ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİGNOSELÜLOZİK YAPIDAKİ BİYOKÜTLE PİROLİZİNE METAL DESTEKLİ MCM-41 KATALİZÖRLERİN ETKİSİ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Tuğçe ULAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Tuğçe ULAŞ tarafından hazırlanan **"Lignoselülozik Yapıdaki Biyokütle Pirolizine Metal Destekli MCM-41 Katalizörlerin Etkisi ve Ürünlerin Karakterizasyonu"** adlı tez çalışması 09/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Muammer CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mehlika PULAT
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

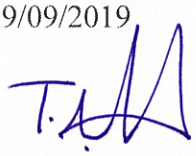
Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü V.

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

09/09/2019



Tuğçe ULAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİGNOSELÜLOZİK YAPIDAKİ BİYOKÜTLE PİROLİZİNE METAL DESTEKLİ MCM-41 KATALİZÖRLERİN ETKİSİ VE ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Tuğçe ULAŞ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

Bu çalışmada, lignoselülozik biyokütle olarak Ankara ilinde meyve bahçesinde yetiştirilen kayısı meyvesinin çekirdeğine ait kabuklar kullanılarak yapılan piroliz işleminden elde edilen ürünlerin verimine metal destekli MCM-41 katalizörlerin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmada öncelikle; lignoselülozik yapıdaki kayısı çekirdeği kabuğunun pirolizine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 400, 450, 500, 550 ve 600°C'de piroliz deneyleri yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 500°C optimum koşul olarak belirlenmiştir. Katalizörün ürün verimine etkisini incelemek amacıyla metal destekli MCM-41 katalizörleri (metal: alüminyum, kobalt, demir) 500°C piroliz sıcaklığında biyokütle ile farklı oranlarda (%1 ve %2) karıştırılarak katalitik piroliz deneyleri yapılmıştır. Katalizör kullanımının sıvı ürün verimini ve toplam dönüşüm (gaz+sıvı ürün verimi) değerini arttırdığı belirlenmiştir. Çalışmanın son aşamasında piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektroskopisi, sıvı ürünlerin alifatik/aromatik fraksiyonlarının dağılımları ise GC-MS tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca piroliz işlemlerinden elde edilen katı ürünlerin BET analizleri yapılarak yüzey alanı belirlenmiştir.

Eylül 2019, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Lignoselülozik biyokütle, kayısı çekirdeği kabuğu, piroliz, metal destekli MCM-41 katalizör

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF METAL SUPPORTED MCM-41 CATALYSTS ON LIGNOCELLULOSIC BIOMASS PYROLYSIS AND PRODUCT CHARACTERIZATION

Tuğçe ULAŞ

Ankara University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

In this study, it was aimed to investigate the effect of metal supported MCM-41 catalysts on the yield of products obtained from pyrolysis porcess using apricot kernel shells grown in orchard in Ankara province as lignocellulosic biomass. Firstly; pyrolysis experiments were carried out at 400, 450, 500, 550 and 600^0C in order to investigate the effect of temperature on pyrolysis of apricot kernel shell of lignocellulosic structure. 500^0C is the optimum condition where the highest liquid product yield is obtained. In order to investigate the effect of catalyst on product yield, catalytic pyrolysis experiments were performed by mixing metal supported MCM-41 catalysts (metal: aluminium, cobalt, iron) with biomass in different ratios (%1 and %2) at 500^0C pyrolysis temperature. It has been found that the use of catalyst increases the liquid product yield and total conversion (gas + liquid product yield). In the last stage of the study, the functional group analysis of the liquid products obtained from the pyrolysis experiments were characterized by FT-IR spectroscopy and distribution of aliphatic/aromatic fractions of the liquid products using GC-MC technique. In addition, the surface area of solid products obtained from pyrolysis process was determined by BET analysis.

