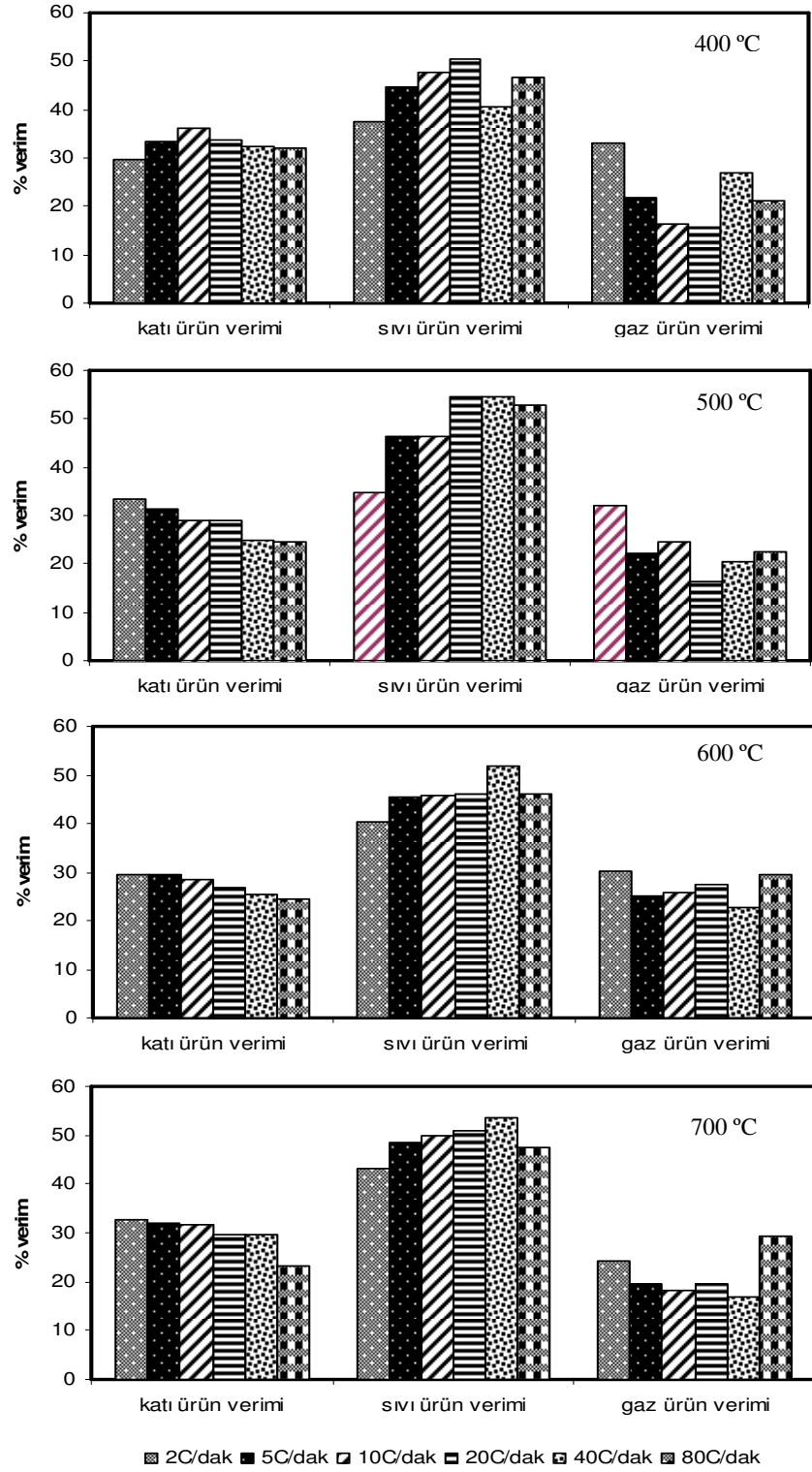
Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi üzerine ısıtma hızının etkisini belirlemek için, dört farklı sıcaklığa (400, 500, 600, 700 °C), altı farklı ısıtma hızında (2, 5, 10, 20, 40 ve 80 °C/dak) deneyler yapılmıştır. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzde verimlerinin ısıtma hızıyla değişimi Şekil 6.4'de verilmiştir.

Isıtma hızının 2 °C/dak'dan 80 °C/dak'ya artmasıyla 400 °C'de gerçekleştirilen piroliz hariç katı ürün verimleri azalmıştır ve piroliz toplam dönüşümü artmıştır. 400 °C gerçekleştirilen piroliz işleminde, 10 °C/dak ısıtma hızında en yüksek katı ürün verimi %35.99 olarak elde edilmiştir. Bu ısıtma hızından sonra ısıtma hızı arttıkça katı ürün veriminde azalma gözlenmiştir. Yaman (2004)'e göre bunun nedeni düşük ısıtma hızlarında oluşan birincil uçucu ürünlerin reaksiyon ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil ve üçüncül parçalanma ürünleri vermeleri ve bu ürünlerinde ortamı terk edemedikleri için katıyla tekrar tepkimeye girmesinin söz konusu olduğudur. 700 °C'de en yüksek gaz ürün verimi (% 29.29) 80 °C/dak için elde edilirken daha düşük sıcaklıklarda en yüksek gaz ürün verimine 2 °C/dak ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucu ulaşılmıştır. Elde edilen en yüksek gaz ürün verimleri artan ısıtma hızı ile sıvı ürün miktarı ile ters orantılı olarak önce azalmış daha sonra ise artış göstermiştir.

Şekil 6.4'de görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarında sıvı ürün miktarı ısıtma hızı artışı ile önce bir artım sonra azalma göstermiştir. En yüksek sıvı ürünler ve elde edildikleri sıcaklık ve ısıtma hızları sırasıyla, %50,53- 400 °C - 20 °C/dak, % 50.6 - 500 °C - 20 ve 40 °C/dak, 51.7 - 600 °C - 40 ve 80 °C/dak, % 53.65 - 700 °C - 40 °C/dak olarak elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek sıvı ürün verimlerinin artan sıcaklıkla arttığı görülmüştür.

Isıtma hızının, piroliz sırasında uçucu madde çıkış hızını etkilediği çalışmada ve literatürdeki mevcut çalışmalarda görülmektedir. Artan ısıtma hızıyla numunenin ısıl parçalanması hızlanmakta ve artan geçici basınç gradyenti ile uçucu madde çıkış hızı artmaktadır. Piroliz esnasında uçucu madde çıkış hızının artması ise katı ürün veriminin artmasına yol açan tepkimelerin oluşumunu engellemektedir. Düşük ısıtma hızlarında uçucu maddelerin piroliz ortamında kalış süresi uzamakta ve bunun sonucu katı ürün verimini arttıran repolimerizasyon ve rekondenzasyon tepkimelerinin oluşumuna yol açmaktadır (Koçkar ve diğ. 2000; Özçimen, 2007). Ayrıca hızlı ısıtma numunenin düşük sıcaklıkta kalma süresini kısalttığından katı ürün veriminin azalmasına, sıvı ürün veriminin artmasına yol açan diğer etmendir (Zhongyang ve diğ. 2004; Özçimen, 2007).

Isıtma hızının yüksek olmasının, kütle transferinin sınırlayıcı etkisini azalttığı yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Demirbaş 2004; Özçimen, 2007). Pirolizde ulaşılan son sıcaklığın katı ürün verimine etkisinin, düşük piroliz son sıcaklıklarında daha etkin (özellikle katı ürün verimi yönüyle) olduğu gerek çalışmada, gerekse literatürdeki mevcut çalışmalarda (Katyal, 2003; Özçimen, 2007) gözlemlenmiştir.



Şekil 6.4. Piroliz ürün verimlerinin ısıtma hızı ile değişimi

### 6.2.3. Kalma süresinin ürün verimine etkisi

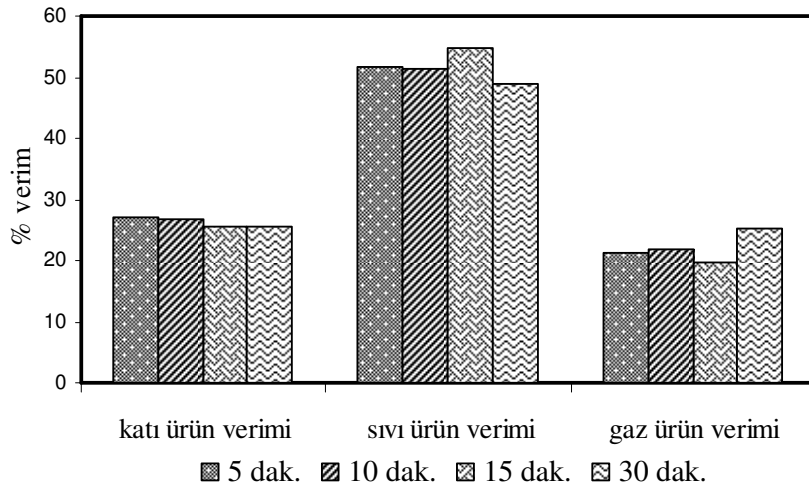
Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi üzerine piroliz süresinin etkisini belirlemek için, izotermal şartlarda, 500 °C sıcaklık ve 5, 10, 15, 30 dak kalma süresi için elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin piroliz süresiyle değişimi Şekil 6.5’de verilmiştir.

Şekil 6.5’de, piroliz süresinin artmasıyla katı veriminde kayda değer bir değişim görülmemektedir. Sıvı ürün verimi ise 15 dakikalık kalma süresine kadar artım, sonrasında ise azalış göstermiş ve 5 dakikalık alıkonma süresi için % 51.75 olarak belirlenen verim 30 dakikalık alıkonma süresi için % 49.06 olarak elde edilmiştir.

En yüksek sıvı ürün verimi 15 dak kalma süresinde % 54.69 olarak elde edilen sıvı ürün verimi ile diğer parametrenin sabit kalması durumu için optimum süre olarak belirlenmiştir. Gaz ürün en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 15 dak kalma süresi hariç, artan kalma süresiyle sürekli artış göstermiş ve en yüksek gaz ürün verimi 30 dakikalık alıkonma süresi için %25.31 olarak elde edilmiştir.

Toplam dönüşüm katı ürün verimine bağlı olarak piroliz süresinin değişiminden çok fazla etkilenmemiştir. Kalma süresi 30 dak. olduğunda toplam dönüşüm % 74.36 gibi en yüksek değere ulaşmıştır.

Kalma süresinin artışı ile gaz ürün veriminin artması beklenen bir durumdur (Chen ve diğ., 2003; Sarioğlu, 2007), çünkü, birincil piroliz ürünleri termal parçalanma ile daha düşük moleküllü gaz ürünlere dönüşmektedir.



Şekil 6.5. Piroliz ürün verimlerini alıkonma süresi ile değişimi

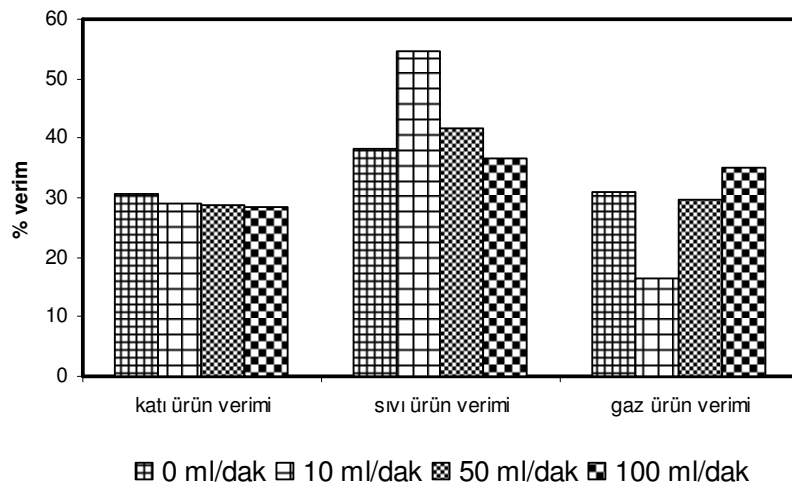
#### 6.2.4. Azot akış hızının piroliz ürün verimi üzerine etkisi

Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi üzerine inert akışkanın akış hızının etkisini belirlemek için, 500 °C sıcaklık, 0, 10, 50, 100 ml/dak azot akış hızında, 20 °C/dak ısıtma hızında izotermal olmayan şartlarda pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzde verimlerinin azot akış hızı ile değişimi Şekil 6.6'de verilmektedir.

Şekil 6.6 incelendiğinde, katı ürün veriminin statik koşullarda elde edilen ürün veriminden düşük olduğu ve gaz hızı arttıkça katı ürün veriminin azalıp, piroliz dönüşümünün arttığı belirlenmiştir.

Piroliz sıvı ürününün dinamik şartlarda statik şarta göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, inert gazın akış hızı arttıkça piroliz sıvı ürün verimi azalıp, gaz ürün veriminin arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 54.63 olarak 10 ml/dak azot akış hızında tespit edilirken, en yüksek gaz ürün verimi 100 ml/dak azot akış hızında ve % 35.07 olarak elde edilmiştir.

Sürükleyici inert gaz varlığının piroliz katı ürün veriminde azalmaya yol açmasının nedeni karbonizasyon sırasında oluşan uçucu bileşenlerin sürükleyici inert gaz tarafından sistemden daha hızlı uzaklaştırılması ve bunun sonucu olarak katı ürünle uçucu bileşenler arasında meydana geldiği bilinen ikincil reaksiyonların engellenmesi (Yorgun ve diğ. 2001, Koçkar ve diğ. 2000, Özçimen, 2007) olarak yorumlanmıştır.