September 2019, 68 pages

Key Words: Lignocellulosic biomass, apricot kernel shell, pyrolysis, metal supported MCM-41 catalyst

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden değerli bilgilerini, zamanını, yardımını ve desteğini esirgemeyen değerli yüksek lisans danışman hocam Sn. Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, beni yönlendiren Sn. Prof. Dr. Muammer CANEL'e ve Sn. Prof. Dr. Zarife MISIRLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı),

Deneysel hammaddemin elementel analizini gerçekleştiren TSE Uzman Yardımcısı Sacide GİRAYHAN'a (Türk Standardları Enstitüsü Kimya Laboratuvarı Ankara Müdürlüğü),

Deneysel çalışmam sonucunda elde ettiğim ürünlerin GC-MS analizlerini gerçekleştiren Yüksek Mühendis Fulya GÖKÇEN ZOR'a ve TSE Uzmanı Melike DAMAR'a (Türk Standardları Enstitüsü Kimya Laboratuvarı Ankara Müdürlüğü),

Manevi yardımlarını esirgemeyen Türk Standardları Enstitüsü Kimya Laboratuvarı Ankara Müdürlüğü çalışma arkadaşlarıma,

Hayatımın her alanında beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Tuğçe ULAŞ

Ankara, Eylül 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **4**
2.1 Biyokütle **4**
2.1.1 Lignoselülozik biyokütlenin yapısı **5**
2.1.1.1 Selüloz **6**
2.1.1.2 Hemiselüloz **6**
2.1.1.3 Lignin **7**
2.1.2 Biyokütle kaynakları **8**
2.2 Biyokütle Kaynağı: Kayısı **9**
2.3 Lignoselülozik Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri **10**
2.3.1 Piroliz **11**
2.3.2 Pirolizi etkileyen faktörler **13**
2.4 MCM-41 Katalizörler **15**
2.5 Kaynak Özetleri **16**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**
3.1 Materyal **20**
3.2 Yöntem **21**
3.2.1 Kullanılan biyokütlenin ön analiz tayinleri **21**
3.2.1.1 Nem tayini **22**
3.2.1.2 Kül tayini **22**

3.2.1.3 Uçucu madde tayini 23
3.2.1.4 Sabit karbon tayini..... 23
3.2.2 Biyokütlenin bileşen analizi..... 24
3.2.2.1 Ekstraktif madde tayini..... 24
3.2.2.2 Hemiselüloz miktarı tayini 24
3.2.2.3 Lignin miktarı tayini..... 25
3.2.2.4 Selüloz miktarı tayini..... 25
3.2.3 Kullanılan biyokütlenin elementel analizi 26
3.3 Hammaddenin Pirolizi..... 26
3.4 Termal Analiz..... 28
3.5 Sıvı Fazın Karakterizasyonu..... 29
3.5.1 Sıvı fazın GC-MS analizi 29
3.5.2 Sıvı fazın FT-IR analizi..... 30
3.6 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi..... 30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI..... 31
4.1 Piroliz Deneyleri..... 34
4.2 Katalizörün Kullanıldığı Piroliz Deneyleri..... 36
4.3 Sıvı Fazın Karakterizasyonu..... 41
4.3.1 Sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları 41
4.3.2 Sıvı fazın FT-IR analiz sonuçları..... 52
4.4 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi..... 59
5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... 60
KAYNAKLAR 62
ÖZGEÇMİŞ..... 68

KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer- Emmet- Teller
Al-MCM-41	Yapısına Alüminyum Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
Co-MCM-41	Yapısına Kobalt Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
Fe-MCM-41	Yapısına Demir Yerleştirilen MCM-41 Katalizörü
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC/MS	Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
TSE	Türk Standardları Enstitüsü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Yıl bazında ülkelerin kayısı üretim miktarları (%) 2

Şekil 2.1 Selüloz molekülü 6

Şekil 2.2 Hemiselülozun monomerlerinin kimyasal yapısı 7

Şekil 2.3 Lignin molekülü 8

Şekil 2.4 Biyokütle kaynakları 9

Şekil 2.5 Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri 10

Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan lignoselülozik biyokütle a. kayısı çekirdeği kabuğu, b. deneylerde kullanılan öğütülmüş hali 20

Şekil 3.2 Sonokimyasal yöntemle sentezlenen metal destekli MCM-41 katalizörlerin SEM görüntüleri a. Al-MCM-41, b. Co-MCM-41, c. Fe-MCM-41 21

Şekil 3.3 Piroliz sisteminin şematik gösterimi (A) azot gazı tüpü, (B) rotametre, (C) termoçift, (D) sıcaklık kontrol birimi, (E) borusal fırın, (F) reaktör, (G) numune, (H) kondansatör, (I) soğutma ünitesi, (J) sıvı ürün toplama haznesi, (K) gaz ürün toplama haznesi 26