Şekil 6.6. Piroliz ürün verimlerinin azot akış hızı ile değişimi

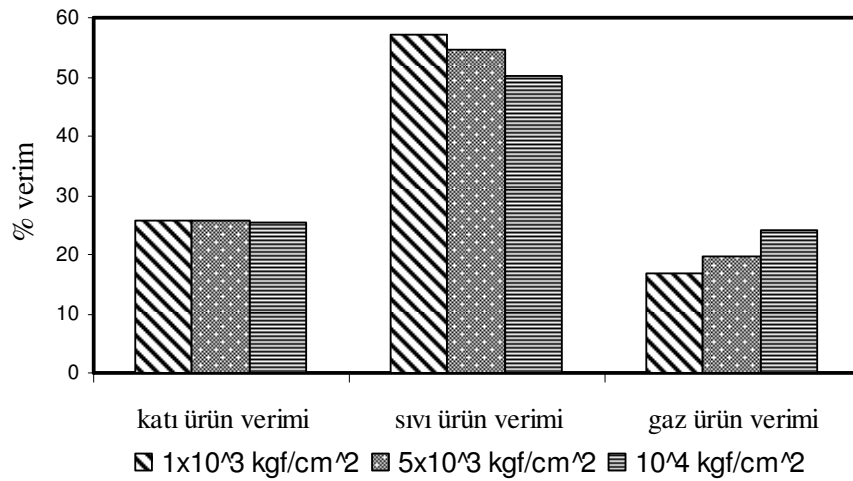
Pirolizin sürükleyici inert gaz atmosferinde gerçekleştirilmesi piroliz ortamında bulunan uçucu maddelerin konsantrasyonunu da azalttığı için ürün verimi üzerinde kütle transfer etkisini de azalttığı düşünülmektedir (Bridgwater, 1990; Pütün ve diğ., 2002; Işıkdag, 2007).

Piroliz sırasında oluşan uçucu bileşenler, sürükleyici gaz hızındaki artışla sistemi daha kolay terk edebilmektedir. Ancak, mevcut piroliz düzeneğindeki soğutma sisteminin, 50 cm<sup>3</sup>/dak ve üzerindeki azot akış hızlarında yeterli olamaması nedeniyle, uçucu bileşenlerin yoğunlaştırulmadan sistemi terk ettiği düşünülmektedir.

### 6.2.5. Peletleme basıncının piroliz ürün verimi üzerine etkisi

Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi üzerine, peletleme basıncının etkisini belirlemek için, 500 °C sıcaklık, 1, 5, 10 x 10<sup>3</sup> kgf/cm<sup>2</sup> peletleme basınçlarında, izotermal şartlarında yapılan pirolizleri sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin değişimi Şekil 6.7’de verilmiştir.

Şekil 6.7’de de görüldüğü gibi peletleme basıncının artışı ile piroliz katı ürün verimi hemen hemen değişmemiş, yaklaşık %25’lik katı ürün verimi korunmuştur. Peletleme basıncı arttıkça sıvı ürün veriminin azaldığı, en yüksek sıvı ürünün en düşük peletleme basıncı ile hazırlanan peletlerle elde edildiği görülmüştür.



Şekil 6.7. Piroliz ürün veriminin peletleme basıncı ile değişimi

Buna göre en yüksek sıvı ürün verimi % 57.16 olarak  $10^3 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  'lik peletlerle elde edilmiştir. Gaz ürün verimi ise sıvı ürün veriminin aksine uygulanan peletleme basıncı ile artmıştır. Bu durum yüksek basınçta hazırlanan peletten çıkmakta zorlanan büyük moleküllü uçucu bileşenlerin pelet içinde termal parçalanmaya uğrayarak gaz ürün halinde peleti terk ettiğini göstermektedir. En yüksek gaz ürün verimi % 24.28 olarak  $10^4 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$  'lik peletlerle elde edilmiştir. Peletleme basıncının piroliz toplam dönüşümü üzerine bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuç fındık kabuğunun (Kop ve diğ., 2010) pelet halinde ani pirolizi çalışmasında elde edilen sonuç ile benzerdir.

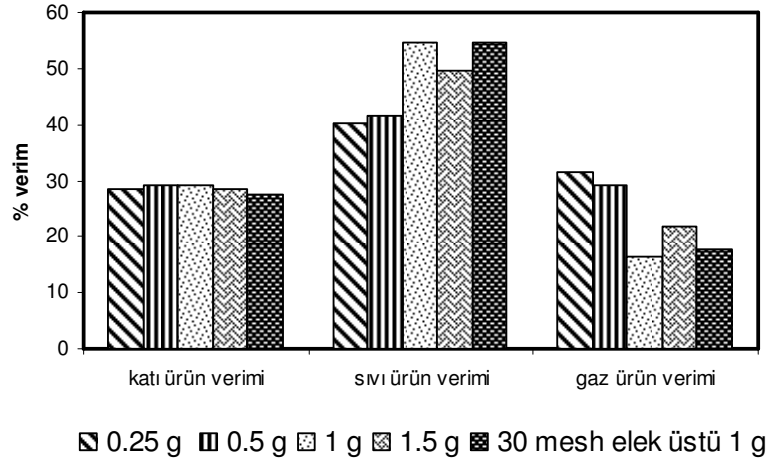
#### **6.2.6. Pelet büyüklüğünün piroliz ürün verimi üzerine etkisi**

Çalışmanın bu bölümünde,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, dört farklı pelet boyutunda (0.25 g, 0.5 g, 1 g 1.5 g'lık peletler) ve peletlenmemiş numunenin (30 mesh elek üstü) ,  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında izotermal olmayan şartlarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin pelet büyüklüğü ile değişiminin verildiği Şekil 6.8'den, pelet büyüklüğü arttıkça sıvı ürün veriminin önce arttığı sonra azaldığı görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi 1 g'lık peletlerle yapılan piroliz deneylerinde % 54.63 olarak elde edilmiştir. 1 g ağırlığına kadar sıvı ürün miktarının artması peletin miktarıyla kaybedilen uçucu bileşen miktarının azalmasındandır. Pelet boyutu 1.5 g'a arttırıldığında pelet içinde gerçekleşen ısı transferi ve bununla orantılı olarak uçucuların ayrılması etkilenmekte, sıvı ürünün peleti daha zor terk etmesine neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak ta gaz ürün miktarında artış meydana gelmektedir (Vigouroux, 2001).

Katı ürün veriminde pelet boyutunun artışı ile fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. Katı ürün verimi ise yaklaşık % 28-29 aralığında sabit kalmıştır. Gaz ürün verimi, pelet boyutunun artması ile katı ve sıvı ürün veriminin aksine, önce azalmış daha sonra artış göstermiştir. Bu beklenen bir durumdur.

En düşük gaz ürün verimi 1 g'lık peletlerin pirolizi ile % 16.32 olarak, en yüksek gaz ürün verimi % 31.53 olarak 0.25 g'lık peletlerin pirolizi ile elde edilmiştir.

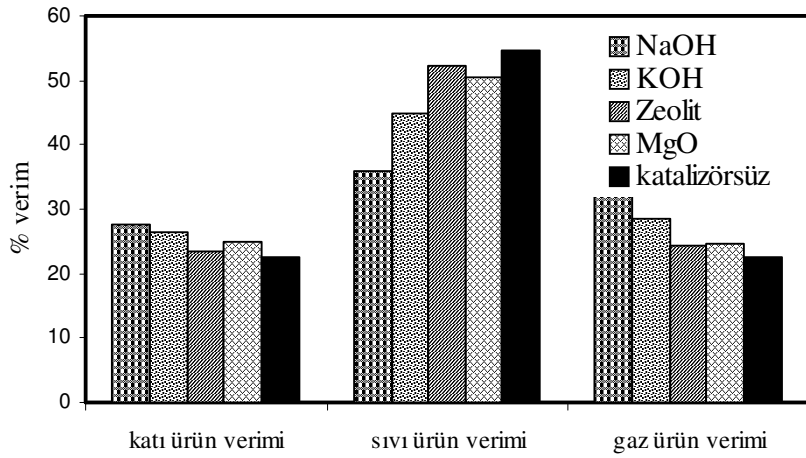
Peletlenmemiş numunenin piroliz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 1 g, 30 mesh elek üstü partikül boyutundaki numunenin pirolizi ile elde edilen katı, sıvı, gaz ürün verimleri 1 g'lık peletle karşılaştırıldığında belirgin bir fark görülmemektedir. Dolayısıyla MAT'ın pelet halinde pirolizinin verim üzerinde etkili olmadığı söylenebilir (Pütün ve diğ., 2004; Ateş ve diğ., 2004).



Şekil 6.8. Piroliz ürün verimlerinin pelet boyutu ile değişimi

### 6.2.7. Katalizör ve katalizör türünün piroliz ürün verimi üzerine etkisi

Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi üzerine katalizörün etkisini belirlemek için, 500 °C’de, izotermal şartlarda deneyler yapılmıştır. Deneyler 10 ml/dak azot akış hızı, 15 dak piroliz alıkonma süresi, şartlarında yürütülmüştür. Katalizör olarak, literatürde kullanılabileceği ifade edilen, ürün verimi ve bileşimleri üzerine etkisi araştırılan, NaOH, KOH, MgO ve zeolit kullanılmıştır. Katalizörler hammaddeye % 10 oranında karıştırılmış ve karışımlar peletlenmiştir. Pirolizler sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin katalizörle değişimi Şekil 6.9’da verilmiştir.



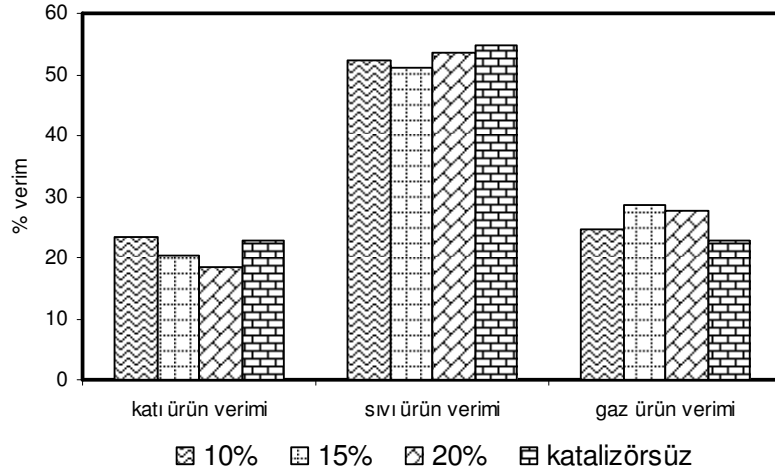
Şekil 6.9. Piroliz ürün verimleri üzerine katalizörün etkisi

Kimyasal aktivatörlerin kullanıldığı piroliz deneylerinde elde edilen katı ürün verimleri incelendiğinde, katalizör kullanılan tüm deneylerde katı ürün veriminin, katalizörsüz örneğe oranla daha yüksek olduğu belirlendi. En yüksek katı ürün verimi NaOH katalizörü ile elde edilmiştir. Alkali katalizörlerin, buharın düşük sıcaklıkta ayrılmasına yol açtığı, uçucu bileşenlerin daha yüksek sıcaklıkta çıkışının önlediği ve bu yüzden katı ürün miktarının artmasına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca alkali katalizörlerden NaOH'ın daha fazla katı ürün vermesi sodyum iyonunun küçük olması ve biyokütle içinde kolayca dağılıp moleküller arası hidrojen köprülerini kırarak düşük sıcaklıkta uçucuların ayrılması ve şişmeye neden olmasından kaynaklanmaktadır (Lu ve diğ., 2006).

Sıvı ürün verimleri incelendiğinde kimyasal aktifleştirmenin sıvı ürün verimini düşürdüğü görüldü. Kimyasal aktifleştirilme ile yürütülen piroliz işlemleri dikkate alındığında, en düşük sıvı ürün verimi % 32.79 olarak NaOH aktivasyonu ile en yüksek sıvı ürün verimi, % 47.46 olarak zeolit katalizörü ile hazırlanan peletlerin pirolizi sonucu elde edilmiştir. Kullanılan katalizörün özütlenen madde oranı yüksek olan MAT içinde reçineli yapıyla birleşerek sıvı ürünün çıkışını zorlaştırdığı ve bu yüzden literatürdeki biyokütlelerden farklı davrandığı söylenebilir (Ateş ve diğ., 2006; Ateş ve diğ., 2005; Pütün ve diğ., 2002). Gaz ürün verimleri incelendiğinde katalizör kullanılmayan aynı şartlarda gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucu elde edilen gaz ürün verimleri göre, zeolit ve MgO katalizörlerinin gaz ürün verimini yaklaşık % 2 oranında azalttığı, KOH'ın yaklaşık %3, NaOH'ın yaklaşık % 8 oranında gaz ürün veriminde artışa yol açtığı belirlenmiştir. Bu durum MAT ile katalizörün etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.

#### **6.2.8. Katalizör miktarının piroliz ürün verimi üzerine etkisi**

Katalizör miktarının etkisini belirlemek için, 500 °C sıcaklık, 10 ml/dak azot akış hızı, 15 dak alıkonma süresi ve izotermal şartlarda yapılan deneylerde katalizör olarak zeolit kullanılmıştır. Katalizör hammaddeye % 5, 10, 20 oranında karıştırılmış ve karışımlar peletlenmiştir. Pirolizler sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin katalizör miktarı ile değişimi Şekil 6.10'da verilmiştir.



**Şekil 6.10.** Piroliz ürün verimleri üzerine katalizör miktarının etkisi

Şekil 6.10 incelendiğinde artan katalizör oranı ile katı ürün veriminin azalma, gaz ürün veriminin ise öncelikle % 4 arttığı katalizör oran % 20' ye çıkarıldığında ise tekrar azaldığı görülmektedir. Sıvı ürün veriminde katalizör miktarının artışı ile belirgin bir değişim gözlemlenmemiştir.

### 6.3. Piroliz Katı Ürünlerinin Özellikleri

Piroliz şartlarına bağlı olarak peletlerde meydana gelen şişme ve büzülmesi belirlemek amacıyla, pelet numunelerinin piroliz öncesi ve sonrasında belirlenen çap ve yükseklik oranları verilmektedir. Tablo 6.7'e göre tüm piroliz sıcaklıkları için piroliz sonrası pelet çapı küçülmekte, pelet yüksekliği ise artış göstermektedir. Pelet yüksekliğindeki artış sıcaklık artışı ile doğrusal bir ilişki göstermektedir. Benzer sonuç ısıtma hızının etkisinin araştırılması amacıyla yapılan piroliz işlemleri sonucunda da gözlemlenmiştir. Isıtma hızı arttıkça pelet yüksekliği artış (y doğrultusunda pelette şişme), radyal yönde ise büzülme belirlenmiştir. Katalizörlü çalışmalar da ise bu durumun daha belirgin olarak görülmekte, pelet yüksekliğinde belirgin bir artış, şişme görülmektedir.

**Tablo 6.7.** MAT'nın farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilen piroliz katı ürününün boyutsal değişimi

Deney Şartı	D <sub>i</sub> (cm)	H <sub>i</sub> (cm)	D <sub>s</sub> (cm)	H <sub>s</sub> (cm)	D <sub>i</sub> /D <sub>s</sub>	H <sub>i</sub> /H <sub>s</sub>
400 °C	12.8	6.9	11.5	7.2	1.11	0.958
500 °C	12.8	6.9	11.0	8.0	1.16	0.862
600 °C	12.8	6.9	11.5	8.0	1.11	0.862
700 °C	12.8	6.9	11.0	8.5	1.16	0.811
500 °C 2 °C/dak	12.8	6.9	11.5	6.0	1.11	1.150
500 °C 5 °C/dak	12.8	6.9	11.5	6.5	1.11	1.061
500 °C 10 °C/dak	12.8	6.9	11.5	6.5	1.11	1.061
500 °C 20 °C/dak	12.8	6.9	11.5	6.5	1.11	1.061
500 °C 40 °C/dak	12.8	6.9	11.0	7.0	1.16	0.985
500 °C 80 °C/dak	12.8	6.9	11.2	7.0	1.14	0.985
NaOH	12.8	6.9	12.0	14.0	1.07	0.49
KOH	12.8	6.9	10.0	9.5	1.28	0.72
Zeolit	12.8	6.9	11.5	9.0	1.11	0.76
MgO	12.8	6.9	11.5	7.0	1.11	0.98

Farklı işlem parametreleri dikkate alınarak gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucunda elde edilen katı ürünü karakterize edebilmek için yapılan proximate (kısa) analiz ve ısıl değerleri Tablo 6.8, elementsel analizleri ve hesaplanan ampirik formülleri Tablo 6.9'da verilmektedir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde piroliz sıcaklığı arttıkça H, N, N/C oranının azaldığı, 500 °C'deki deneyler hariç sıcaklık arttıkça elementsel C içeriğinin arttığı, elementsel O içeriğinin azaldığı belirlenmiştir. 500 °C'deki sapma hariç O/C ve H/C oranı sıcaklık artışı ile sürekli azalmıştır. Bu sonuç, Tablo 6.8 ile birlikte ele alındığında artan sıcaklıkla katı ürünün kalori değerindeki artış ile desteklenmektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça uçucu madde içeriği artmış, bunun nedeni artan piroliz sıcaklığı ile daha fazla gözenekli bir yapıya sahip katı ürün elde edilmesidir. Böylece pelette kalan uçucu maddeler daha kolay ve yüksek oranda peleti terk edebilir. Katı ürünün MAT gibi yüksek oranda uçucu bileşen içeren katıdan elde edildiği de dikkate alınırsa bu beklenen bir durumdur. 500 °C'deki deneyler hariç, kül içeriği de sıcaklık artışı ile artmıştır.

**Tablo 6.8.** MAT'nın farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilen piroliz katı ürününün ısıl değerleri ve kısa analiz verileri

Deney Şartı	Isıl değer (cal/g)	Uçucu madde (% ağırlıkça)	Kül (% ağırlıkça)	Sabit karbon (% ağırlıkça)
400 °C	6369.5	39.38	3.097	57.52
500 °C	6863.8	42.50	3.500	54.00
600 °C	7040.8	47.72	3.120	43.76
700 °C	7101.3	53.12	4.570	47.74
500 °C 2 °C/dak	6730.4	30.00	1.560	68.44
500 °C 5 °C/dak	6922.8	36.48	1.350	62.17
500 °C 10 °C/dak	7017.4	45.31	3.125	51.57
500 °C 20 °C/dak	6803.8	50.55	1.430	48.02
500 °C 40 °C/dak	6948.8	47.77	5.000	47.23
500 °C 80 °C/dak	6884.4	37.14	2.857	60.00
NaOH	5280.0	40.50	17.72	41.78
KOH	4474.6	55.13	25.64	19.23
Zeolit	4921.0	33.33	23.39	43.28
MgO	4635.0	37.37	23.23	43.40

**Tablo 6.9.** MAT'nın farklı piroliz şartlarında gerçekleştirilen piroliz katı ürününün elementsel analiz verileri (% ağırlıkça)

Deney Şartı	C	H	N	S	O	H/C	O/C	N/C	Ampirik Formül
400 °C	57.84	3.874	3.133	-	35.153	0.067	0.608	0.054	$CH_{0.067}O_{0.608}N_{0.054}$
500 °C	74.11	3.212	3.716	-	18.962	0.043	0.256	0.050	$CH_{0.043}O_{0.256}N_{0.050}$
600 °C	67.01	2.905	2.964	-	27.121	0.043	0.405	0.044	$CH_{0.043}O_{0.405}N_{0.044}$
700 °C	77.30	2.483	2.607	-	17.610	0.032	0.228	0.034	$CH_{0.032}O_{0.228}N_{0.034}$
500 °C 2 °C/dak	65.53	3.451	3.143	-	27.876	0.053	0.425	0.048	$CH_{0.053}O_{0.425}N_{0.048}$
500 °C 5 °C/dak	73.26	3.433	3.532	-	19.775	0.047	0.270	0.048	$CH_{0.047}O_{0.270}N_{0.048}$
500 °C 10 °C/dak	67.42	3.176	3.141	-	26.263	0.047	0.390	0.047	$CH_{0.047}O_{0.390}N_{0.047}$
500 °C 20 °C/dak	71.76	3.500	3.391	-	21.349	0.049	0.298	0.047	$CH_{0.049}O_{0.298}N_{0.047}$
500 °C 40 °C/dak	59.68	3.126	2.885	-	34.309	0.052	0.575	0.048	$CH_{0.052}O_{0.575}N_{0.048}$
500 °C 80 °C/dak	78.16	3.223	3.587	-	15.030	0.041	0.192	0.046	$CH_{0.041}O_{0.192}N_{0.046}$
NaOH	57.15	2.654	1.486	-	38.710	0.046	0.677	0.026	$CH_{0.046}O_{0.677}N_{0.026}$
KOH	53.54	2.826	1.448	-	42.186	0.053	0.788	0.027	$CH_{0.053}O_{0.788}N_{0.027}$
Zeolit	52.88	3.083	2.270	-	41.767	0.058	0.790	0.043	$CH_{0.058}O_{0.790}N_{0.043}$
MgO	63.36	3.245	2.880	-	30.515	0.051	0.482	0.045	$CH_{0.051}O_{0.482}N_{0.045}$

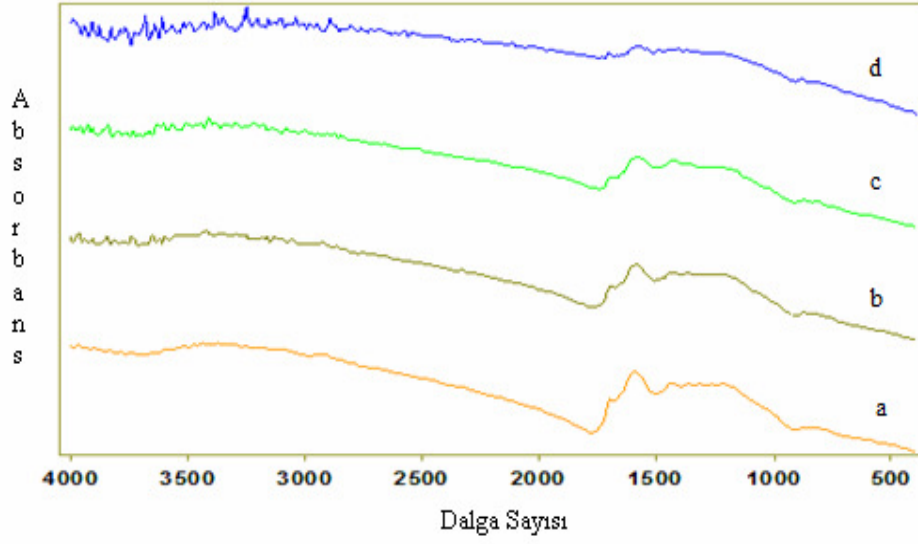
Katalizör eşliğinde yapılan deneyler sonucu elde edilen katı ürünlerin elementsel ve kısa analiz sonuçları ile aynı şartlarda gerçekleştirilen katalizör kullanılmayan numunenin piroliz katı ürünü ile karşılaştırıldığında; ısıl değerlerinin, uçucu madde içeriklerinin (KOH ile hazırlanan örnekler hariç), sabit karbon içeriklerinin, elementsel C, elementsel H (zeolit ile hazırlanan örnekler hariç) ve N/C oranının, düşük olduğu; kül içeriklerinin, elementsel O içeriklerinin ve H/C ve O/C oranlarının ise yüksek olduğu saptanmıştır.

### 6.3.1. Katı ürünlerin FTIR analizleri

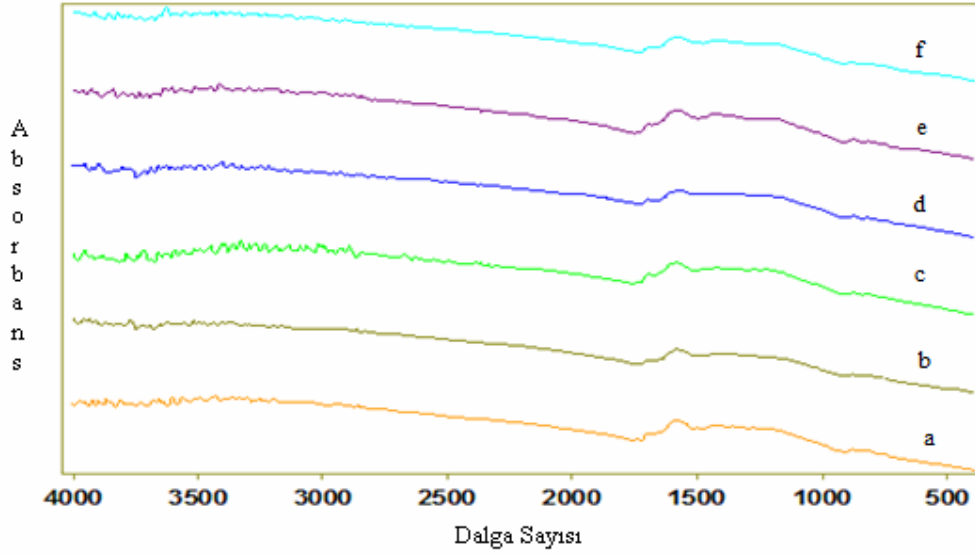
İşlem sıcaklığı dışında diğer parametrelerin sabit tutulduğu, izotermal şartlarda yapılan piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin, sıcaklık değişimi ile yalnız ürün verimi değil aynı zamanda katı ürünün yapısının da değiştiği bilinmektedir.

Şekil 6.11’de, 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de izotermal şartlarda elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları verilmiştir. Şekil 5.13’den de görüldüğü gibi özellikle orijinal numunenin 3385  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan —OH gerilme bandının ve 2927  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen alifatik —CH<sub>2</sub> bandları 500 °C’den yüksek sıcaklıklarda ise tamamen kaybolmuştur. Ayrıca 1698  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen C=C bandının ve 1742  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen C=O bantlarının şiddetleri ise sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Düşük sıcaklıkta hem asidik hem de bazik özellik gösteren char yüzeyinin sıcaklık arttıkça daha kararlı duruma yöneldiği ve alifatik yapıların azaldığı aromatik yapının değişmediği tespit edilmiştir.