Şekil 4.1 Kayısı çekirdeği kabuğu için TGA analiz sonucu 32

Şekil 4.2 Kayısı çekirdeği kabuğunun FT-IR spektrumu 33

Şekil 4.3 400-600^{0}C sıcaklık aralığında piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimleri 35

Şekil 4.4 500^{0}C sıcaklıkta %1 oranında katalizör ilavesinin piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimlerine etkisi 37

Şekil 4.5 500^{0}C sıcaklıkta %2 oranında katalizör ilavesinin piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimlerine etkisi 38

Şekil 4.6 500^{0}C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen toplam dönüşüm üzerine katalizör yüzdesinin etkisi 39

Şekil 4.7 500^{0}C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi 39

Şekil 4.8 500^{0}C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen katı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi 40

Şekil 4.9 500^{0}C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen gaz ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi 41

Şekil 4.10 Kayısı çekirdeği kabuğunun 500^{0}C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 42

Şekil 4.11 500^{0}C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 43

Şekil 4.12 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 44
Şekil 4.13 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 45
Şekil 4.14 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 47
Şekil 4.15 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 48
Şekil 4.16 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı 49
Şekil 4.17 Selülozun termal bozunma mekanizması 51
Şekil 4.18 Ligninin termal bozunma mekanizması 51
Şekil 4.19 Kayısı çekirdeği kabuğunun 400^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu 53
Şekil 4.20 Kayısı çekirdeği kabuğunun 450^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu 53
Şekil 4.21 Kayısı çekirdeği kabuğunun 500^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu 54
Şekil 4.22 Kayısı çekirdeği kabuğunun 550^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu 54
Şekil 4.23 Kayısı çekirdeği kabuğunun 600^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu 55
Şekil 4.24 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvının FT-IR spektrumu 56
Şekil 4.25 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Al -MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvının FT-IR spektrumu 56
Şekil 4.26 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvının FT-IR spektrumu 57
Şekil 4.27 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvının FT-IR spektrumu 57
Şekil 4.28 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvının FT-IR spektrumu 58
Şekil 4.29 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvının FT-IR spektrumu 58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Kayısı çekirdeği kabuğunun elementel analiz sonuçları (%)..... 31

Çizelge 4.2 Kayısı çekirdeği kabuğunun ön analiz sonuçları (%) 31

Çizelge 4.3 Kayısı çekirdeği kabuğunun bileşen analiz sonuçları (%)..... 31

Çizelge 4.4 400-600^{0}C sıcaklık aralığında yapılan piroliz deneyleri ile elde edilen ürünlerin verimleri 34

Çizelge 4.5 % 1 ve % 2 oranlarında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deneylerinin ürün verimleri 37

Çizelge 4.6 Kayısı çekirdeği kabuğunun 500^{0}C'deki pirolizinden elde edilen sıvı üründeki bileşenler..... 42

Çizelge 4.7 500^{0}C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler 43

Çizelge 4.8 500^{0}C sıcaklıkta % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler 45

Çizelge 4.9 500^{0}C sıcaklıkta % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler 46

Çizelge 4.10 500^{0}C sıcaklıkta % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler 47

Çizelge 4.11 500^{0}C sıcaklıkta % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler 48

Çizelge 4.12 500^{0}C sıcaklıkta % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler 49

Çizelge 4.13 500^{0}C sıcaklıkta biyokütle pirolizinden ve % 1 -% 2 oranında farklı katalizörlerin varlığında yapılan piroliz işlemlerinden elde edilen katı fazların BET yüzey alanı ve gözenek hacmi..... 59

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi, nüfus artışı, hızla gelişen ülkeler ve sanayileşme enerji kaynaklarının hızlı tükenmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmuştur. Mevcut fosil yakıt rezervlerinin miktarındaki azalma ve büyük miktarlarda fosil yakıt tüketimine bağlı olarak gelişen çevre kirliliği, yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynaklara olan ilgiyi arttırmıştır (Müsellim 2018).

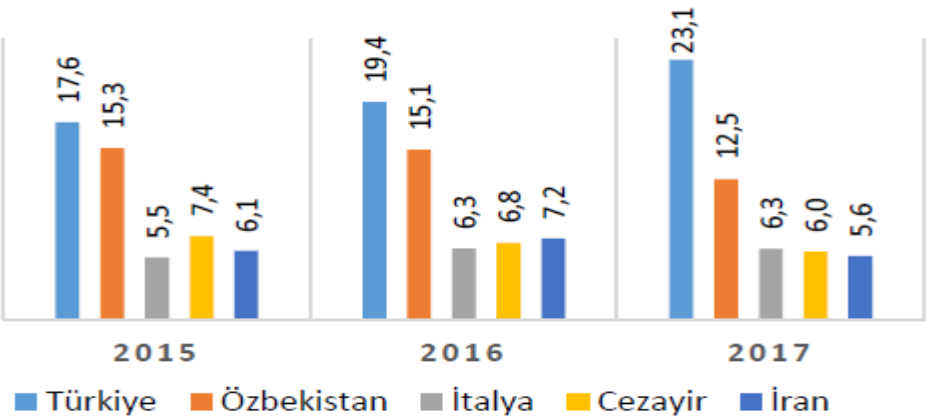
Sürekli artan enerji talebi ve sınırlı fosil yakıt rezervleri bilim insanlarını alternatif enerji kaynakları olan yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynakları aramaya yöneltmiştir. Temiz, çevre dostu, yenilenebilir ve sürdürülebilir bir kaynak olan biyokütle; kömür, petrol ve doğalgazdan sonraki dördüncü büyük enerji kaynağı olarak yakın gelecekteki enerji için en umut verici yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir (Yin 2012).

Biyokütle, fotosentez ile atmosfere salınan karbonu azaltma bakımından da değerlidir ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için de kullanılabilir. Bunların sonucu olarak, günümüzde küresel enerji talebinin %19'u yenilenebilir kaynaklar aracılığıyla karşılanmakta ve biyokütle, yıllık %2,5'luk bir artış oranı ile küresel enerji talebine katkıda bulunmaktadır (Müsellim 2018).

Biyokütle içinde depolanan enerji doğrudan biyolojik veya termokimyasal yöntemlerle kullanılabilir hale getirilir. Termokimyasal yöntemler biyolojik yöntemlerden daha hızlı ve daha etkilidir. En yaygın olarak kullanılan termokimyasal işlemlerden birisi, pirolizdir. Biyokütle pirolizle inert, oksijensiz ortamda katı, sıvı ve gaz halinde ayrıştırılır (Huber vd. 2006). Piroliz işleminde elde edilen gaz, katı ve sıvı ürünlerin verimi ara ürünlerin etkileşimi ve hammaddenin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Ürün özellikleri ve bileşimi gibi parametreler piroliz hızı ve verimini etkiler. Ürün oranı hammaddenin özelliklerinden (kimyasal bileşim, kül içeriği ve bileşimi, parçacık boyutu ve şekli, yoğunluk, nem içeriği vb.) ve işlem parametrelerinden (sıcaklık, ısıtma hızı, süpürme gazı tipi, deney süresi, katalizör vb.) etkilenmektedir (Ertaş ve Alma 2010, Sepman ve Goey 2011, Yanik vd. 2013).

Türkiye zengin bir tarımsal biyokütle potansiyeline sahiptir ve Türkiye'de çeşitli tarımsal-kültürel artıklar mevcuttur. Türkiye'deki en önemli biyokütle kaynaklarından birisi gıda işleme endüstrisi atıklarıdır. Kayısı çekideği, fındık kabuğu, üzüm çekirdeği ve kestane kabuğu Türkiye'de elde edilen en önemli biyokütle kaynaklarıdır ve bunlar enerji kaynağı olarak büyük öneme sahiptir (Özçimen ve Ersoy 2010).

Türkiye dünyada önde gelen taze ve kuru kayısı üreticisidir. Kayısı ılıman meyve türlerinin en popüler olanlarından birisidir. Dünyadaki toplam kayısı üretimi 2017 yılında yaklaşık 4,3 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye kayısı üretiminde lider ülkedir (985 bin ton) , Özbekistan (533 bin ton) ve İtalya (266 bin ton) diğer ana üretici ülkelerdir (Erdoğan ve Kartal 2011, Anonymous 2017).