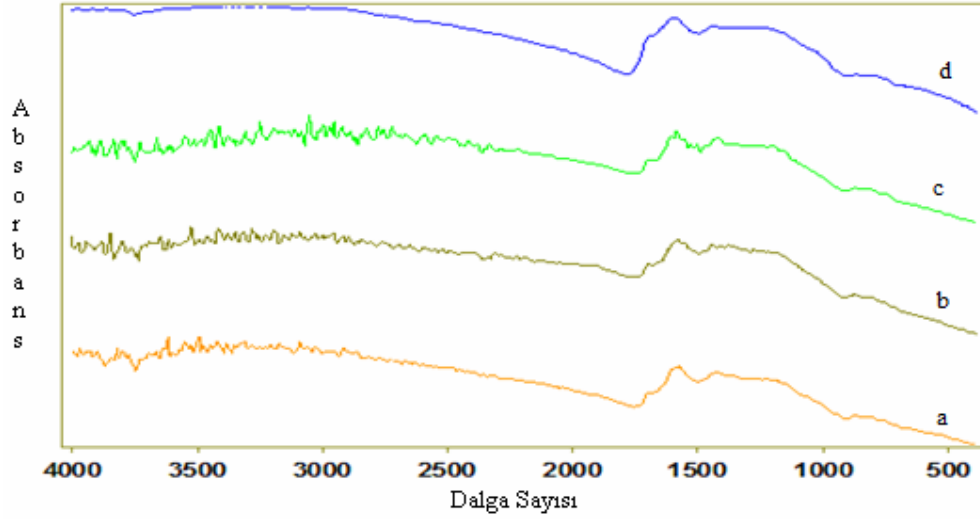
Sıcaklık değişimi hariç, diğer piroliz parametrelerinin (ısıtma hızı, alıkonma süresi, pelet boyutu, azot akış hızı, peletleme basıncı) katı ürün yapısını çok fazla etkilemediği tespit edildi. Şekil 6.12-6.16’de piroliz parametrelerinin katı yapısı üzerine etkisi görülmektedir.



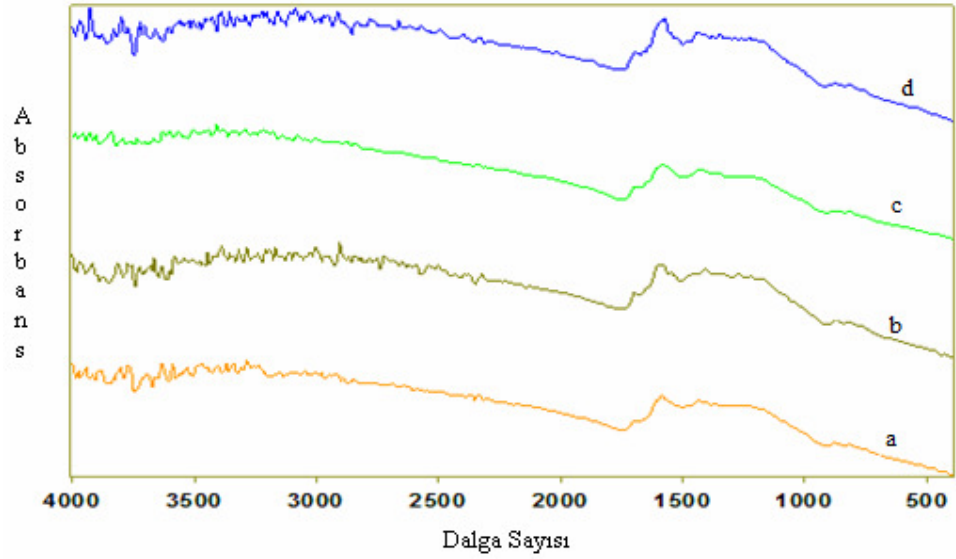
**Şekil 6.11.** İzotermal şartlarda elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları ( a: 400°C, b: 500°C, c: 600 °C, d: 700°C)



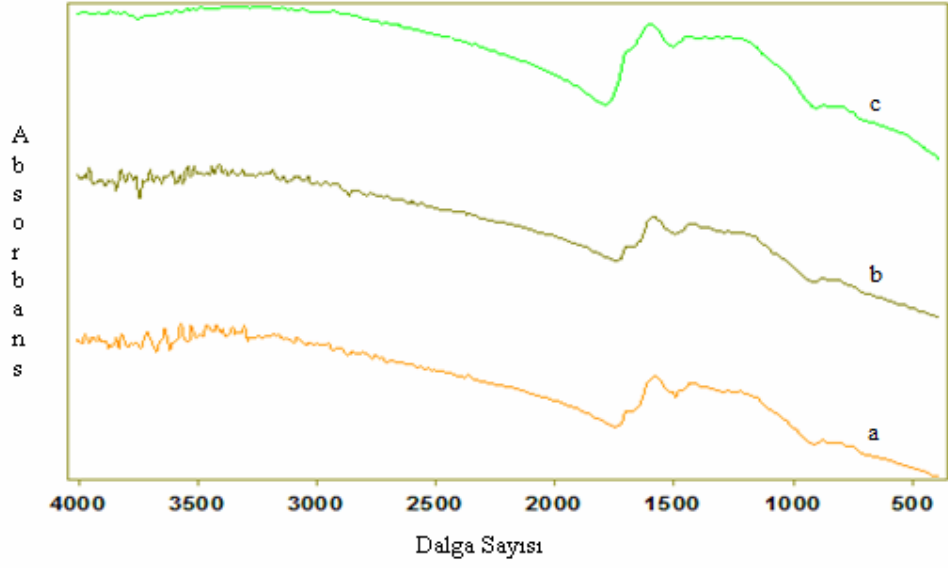
**Şekil 6.12.** MAT'ın 500 °C piroliz son sıcaklığında izotermal olmayan şartlarda ve farklı ısıtma hızlarında elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: 2°C/dak, b: 5 °C/dak, c: 10 °C/dak, d: 20 °C/dak, e: 40 °C/dak, f: 80° C/dak).



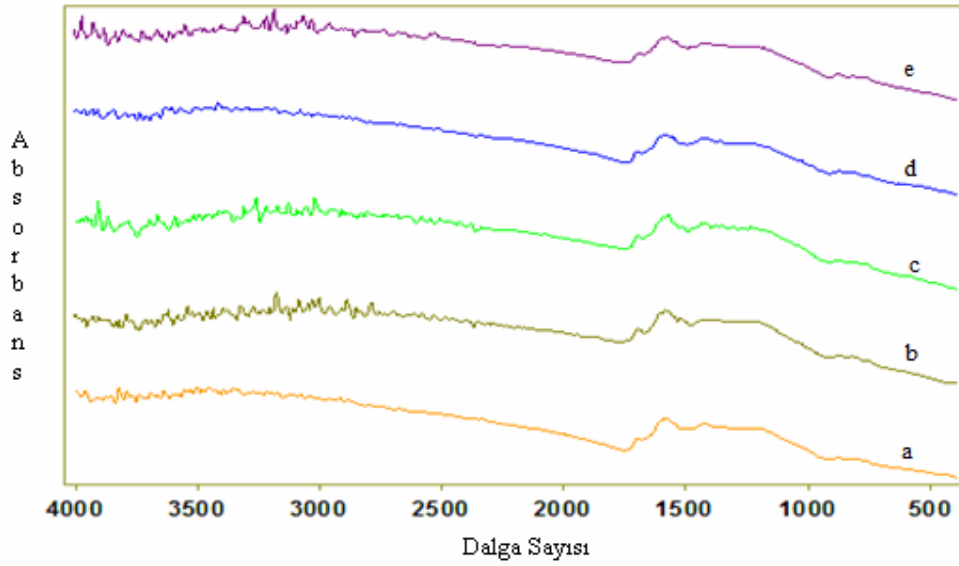
**Şekil 6.13.** MAT'ın 500 °C piroliz son sıcaklığında izotermal şartlarda, farklı alıkonma sürelerinde elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: 5 dak, b: 10 dak, c: 15 dak, d: 30 dak)



**Şekil 6.14.** MAT'ın 500 °C farklı azot akış hızlarında elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a: statik, b:10 ml/dak, c:50 ml/dak, d:100 ml/dak).

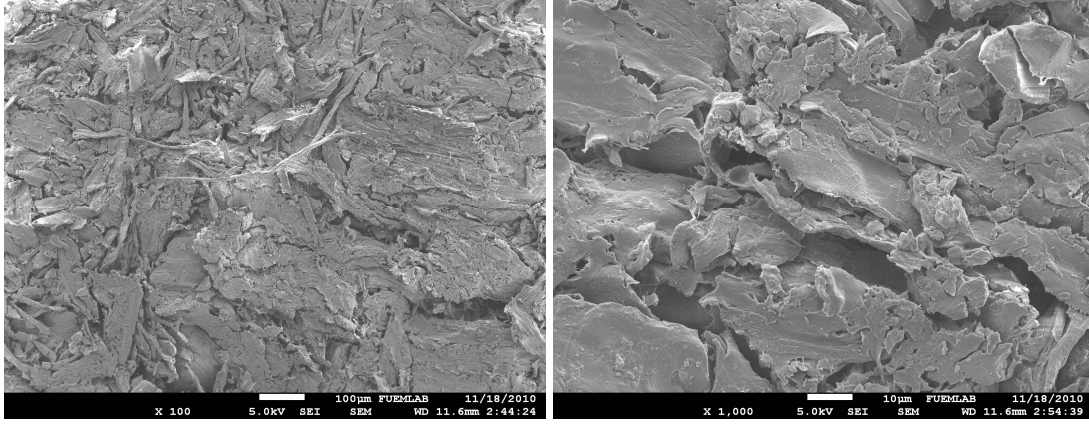


**Şekil 6.15.** MAT'ın 500 °C, izotermal şartlarda, farklı peletleme basınçları ile hazırlanan peletlerin pirolizi ile elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a:  $1 \times 10^3$ , b:  $510^3$ , c:  $10^4$  kg/cm<sup>2</sup>)



**Şekil 6.16.** 500 °C farklı büyüklükteki peletlerin pirolizi ile elde edilen katı ürünlerin infrared spektrumları (a:0.25 g, b:0.5 g, c:1g, d:1.5 g, e:1 g toz peletlenmemiş numune).

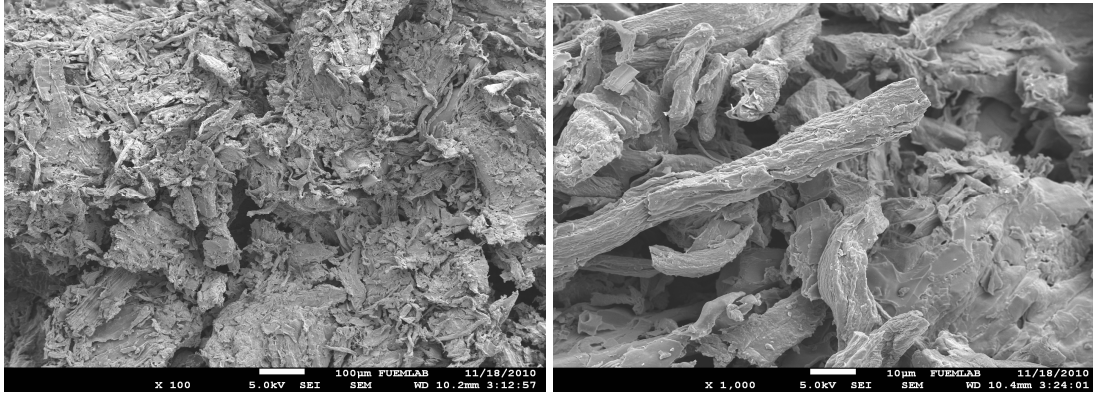
### 6.3.2. Piroлиз katı ürünlerinin elektron mikroskobu inceleme (SEM) sonuçları



( x 100 )

( x 1000 )

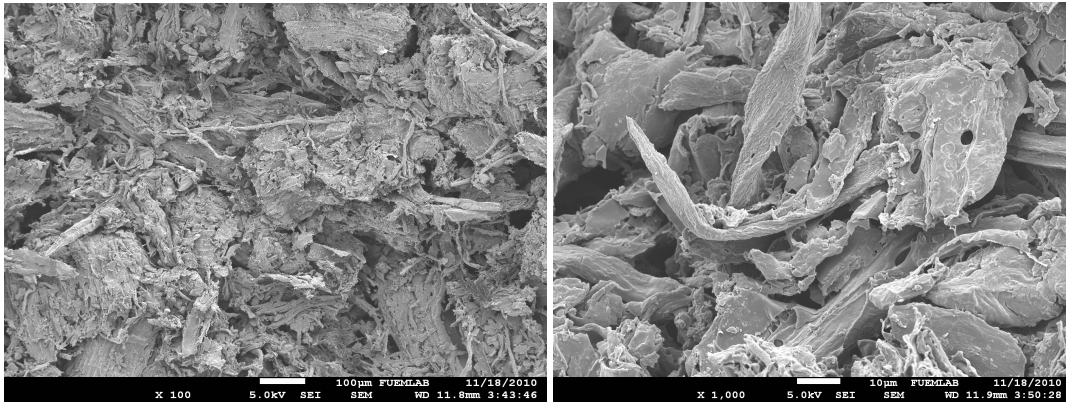
Şekil 6.17. 400 °C’de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri



( x 100 )

( x 1000 )