Şekil 1.1 Yıl bazında ülkelerin kayısı üretim miktarları (%) (Anonymous 2017)

Kayısı çekirdeği kabuğu büyük miktarlarda elde edilen tarımsal bir yan üründür. Yıllar önce bu yan ürünler kırsal alanlarda yakıt olarak kullanılmıştır, ancak şimdi aktif karbon ve sıvı yakıt üretiminin hazırlanmasında kullanılmaya teşvik edilmektedir. Bu nedenle kayısı çekirdeği kabuğunun sıvı yakıt ve aktif karbon üretimlerinde değerlendirilmesi ucuz bir öncül olmasından dolayı önemlidir (Li vd. 2004, Wei vd. 2006, Demirbaş vd. 2008).

Son zamanlarda araştırmacılar çevresel açıdan sürdürülebilir ve verimli süreçler tasarlamak için piroliz, gazlaştırma ve yanma gibi yöntemler kullanarak tarımsal

ormancılık ve endüstriyel üretimden elde edilen lignoselülozik biyokütlenin karakterizasyonu üzerine çalışmalar gerçekleştirmektedir (Lopez-Velazquez vd. 2013).

Bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda bulunan ve tarımsal atık ürünü olarak değerlendirilen kayısı meyvesinin çekirdeğine ait olan kabuğun biyokütle olarak kullanıldığı piroliz işleminden elde edilen ürünlerin verimine metal destekli MCM-41 katalizörlerinin etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Lignoselülozik biyokütle olarak seçilen kayısı çekirdeği kabuğunun katalizör varlığında piroliz işlemiyle ayrıştırılması sonucunda hem daha yüksek verimde ürün elde edilecek olması hem de atıl durumdaki kayısı çekirdeği kabuğunun değerlendirilecek olması çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyokütle

Biyokütle, yapısında başta hidrojen ve karbon bulunduran organik esaslı kütleler için kullanılan genel bir terimdir. Başka bir tanıma göre biyokütle, yaşayan veya yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemelerin genel adıdır. Bu bağlamda bakıldığında biyokütle kavramının oldukça geniş bir kapsama sahip olduğu açıktır.

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan organik madde kaynağıdır. Temel bileşenleri, karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler, biyokütle enerji kaynağı olarak tanımlanır. Diğer bir ifadeyle, yüzyıllık dönemden daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanabilir (Meng vd. 2005).

Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğalgaz gibi tükenmekte olan enerji kaynakları kısıtlı olduğu, ayrıca çevre kirliliği oluşturduğu için biyokütle kullanımı enerji sorununu çözmek için giderek önem kazanmaktadır (Meng vd. 2005).

Fosil yakıtlara alternatif ve yüksek bir kullanım potansiyeline sahip olan biyokütle, geleceğin en önemli enerji kaynaklarından birisidir (McKendry 2002, Tekin ve Karagöz 2013).

2.1.1 Lignoselülozik biyokütlenin yapısı

Atmosferik karbondioksit, su ve güneş enerjisi fotosentez tarafından lignoselülozik biyokütle dokularının sentezi için öncülerdir. Bitkinin yapısını oluşturan bu dokular hemiselüloz, selüloz ve lignin şeklinde kompleks bir matriste düzenlenmiştir.

Hemiselüloz ve selüloz polisakkarit şekerdir; bundan dolayı lignoselülozik biyokütle esas olarak lignin ve karbonhidrattır. Lignin karbonhidrattan daha büyük lignoselüloz biyokütle oranına sahiptir ve ligninin içeriği bitki türlerine bağlıdır (Adhikari 2014).

Lignoselülozik biyokütle bol miktarda bulunan, düşük maliyetli yenilenebilir enerji kaynağı olan kuru bitki maddesini ifade eder ve de enerji temelinde geleneksel yakıttan çok daha ucuzdur.

Lignoselülozik biyokütleden enerji üretmek için şu yollar kullanılabilir:

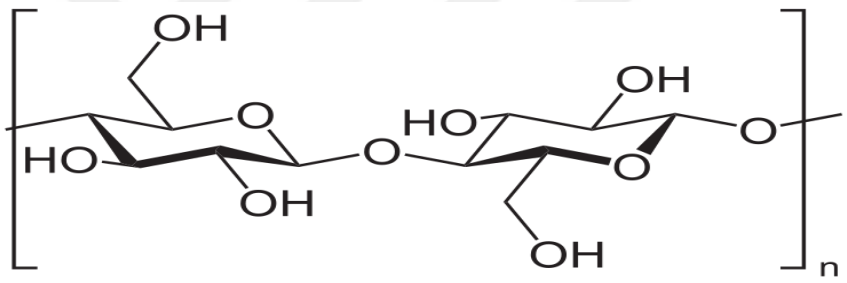
a) Isı üretmek için doğrudan yakma. Bu yöntemle üretilen ısı, ısıtmak için ya da güç üretimi için derhal kullanılmalıdır. Bu yöntem düşük verimlilik sorununun yanında istenmeyen kül birikintilerine neden olmaktadır. Yanmanın yan ürünü olarak açığa çıkan büyük miktarlardaki CO_2 de önemli bir dezavantajdır.