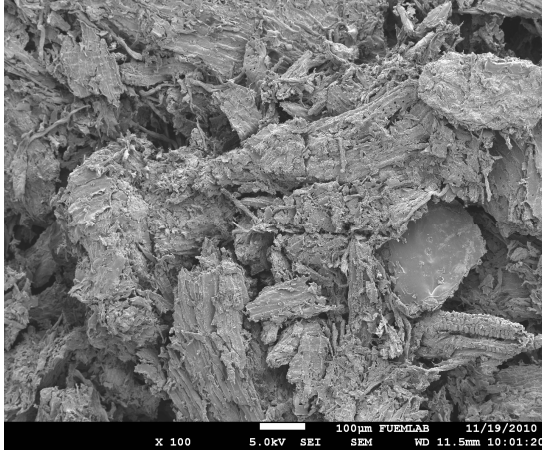
Şekil 6.18. 500 °C’de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri



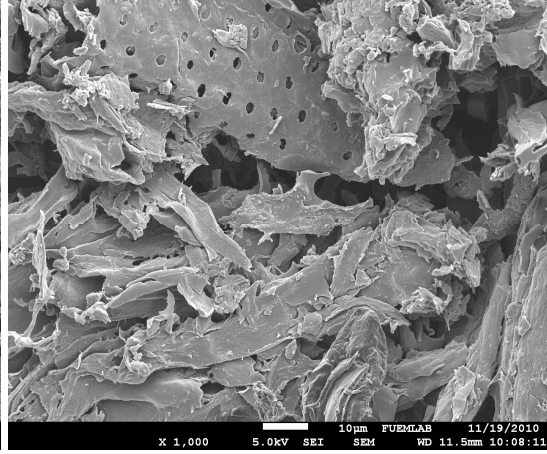
( x 100 )

( x 1000 )

Şekil 6.19. 600 °C’de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

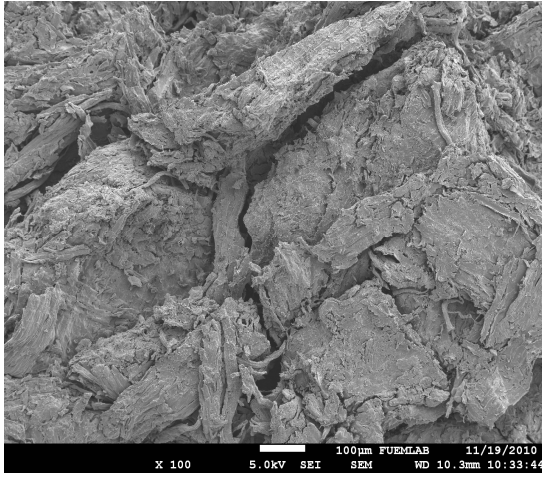


( x 100 )

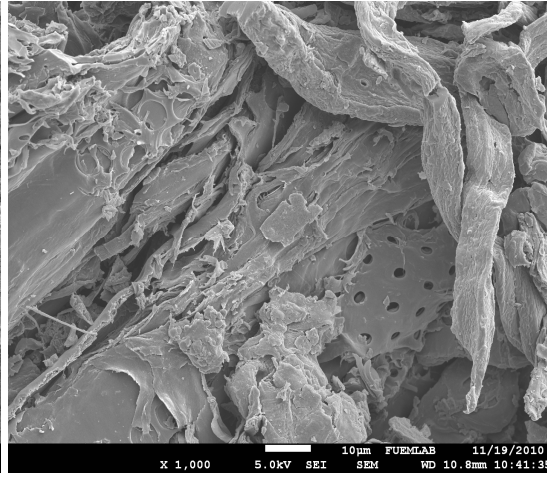


( x 1000 )

Şekil 6.20. 700 °C’de elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

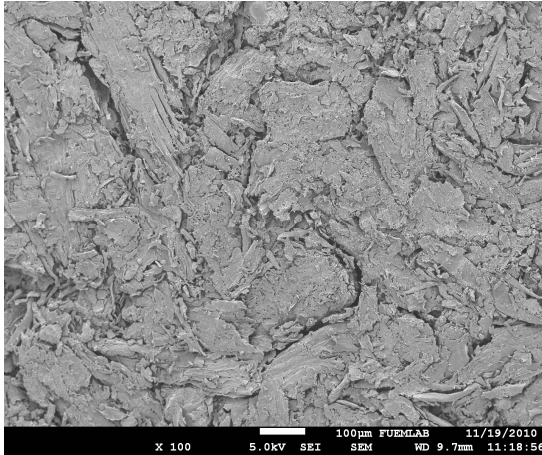


( x 100 )

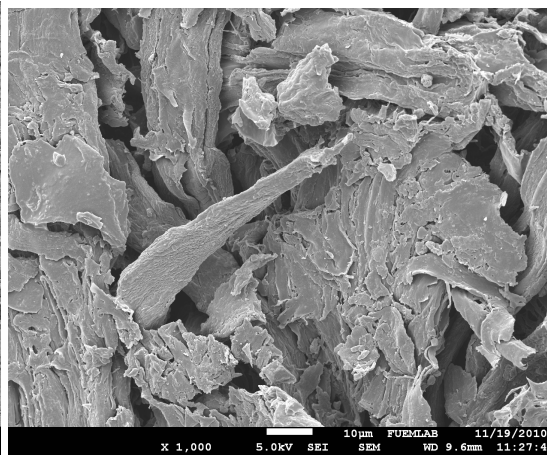


( x 1000 )

Şekil 6.21. 500 °C ve 2°C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

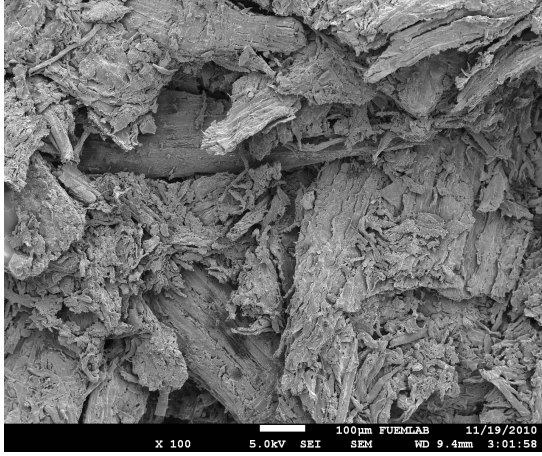


( x 100 )

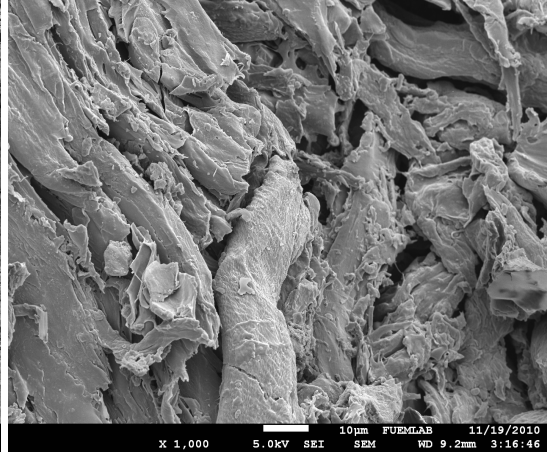


( x 1000 )

Şekil 6.22. 500 °C ve 5°C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

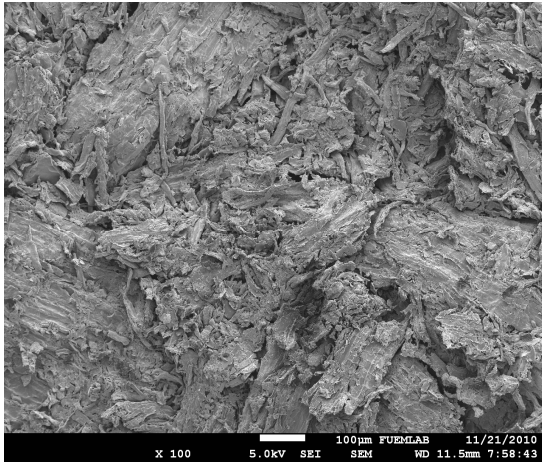


( x 100 )

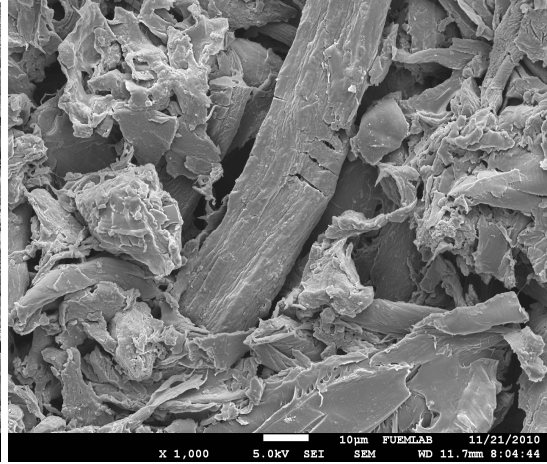


( x 1000 )

Şekil 6.23. 500 °C ve 10 °C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

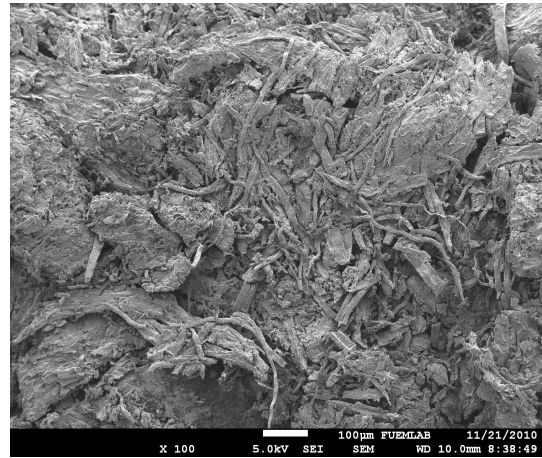


( x 100 )

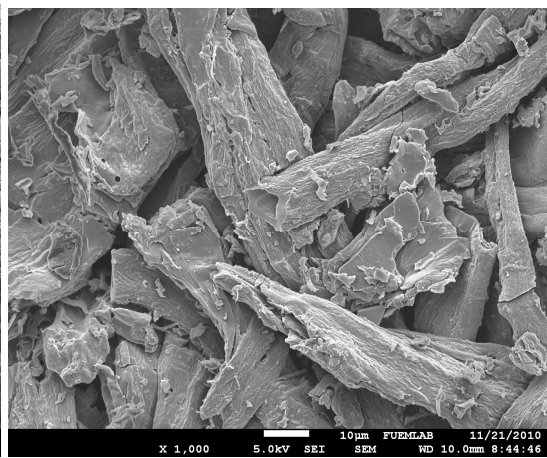


( x 1000 )

Şekil 6.24. 500 °C ve 20 °C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

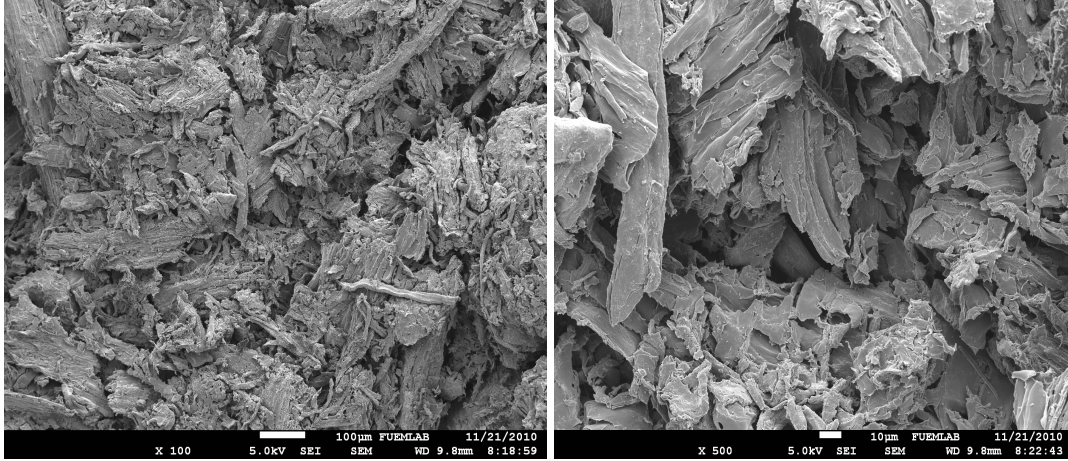


( x 100 )



( x 1000 )

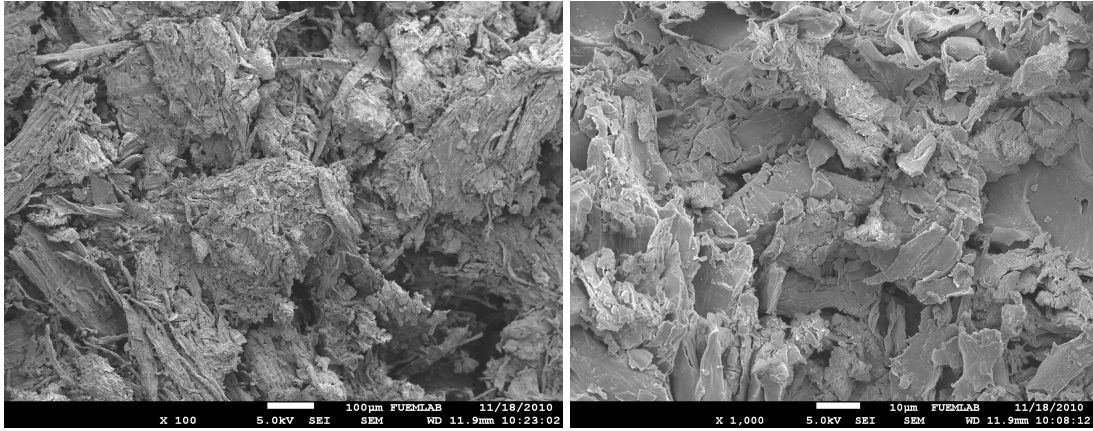
Şekil 6.25. 500 °C ve 40 °C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri



( x 100 )

( x 1000 )

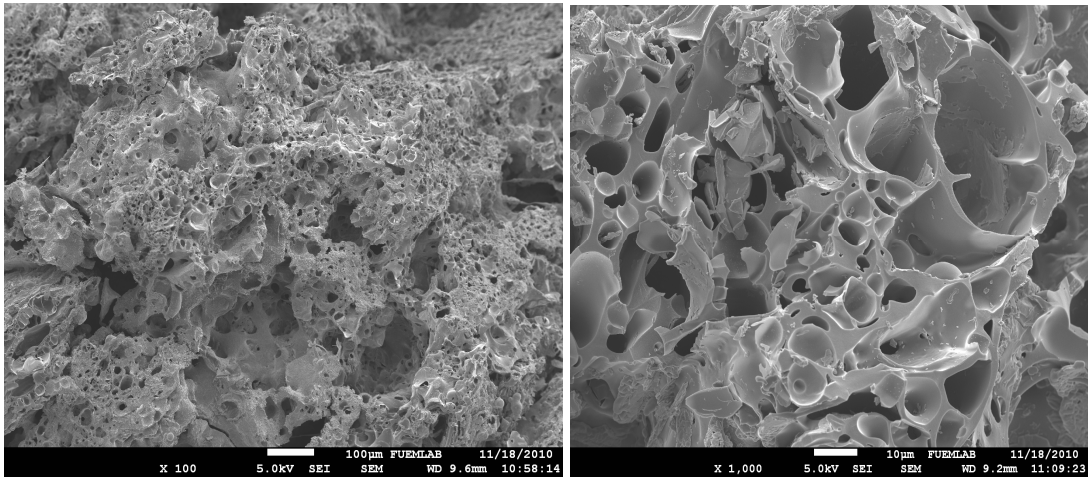
Şekil 6.26. 500 °C ve 80°C/dak ısıtma hızında elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri



( x 100 )

( x 1000 )

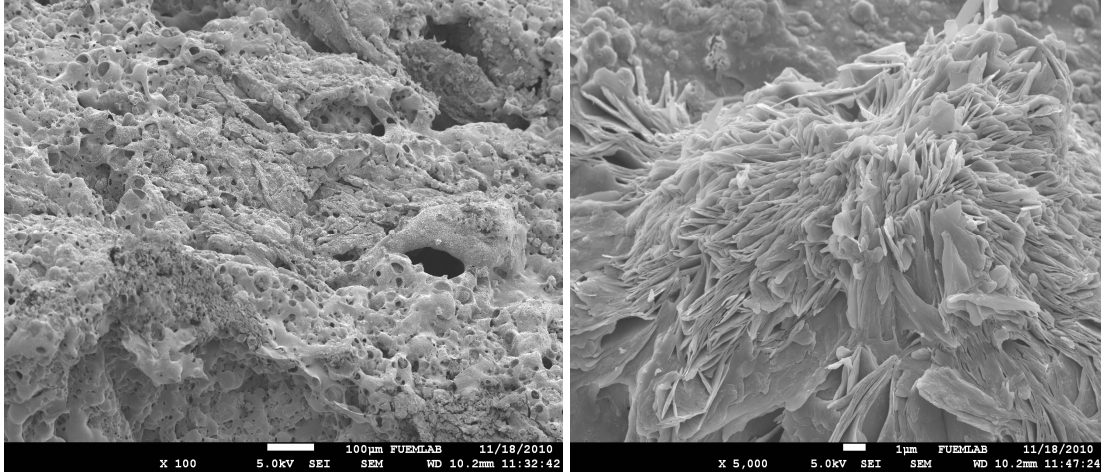
Şekil 6.27. 500 °C ve zeolit katalizörü ile elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri



( x 100 )

( x 1000 )

Şekil 6.28. 500 °C ve KOH katalizörü ile elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri



( x 100 )

( x 5000 )

**Şekil 6.19.** 500 °C ve NaOH katalizörü ile elde edilen katı ürünün SEM görüntüleri

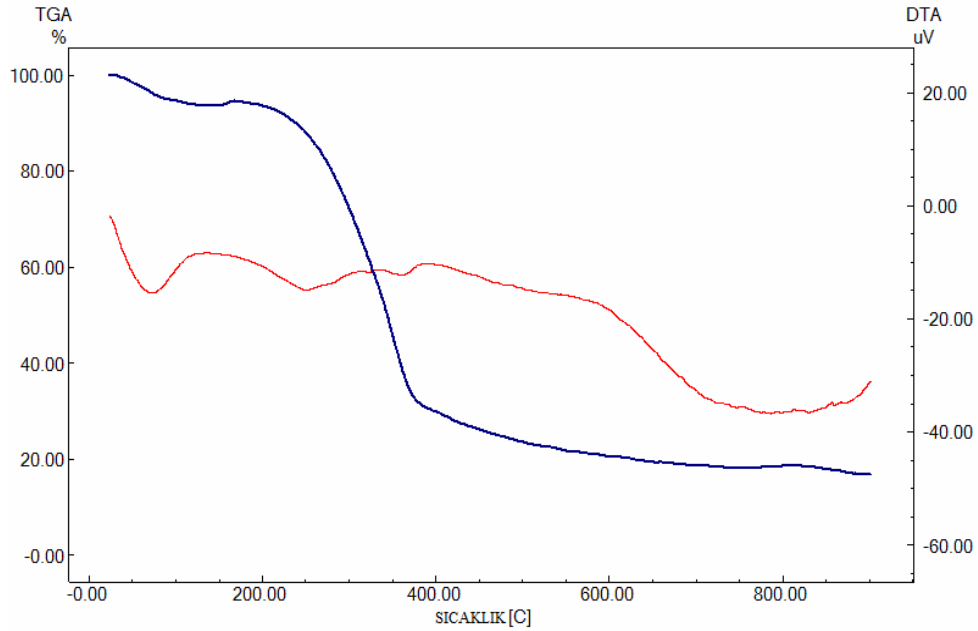
MAT'ın 400-500-600-700°C'de pirolizinden elde edilen charların SEM fotoğrafları Şekil 6.17-6.20'de verilmiştir. Artan sıcaklıkla uçucu madde ayrılmasına bağlı olarak yapıdaki değişim açıkça görülmektedir. Özellikle 400 °C'de elde edilen char ile 500 °C'de elde edilen char arasındaki yapı farkı oldukça belirgindir. SEM görüntüleri literatürdeki biyokütle charları ile karşılaştırıldığında çam odununun char yapısına benzer yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir (Lu ve diğ., 2009). Kullanılan MAT tozu içerisinde büyük oranda çam tozu olduğu söylenebilir. Sıcaklık arttıkça gözenek yapısı gelişmekte ve 700 °C charında yüzeysel makro gözenek gelişimi göze çarpmaktadır.

Şekil 6.21-6.26'a göre ısıtma hızındaki artışla sıcaklık artışına benzer bir durum gözlemlenmiştir. Isıtma hızı arttıkça yapıdan daha hızlı bir şekilde uzaklaştığı bilinen uçucu bileşenlerin etkisiyle, yapıda makro ve mezo gözenek yapısının arttığı, düşük ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucu elde edilen yapıda ise mezo ve mikro gözenek yapısının etkin olduğu görülmektedir.

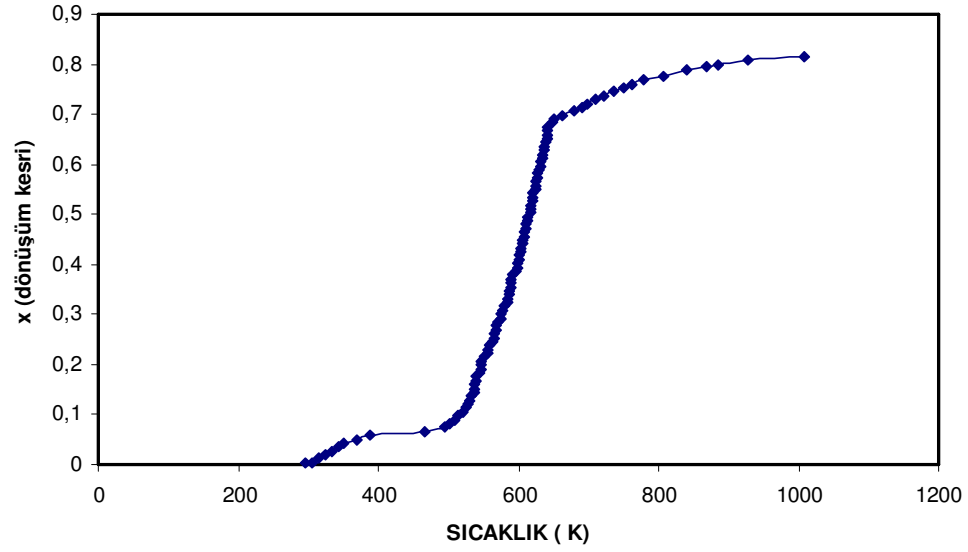
Şekil 6.27-6.29'da yer alan katalizörle aktive edilmiş hammaddenin pirolizi sonucu elde edilen SEM görüntüleri incelediğinde, saf numuneden farklı gözenek yapısına sahip katı ürünler elde edildiği saptanmıştır. Özellikle KOH ve NaOH ile aktive edilen katı ürünlerin gözenek yapısında belirgin bir gelişme sağlanmıştır. Mikro ve mezo gözenek yapısında artış görülmektedir. KOH ile yapılan çalışmada üniform bir gözenek dağılımı söz konusu iken NaOH ile gerçekleştirilen çalışma sonucu katı üründe yapraklaşma olarak literatürde ifade edilen oluşum saptanmıştır. Bu durum biyokütle içinde dağılan sodyumun yapıda medyana getirdiği değişikliği göstermektedir.

## 7. MOBİLYA FABRİKASI ATIK TOZUNUN İZOTERMAL OLMAYAN ŞARTLARDA PİROLİZ KİNETİĞİNİN BELİRLENMESİ

TGA sonucu elde edilen veriler incelendiğinde eğimleri farklı üç ağırlık kaybı bölgesi görülmüştür. Şekil 7.1’de verilen grafikte birinci bölge nemin ayrıldığı, yaklaşık olarak 293 K’de başlayıp 378 K’de tamamlanan basamaktır. TG eğrisi üzerinde ağırlık kaybının belirgin olarak görüldüğü ikinci bölge, hemiselüloz ve selülozun bozunmasını karakterize etmektedir. Hızlı ağırlık kaybı bölgesini izleyen daha yavaş ağırlık kaybının görüldüğü üçüncü bölge, numunedeki ligninin termal bozunma bölgesi olarak tespit edilmiştir. Üçüncü bölgenin başlama ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 640 K ve 779 K olarak belirlenmiştir. Şekil 7.1’de TG eğrisinden yararlanarak hesaplanan dönüşüm oranlarını sıcaklıkla değişimi verilmektedir. Birinci bölgede dönüşüm oranının çok düşük olduğu görülmüştür. Örneğin neminden kaynaklanan bu bölge termal kinetik hesaplamalarında dikkate alınmamaktadır (Yorulmaz ve Atımtay 2009). Dönüşüm oranının ikinci bölgede hızlı bir şekilde artması bu bölgede bozulan bileşenlerin hızlı bir şekilde ayrıştığı ve numunenin büyük bölümünü oluşturduğunu göstermektedir. Üçüncü bölge ise dönüşüm oranlarındaki artışın azalması ligninin yavaş bozunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.1. Mobilya fabrikası atık tozunun TG eğrisi



Şekil 7.2. Dönüşümün sıcaklıkla değişim grafiği

Coast-Redfern metodundan yararlanılarak, mobilya fabrikası atık tozu için farklı kinetik katı faz dönüşüm model eşitliklerine göre hesaplanan regresyon katsayıları ve doğru denklemleri (hemiselüloz-selülozun ve ligninin bozunma basamakları için) Tablo 7.1 ve Tablo 7.2’de verilmiştir.

Regresyon katsayısı 1’e en yakın olan kinetik model eşitliğinin bozunma basamağını en iyi tanımlayan katı faz bozunma teorik kinetik model eşitliği olduğu sonucuna varılmıştır. Tablo 7.1 ve 7.2 incelendiğinde ikinci bölgede (D3) ve (D4) mekanizmalarının üçüncü bölgede ise F(3) mekanizmasının etkin olduğu tespit edilmiştir. Hemiselüloz ve selülozun bozunmasının temsil edildiği ikinci bölge içi incelenen kinetik model eşitliklerinden Jander eşitliği (D3), Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4) eşitliklerinin regresyon katsayılarının bire en yakın değer bulunması bu basamağın difüzyon kontrollü yürüdüğünü göstermektedir. Bu sonuç literatürde lignoselülozik maddelere uygulanan modellerle uyum içindedir (Di Balsi 2008; Yorulmaz ve Atımtay, 2009).

Ligninin bozunduğu üçüncü bozunma basamağı için ise Tablo 7.2’de etkili mekanizmanın kimyasal kinetik F(3) olduğu tespit edilmiştir. Bu durum termal bozunma esnasında sıcaklık arttıkça katı maddenin dönüşümünde kimyasal kinetiğin daha etkili olduğunu göstermektedir.