b) Biyokütlenin termokimyasal veya biyokimyasal yollar kullanılarak değerli hidrokarbonlara ve biyoyakıtlara dönüştürülmesi (Dhyani ve Bhaskar 2018).

Lignoselülozik biyokütle esas olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç temel ana maddeden oluşur.

2.1.1.1 Selüloz

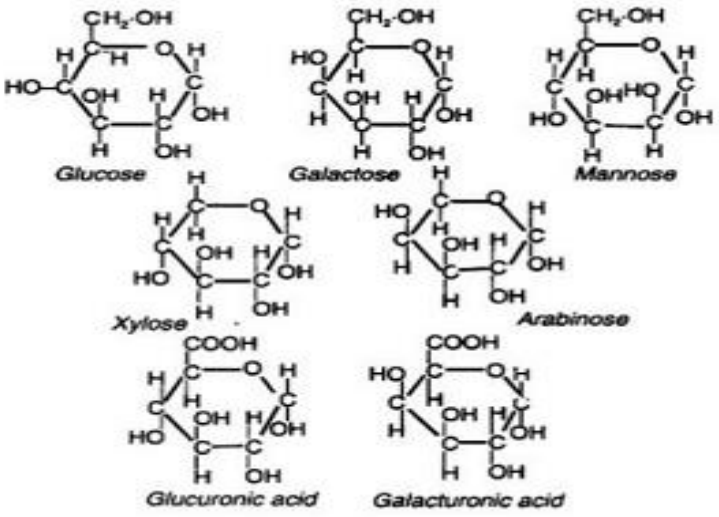
Selüloz, bitki hücrelerinin hücre duvarını oluşturan, en bol bulunan organik polimerdir. Piranoz olarak da bilinen altı karbonlu halkalı yapıda olan D-glukoz birimlerinin tekrar etmesiyle oluşan doğal bir polimerdir. Her bir piranoz halkasındaki üç hidroksil grubu moleküller içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak yeni bir yapı oluştururlar ve bu durum selüloza, kristalli bir yapıya sahip olmayı, kimyasal kararlılık ve mekanik güç özellikleri sağlar (Harmsen vd. 2010). Genellikle lignoselülozik biyokütlenin %30-50'si selülozdur. Selüloz kristal yapısından dolayı güçlü alkali çözücüler de dahil çoğu çözücüde çözünmez (Mendu vd. 2011). Şekil 2.1'de selüloz molekülünün yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Selüloz molekülü

2.1.1.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz, selüloz liflerini çevreler ve de selüloz ve lignin arasında bir bağlantı oluşturur. Hemiselüloz dallanmış gruplar içeren heterojen polisakkarittir. Glukoz, galaktoz, mannoz, sikloz, arabinoz ve glukuronik asit gibi farklı monomerler hemiselülozun yapısal elemanlarıdır. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi 50-200 arasındadır ve bu değer selülozinkinden çok daha düşüktür. Selüloz hidrolize dirençli kristal bir yapıya sahipken, hemiselüloz amorftur ve daha az fiziksel güce sahiptir. Hemiselüloz, hemiselüloz enzimlerinin yanı sıra seyreltilmiş asit ve bazlarla kolaylıkla hidrolize olur (Li 2014). Lignoselülozik biyokütlede hemiselüloz oranı genellikle %20-40 arasındadır (Mendu vd. 2011). Şekil 2.2'de hemiselülozun monomerlerinin kimyasal yapıları gösterilmektedir.