**Tablo 7.1.** Hemiselüloz-selüloz bozunma basamağı için belirlenen regresyon katsayıları ve doğru denklemleri

Model	$R^2$	Denklem
Kimyasal kinetik F(0), Power Law (P1) , Bir boyutlu etkileşim Geometrisi (R1)	0.990	3558.3x-7.7566
Kimyasal Kinetik F(1/2), Etkileşim Geometrisi Silindirik sistemde (R2)	0.994	4154x-6.6238
Kimyasal Kinetik F(2/3), Etkileşim Geometrisi Küresel sistemde (R3)	0.994	4366.5x-7.3195
Kimyasal Kinetik F(1)	0.994	4812.7x-5.3766
Kimyasal Kinetik F(2)	0.987	6320.5x-2.5367
Kimyasal Kinetik F(3)	0.975	8071x+0.7438
Power law (P2)	0.976	1194.7x-11.251
Power law (P3)	0.905	406.79x-5.3766
Power law (P4)	0.015	12.845x-12.998
Avrami-Erofeev eşitliği (A2)	0.990	1821.9x-10.061
Avrami-Erofeev eşitliği (A3)	0.981	824.92x-11.622
Avrami-Erofeev eşitliği (A4)	0.936	326.44x-12.403
Parabolic law (D1)	0.993	8285.6x-0.7685
Holt-Cutler-Wadsworth eşitliği (D2)	0.995	9041.4x-0.0221
Jander eşitliği (D3)	0.996	9902x+0.1058
Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4)	0.996	9327.2x-0.9834

**Tablo 7.2** Ligninin bozunma basamağı için belirlenen regresyon katsayıları ve doğru denklemleri

Model	$R^2$	Denklem
Kimyasal kinetik F(0), Power Law (P1) , Bir boyutlu etkileşim Geometrisi (R1)	0.934	4359.1x-8.9579
Kimyasal Kinetik(1/2), Etkileşim Geometrisi Silindirik sistemde (R2)	0.940	4655.8x-8.5015
Kimyasal Kinetik(2/3), Etkileşim Geometrisi Küresel sistemde (R3)	0.942	4557.1x-9.4445
Kimyasal Kinetik F(1)	0.947	4963.3x-8.0292
Kimyasal Kinetik F(2)	0.957	5611.1x-7.0368
Kimyasal Kinetik F(3)	0.965	6302.2x-5.981
Power law (P2)	0.857	1447.4x-12.076
Power law (P3)	0.585	476.76x-13.115
Power law (P4)	-	-
Avrami-Erofeev eşitliği (A2)	0.895	1749.4x-11.611
Avrami-Erofeev eşitliği (A3)	0.735	678.15x-12.806
Avrami-Erofeev eşitliği (A4)	0.955	10707x-4.1125
Parabolic law (D1)	0.951	10183x-2.7221
Holt-Cutler-Wadsworth eşitliği (D2)	0.954	10571x-2.817
Jander eşitliği (D3)	0.957	10979x-3.6951
Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4)	0.955	10707x-4.1125

Lignoselülozik yapıda, ligninin daha yüksek sıcaklıkta bozunması bu basamağın kimyasal kinetikle kontrol edilmesine neden olmaktadır (Di Balsi 2008; Yorulmaz ve Atımtay, 2009).

**Tablo 7.3.** Mobilya fabrikası atık tozunun Coast Redfern metoduna göre belirlenen kinetik parametreleri

Bozunma basamağı	Uygun model eşitliği	E(kJ/mol)	Ln(A/dak <sup>-1</sup> )
Hemiselüloz-selüloz basamağı (ikinci bozunma basamağı)	Ginstling- Brounshtein eşitliği (D4)	77.54	10.45
	Jander eşitliği (D3)	82.32	11.60
Ligninin bozunma basamağı (üçüncü bozunma basamağı)	Kimyasal Kinetik F(3)	52.40	5.07
Toplam bozunma kinetiği	Kimyasal Kinetik F(3)	54.89	9.33

Hemiselüloz-selülozun bozunma basamağı ile ligninin bozunma basamağını en iyi temsil eden teorik katı faz bozunma denklemin farklı olması, hemiselüloz-selülozun ligninden daha düşük sıcaklıkta bozunması ve bu esnada numunenin yapısının değişmesinden kaynaklanmaktadır (Özçimen, 2007).

Hemiselüloz ve selülozun bozunma basamağını temsil eden ikinci bozunma basamağının aktivasyon enerjisinin yüksek olması ligninin bozunma basamağına göre toplam ağırlık kaybının fazla olması yani daha fazla miktarda uçucu bileşenin açığa çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca açığa çıkan uçucu bileşenin etkin olarak uzaklaştırılmamasının kütle transfer direncinin ve basıncın artmasına yol açtığı bilinmektedir (Koçkar ve diğ. 2000). Bunun sonucu olarak da ayrışmanın zorlaştığı ve aktivasyon enerjisinin hemiselüloz ve selülozun bozunma basamağı için yüksek elde edildiği düşünülmektedir. Bu durum ikinci bozunma basamağını en iyi temsil eden teorik modellerin neden difüzyon modelleri olduğunu da açıklamaktadır.

Aynı yöntemle toplam bozunma basamağı için en uygun model, kimyasal kinetik F(3) olarak belirlenmiştir. Bu durum numunede bulunan ve özütlenen madde oranını arttıran katkılardan ileri gelmektedir (Yorulmaz ve Atımtay, 2009). Termal bozunma modelleri belirlendikten sonra Coats-Redfern metodu ile ikinci, üçüncü bozunma basamakları ve toplam bozunma için aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır. Belirlenen değerler Tablo 7.3’de verilmektedir. Hemiselüloz ve selülozun bozunduğu ikinci basamak için Jander eşitliği (D3), Ginstling Brounshtein eşitliğinden (D4) hesaplanan aktivasyon enerjileri literatürde benzer örnekler için hava ortamında gerçekleştirilen termal bozunma işleminde hesaplanan değerlerden yüksek bulunmuştur. Bu durumun ortamda bulunan oksijenin katalizleyici etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Azot atmosferinde odunun termal bozunması esnasında ikinci basamağın sıcaklığı düşmektedir ve aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmaktadır (Gao, 2004). Aynı şekilde üçüncü bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri literatürde hava ortamında

verilen değerden daha yüksek bulunmuştur. Bu bölgede yanma ve piroliz olmasına bağlı olarak parçalanma üzerinde etkili olan mekanizma da değişiklik göstermektedir. Katının parçalanması azot atmosferinde gerçekleştiriliyorsa kimyasal kinetik, oksijen bulunan atmosferde gerçekleştiriliyorsa oksijenin difüzyonu da etkili olabileceği anlaşılmıştır.

## 8. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, önemli bir biyokütle kaynağı olan mobilya fabrikası atık tozunun pirolizine çeşitli işlem parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı, pelet boyutu, peletleme basıncı, piroliz süresi, azot akış hızı, katalizör türü ve katalizör oranı) etkisi incelenmiştir.. Piroliz parametrelerinin, ürün verimi yanında ürün karakterizasyonu üzerine etkisi ortaya konulduğu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- ❖ Piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı buna bağlı olarak piroliz dönüşümünün arttığı ve sıvı ürünün en yüksek olarak elde edildiği sıcaklık 600 °C olarak tespit edildi.
- ❖ Isıtma hızının, piroliz sırasında uçucu madde çıkış hızını etkilediği, artan ısıtma hızıyla numunenin ısıl parçalanma ve uçucu madde çıkış hızının arttığı gözlemlendi. Hızlı ısıtma, numunenin düşük sıcaklıkta kalma süresini kısalttığından, katı ürün verimde azalma, sıvı ürün verimi ise artış olduğu saptandı.
- ❖ Toplam dönüşüm ve katı ürün verimi kalma süresinin değişiminden önemli ölçüde etkilenmediği fakat kalma süresinin artışı ile gaz ürün veriminin arttığı belirlendi.
- ❖ Dinamik koşullarda elde edilen piroliz katı ürün veriminin, statik koşullarda elde edilen ürün veriminden düşük olduğu ve inert akışkan akış hızı arttıkça piroliz katı ürün veriminin azalıp, piroliz dönüşümünün arttığı belirlendi.
- ❖ Peletleme basıncının piroliz katı ürün verimi üzerine etkisi olmadığı fakat sıvı ürün verimi ile ters, gaz ürün verimiyle doğru orantılı olduğu saptandı.
- ❖ Pelet halinde pirolizinin ürün verimi üzerine etkili olmadığı sonucuna varıldı.
- ❖ Piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürünlerdeki alifatik yapının azalıp, aromatik yapıca zenginleştiği ve daha kararlı bir yapı kazandığı saptandı.
- ❖ Sıcaklık ve ısıtma hızı arttıkça, charın gözenek yapısında gelişme olduğu görüldü. Katalizörle aktive edilmiş hammaddenin pirolizi sonucu elde edilen SEM görüntüleri incelediğinde, saf numuneden farklı gözenek yapısına sahip katı ürünler elde edildiği saptandı. Özellikle KOH ve NaOH ile aktive edilen katı ürünlerin gözenek yapısında belirgin bir gelişme sağlandığı görüldü.
- ❖ Uygun koşullarda çalışıldığında çevreye dost yenilenebilir enerji kaynağı olan mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi ile değerli sıvı ve katı ürünlerin elde edilebileceği

belirlendi ve sıvı ürünün daha ileri çalışmalarda yapısal olarak incelenmesinde yarar olduğu düşünüldü.

## KAYNAKLAR

**Aboulkas, A., El harfi, K., El bouadili, A., Nadifiyine, M., Benchanaa, M., Mokhlisse, A.** 2009. Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry, *Fuel Processing Technology*, **90**, 722–728.

**Aboulkas, A., El harfi, K., El bouadili, A.**, 2010. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Conversion and Management*, **51**, 1363–1369.

**Altun N. E., Hiçylmaz C.**, 2002. Alpagut-Dodurga Atık Kömürlerinin Değerlendirilmesi, *13 Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, (29-31 Mayıs 200), Zonguldak, 113-123.

**Al-Widyan, Tashtoush G., Hamasha M.**, 2006. Combustion and emissions of pulverized olive cake in tube furnace, *Energy Conversion and Management*, **47** (11-12), 1588-1596,

**Angın Dilek**, 2005. Aspir (Charthamus Tinctorius L.) Tohumu Pres Küspesinin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi, *Doktora tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

**Apaydın-Varol E., Pütün E., Pütün A. E.**, 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, **86**, 1892–1899

**Ateş F.**, 2001. Erupharbia rigida'nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.

**Ateş, F., Pütün, A. E., Pütün, E.** 2006. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel*, **85**, 1851-1859.

**Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A. E.**, 2004. Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 779–790.

**Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A. E.**, 2005. Catalytic pyrolysis of perennial shrub, Euphorbia rigida in the water vapour atmosphere, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73**, 299–304.

**Baxter, L.**, 2005. Biomass-coal co combustion: opportunity for affordable renewable energy, *Fuel*, **84**, 1295-1302.

**Benk, A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A.**, 2003. Bitki Atıklarının Katı Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*.

**Bridgwater, A.V., 1990.** Biomass pyrolysis technology, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (Eds.), *Elsevier Applied Science*, London, **2**, 489-496.

**Bridgwater, A.V., 2003.** Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, **91**, 87-102.

**Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C., 2000,** Fast Pyrolysis Process for biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**, 1-73.

**Bridgwater, A.V., 1994.** Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis A*, **116**, 5-47.

**Bridgwater, A.V., 1996,** Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catalysis Today*, **29**, 285-295

**Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991,** A.V. Bridgwater (Ed.), Pyrolysis liquids upgrading and utilisation, *Elsevier Appl. Science*, in pres.

**Bridgwater, A.V. and Cottam, L.M., 1992.** Costs and opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Biomass Energy, Ind. Environ. 6th E.C. Conf., Edited by Grassi G., Collina A., Zibetta, H., Elsevier, London, U.K., 679-692.

**Bridgwater, A.V., Toft, A.J., Brammer, J.G., 2002.** A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy reviews*, **6**, 181-248.

**Bridgwater, A.V. ve Grassi, G., 1991.** Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, *Elsevier Applied Science*, England.

**Bonelli, P.R., Della Rocca, P.A., Cerella, E.G. ve Cukierman, A.L. 2001.** Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil nut shells, *Bioresource Tech.*, **76**, 15-22.

**Büker G., 2006.** Bazı türk linyitlerinin ve polistirene karışımlarının; termal parçalanma ve yanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

**Chen G., Andries, J., ve Luo, Z., 2003.** Biomass pyrolysis/gasification for product gas production the overall investigation of parametric effects, *Energy Conv.Manag.*, **44**, 1875-1884.

**Cuoci Alberto, Tiziano Faravelli, Alessio Frassoldati, Silvia Granata, Gabriele Migliavacca, Eliseo Ranzi, Samuele Sommariva, 2007.** A General Mathematical Model

of Biomass Devolatilization Note 1. Lumped kinetic models of cellulose, hemicellulose and lignin, Italian Combustion Institute.

**Demirbaş, A.,** 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, *Energy Conversion and Management*, **42**, 1357-1378.

**Demirbaş, A.,** 2005. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**, 29-33.

**Demirbaş, A. and Arın, G.,** 2002. An overview of biomass pyrolysis, *Energy Sources*, **24**, 471-482.

**Demirbaş A.,** 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **72**, 243-248.

**Demirbaş A.,** 2002. Analysis of Liquid Products From Biomass Via Flash Pyrolysis, *Energy Sources*, **24**, 337-345.

**Di Blasi, C.,** 2008. Modelling Chemical and Physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 47-90.

**Dupont C., J. M., Commandré, P., Gauthier, G., Boissonnet, S., Salvador, D.,** 2008. Schweich Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K, *Fuel*, **87**, 1155-1164.

**Durak, Y.,** 2007. Bazı polimerler, alternatif yakıt kaynakları ve ikili karışımlarının yanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

**Encinar J M., Bertan F. J., Ramira A., Gonzalez J F.,** 1998. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables, *Fuel processing Technology*, **55**, 219-233.

**Encinar J.M., Gonzalez J.F., Gonzalez J.** 2000. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions, *Fuel Processing Technology*, **68**, 209-222.

**Flynn, J. H. And Wall, L. A.,** 1966. General treatment of thermogravimetry of polymers, *J. Res. Bur. Stand.*, **70 A**, 487-489

**Gao. M.,** 2004. Thermal degradation of wood in air and nitrogen treated with basic nitrogen compounds and phosphoric acid, *Combustion Science and Technology*, **176**, 2057-2070.

**Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J.,** 2005, Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3003-3012.

**Gonzalez J.F., Gonzalez-Garcia C., Ramiro A., Gonzalez J., Sabio E., Ganan J., Rodriguez M.,** 2004. Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler , *Biomass & bioenergy*, **27/2**, 145-154,

**Goyal, H.B., Seal D., Saxena R.C,** 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**, 504-517.

**Gündüz T.,** 2007, İnrümental Analiz, Gazi kitabevi.

**Gürleyik E.,** 2006. Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

**Hacıoğlu, K.,** 2007. Biyokütlenin Kullanıldığı Termokimyasal Dönüşüm Proseslerinin Modellenmesi Ve Ekserji Analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

**Haykiri-Acma, H., S. Yaman,** 2010. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis, *Renewable Energy*, **35**, 288-292.

**Hussam A., Anı, F. N., , Darus, A. N., Zamil Ahmed, Z.** 2006. Thermogravimetric and Thermochemical Studies of Malaysian Oil Palm Shell Waste, *Jurnal Thecnology*, **45(A)** Dis. 43-53

**Işıkdağ, M. A.,** 2007, Değişik Biyokütle Kaynaklarından Pirolyz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi ve Elde Edilen Ürünlerin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

**Karagoz S., Thallada B., Akinori M., Yusaku S.,** 2005. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment, *Fuel*, **84**, 875-884.

**Katyal, S.,** 2003, Carbonisation of baggase in fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics, *Renewable Energy*, **28**, 713-725.

**Kaygusuz, K. M.F. Türker,** 2002. Biomass energy potential in Turkey, *Renewable Energy*, **26**, 661-678.

**Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H.,** 1998. Enstrümental Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık.

**Kırveli Ş.**, 2007. Biyokütle Enerji Kaynağı Olarak Pirinanın Doğrudan Yakılmasında Klinoptilolit Kullanımının Isıl Davranış Ve Emisyon Değerlerine Etkilerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans*, Ege Üniversitesi, Tezi, Fen bilimleri Enstitüsü.

**Kissenger, H. E.**, 1957, Reaction kinetics in DTA, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.

**Koçkar G., Eryaşar A.**, 2007. An Application of Solar Energy Storage in the Gas:Solar Heated Biogas Plants, *Energy Sources, Part A*, **29**, 1513–1520.

**Koçkar Ö.M., Onay Ö., Pütün A.E., Pütün E.**, 2000. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil. *Energy Sources*, **22**, 10, 913-924.

**Kop, F., Taşar, Ş., Yılgin, M., Duranay, N.**, 2010. Fındık Kabuğunun Pelet Halinde Ani Pirolyzi, Bildiriler CD'si, ÇDT 7-134, *UKMK-9, Dokuzuncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 22-25 Haziran, Gazi Üniversitesi, Ankara.

**Li, S., S., Xu, Shuqin L., Chen Y., Qinghua L.**, 2004, Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201– 1211.

**Lu, C., Song, W., Lin, W.**, 2009. Kinetics of biomass catalytic pyrolysis. *Biotechnology Advances*, **27**, 583–587.

**McKendry, P.**, 2002. Energy production from biomass (Part I): Overview of biomass, *Bioresource Technology*, **83**, 37–46.

**McKendry, P.**, 2002b, Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, **83**, 47-54.

**Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H.** 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*, **20**, 848-889.

**Morf P.O.**, 2001. Secondary reaction of tar during thermochemical biomass conversion, doktora tezi, swiss federal institute of technology zurich.

**Obenberger I., Thek G.**, 2004. Physical Charaterisation and Chemical Composition of Densified Biomass fuels with Regard to Their Combustion Behaviour, *Biomass & Bioenergy*, **27**, 653-669.

**Onay, O., O.M. Koçkar**, 2006. Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil, *Fuel*, **85**, 1921-1928.

**Orfao, J. J. M., Altunes, F. J. A.**, 1999, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent peactions model, *Fuel*, **78**, 349-358.

**Özbay N., Pütün A. E., Pütün E.,** 2001. Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **60**, 89–101.

**Özbay N., Apaydın-Varol E., Uzun B. B., Pütün A. E.,** 2008. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis, *Energy*, **33**, 1233– 1240.

**Özbay N., Uzun B. B., Apaydın-Varol E., Pütün A. E.,** 2006. Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions, *Fuel Processing Technology*, **87**,1013–1019

**Özçimen, D.** 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 240s.

**Özyurtkan H. M.,** 2006. Melez Kavağın Karbonizasyonu, Petrol ve Doğal Gaz Müh., *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

**Pindoria, R. V., Megaritis, A., Herod, A. A., and Kandiyoti, R.** 1998. A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics, *Fuel*, **77**, 15, 1715-1726.

**Pütün E.,** 2010. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst, *Energy*, **35**, 2761-2766

**Pütün E., Ateş F., Pütün A. E.,** 2008. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres, *Fuel*, **87**, 815–824

**Pütün E., B.B.Uzun, A.E.Pütün,** 2006. Production of biofuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere, *Biomass & Bioenergy*, **30**, 592-598.

**Pütün A. E., Özbay N., Önal E., Pütün E.,** 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, *Fuel Processing Technology*, **86**, 1207-1219.

**Pütün A. E., Apaydın, E., Pütün, E.,** 2002, Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition, *Energy*, **27**, 703–713.

**Pütün A. E., Apaydın, E., Pütün, E.,** 2004, Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, *Energy*, **29**, 2171–2180.

**Pütün A. E., Önal E., Uzun B. B., Özbay N.,** 2007. Comparison between the “slow” and “fast” pyrolysis of tobacco residue , *Industrial Crops and Products*, **26**, 307–314.

**Sarioğlu N.** 2007. Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolyzi ile Ürünlerin Karakterizasyonu, *Yüksek lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

**Shen, J., Wang X.S., Garcia-Perez M., Mourant D., Rhodes M. J., Li C. Z.,** 2009. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass, *Fuel*, **88**, 1810-1817.

**Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M. R., Ray, A.,** 2000. Modeling of pyrolysis in wood: a review, *SESI-Journal*, New Delhi, India, **10**, 41–62.

**Şenol H.,** 2006. Tinkal'ın termal gravimetrik analizinin incelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 63s.

**Şensöz S., Can M.,** 2002. Pyrolysis of Pine (*Pinus Brutia* Ten.) Chips: 1. Effect Of Pyrolysis Temperature And Heating Rate On The Product Yields, *Energy Sources*, **24**, 347–355,

**Şensöz S., Demiral I., Gerçel H. F.,** 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis, *Bioresource Technology*, **97**, 429–436

**Tiftik B. E.,** 2006. Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

**Uzun B.B., Apaydın Varol E., Ateş F., Özbay N., Pütün A.E.,** 2009. Synthetic fuel production from tea waste: Characterization of bio-oil and bio-char, *Fuel*, **89**, 176-184.

**Uzun B. B., Pütün A. E., Pütün E.,** 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, **97**, 569–576.

**Uzun B. B., Pütün A. E., Pütün E.,** 2007. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **79**, 147–153.

**URL\_1:** [http://www.emo.org.tr/ekler/80a2d63cef1d5d7\\_ek.pdf](http://www.emo.org.tr/ekler/80a2d63cef1d5d7_ek.pdf), Erişim: 03.06.2011

**URL\_2:** <http://www.istanbul.edu.tr/eng2/metalurji/sem.htm>, Erişim: 21.02.1011

**Van de Velden, Baeyens M. J., Brems A., Janssens B., Dewil R.,** 2010. Fundamentals kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction, *Renewable Energy*, **35**, 232-242.

**Varol E. A.,** 2007. Farklı Biyokütlelere Değişik ısı işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

**Vigourox, R. Z.,** 2001. Pyrolysis of biomass, Kungly Tekniska Högskolan, Royal Institute of Technology, *Doktora Tezi*, Departmen of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, 144, 1104-3466, Stockholm.

**Wang C., Du Z., Pa J., Li J., Yang Z.,** 2007. Direct conversion of Biomass to bio-petroleum at low temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **78**, 438-444.

**Wentlandt, W. W.,** 1986, Thermal Analysis, Jhon Wilwy and Sons, Inc, Third Edition, pp. 57-83, Newyork.

**Wild, P.J., den Uil H., Reith J.H., Kiel J.H.A, Heeres H.J.,** 2010. Biomass valorisation by staged degasification: A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85**, 124-133,

**Williams, P.T. and Nugranad, N.** 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy*, **25**, 493-513.

**Yakar, N. ve Bilge, E.,** 1996. *Genel Botanik*, 230.

**Yaman, S.** 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energy Conversion & Management*, **45**, 651–671.

**Yaman S., Şahan M., Haykırı-Açma, H., Şeşen, K., Küçükbayrak S.,** 2001. Fuel Briquettes from Biomass-Lignite Blends, *Fuel Processing Technology*, **72**, 1-8.

**Yamanlar S. ,** 2005. Biyokütle ve Dönüşüm Teknolojisi Ders Notları, İTÜ.

**Yorgun S., Şensoz S., Koçkar O.M.,** 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunower-extracted bagasse, *Biomass and Bioenergy*, **20**, 141-148.

**Yorulmaz, Y. S., Atımtal, T. A.** 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis, *Fuel Processing Technology*, **90**, 939-946.

**Xiao R., Chen X., Wang F., Yu G.,** 2010. Pyrolysis pretreatment of biomass for entrained-flow gasification, *Applied Energy*, **87**, 149-155.

**Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E.,** 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, **23**, 357 – 366.

**Zhongyang, L., Shurong, W., and Kefa, C.,** 2004. A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor, *Renewable Energy*, **30**, 377-392.

## EKLER

### Ek 1. Piroliz deney sonuçları

Numune ve deney no	Katı ürün verimi	Sıvı ürün verimi	Gaz ürün verimi
MAT-1	32.29	52.05	15.66
MAT-2	25.65	54.69	19.66
MAT-3	22.65	54.73	22.63
MAT-4	21.38	35.19	43.43
MAT-5	29.55	37.40	33.06
MAT-6	33.57	44.53	21.91
MAT-7	35.99	47.81	16.20
MAT-8	33.70	50.53	15.78
MAT-9	32.31	40.60	27.10
MAT-10	32.14	46.83	21.04
MAT-11	33.35	34.68	31.98
MAT-12	31.36	46.42	22.23
MAT-13	29.06	46.51	24.44
MAT-14	29.06	54.63	16.32
MAT-15	25.01	54.69	20.31
MAT-16	24.67	52.68	22.66
MAT-17	29.49	40.44	30.08
MAT-18	29.44	45.44	25.13
MAT-19	28.42	45.85	25.73
MAT-20	26.65	46.05	27.30
MAT-21	25.49	51.78	22.74
MAT-22	25.49	51.78	22.74
MAT-23	32.56	43.03	24.42
MAT-24	31.98	48.43	19.60
MAT-25	31.70	50.05	18.26
MAT-26	29.70	50.79	19.52
MAT-27	29.65	53.65	16.70
MAT-28	23.35	47.36	29.29
MAT-29	25.86	57.16	16.98
MAT-30	25.65	54.69	19.66
MAT-31	25.43	50.29	24.28
MAT-32	27.05	51.75	21.20
MAT-33	26.71	51.42	21.87
MAT-34	25.65	54.69	19.66
MAT-35	25.64	49.06	25.31
MAT-36	30.59	38.34	31.07
MAT-37	29.06	54.63	16.32
MAT-38	28.73	41.68	29.60
MAT-39	28.29	36.65	35.07
MAT-40	28.39	40.08	31.53
MAT-41	29.32	41.45	29.24
MAT-42	29.06	54.63	16.32
MAT-43	28.41	49.66	21.93
MAT-44	27.54	54.77	17.70
MAT-45	27.63	36.07	36.29
MAT-46	26.54	44.84	28.61
MAT-47	24.98	50.47	24.54
MAT-48	23.32	52.21	24.47
MAT-49	20.31	51.09	28.60
MAT-50	18.56	53.60	27.83

## ÖZGEÇMİŞ

Şeyda TAŞAR, 1986 yılında ELAZIĞ'da doğdu. Lise eğitimini Elazığ Balakgazi Lisesi (YDA) tamamladı. 2004-2008 yılları arasında Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünü birincilik derecesi ile bitirerek Kimya Mühendisi Unvanını aldı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı, 2009 Şubat tarihinden itibaren Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.