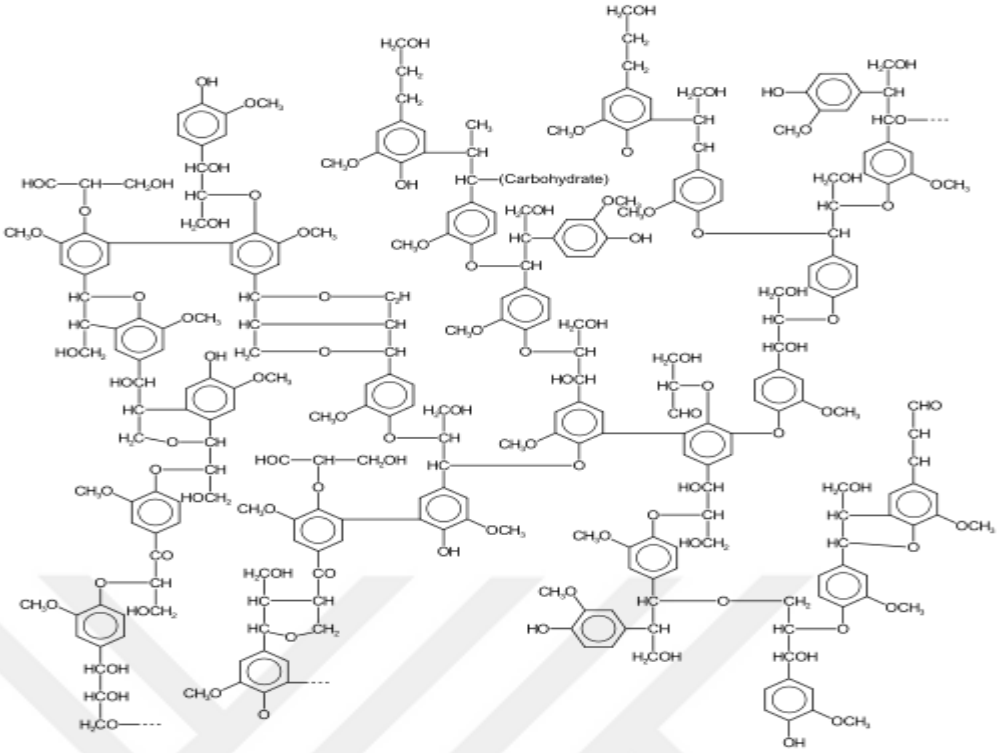


Şekil 2.2 Hemiselülozun monomerlerinin kimyasal yapısı

2.1.1.3 Lignin

Lignin, farklı şekillerde bağlanmış "hidroksil-" ve "metoksi-" sübstitüe fenilpropan birimlerinin rastgele ürün grubundan oluşan aromatik, üç boyutlu ve çapraz bağlı fenol polimeridir (Carrier vd. 2011, Mohan vd. 2006). Lignin yoğun olarak dış tabakada bulunur ve yapısal sertlikten ve polisakkaritlerin bağlarını bir arada tutmaktan sorumludur. Lignin yüzdesi iğne yapraklı ağaçlarda %23-33, yapraklı ağaçlarda %16-25 arasında değişebilir. Lignoselülozik biyokütlede lignin yüzdesi yaklaşık %40'tır. Fiziksel olarak selüloz mikrofibrilleri hemiselüloz ile kaplanmıştır, lignoselülozik biyokütlenin boş kısımları lignin ile doldurulmuştur. Lignin, hücre duvarı içindeki selüloz ve hemiselüloz arasında bağlayıcı rolü oynar (Lee vd. 2014).

Ligninin spesifik yapısı biyokütle kaynağıyla değişebilir ve ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak farklılıklar gösterebilir (Pandey 1999, Mohan vd. 2006). Şekil 2.3'te lignin molekülünün yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Lignin molekülü

Bu üç bileşen dışında biyokütle, bazı ekstraktifler ve inorganik bileşenler de içerir. Ekstraktifler; alkaloitler, uçucu yağlar, yağlar, glikozitler, zamklar, müsilajlar, pektinler, fenolikler, proteinler, reçineler, saponinler, basit şekerler, nişastalar, terpenler içerir. Bunlar polar (alkol, metilen klorür veya su vb.) ve polar olmayan (hekzan veya toluen vb.) çözücüler kullanılarak biyokütleden ekstrakte edilebilir (Mohan vd. 2006).

2.1.2 Biyokütle kaynakları

Biyokütle kaynakları doğada yaygın olarak bulunur. Küresel biyokütle üretiminin yılda 100 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir (Sheldon 2014). Yenilenebilir karbon kaynağı olan biyokütle ısı, elektrik, yakıt, kimyasal ve diğer ürünlere dönüştürülme potansiyeline sahiptir (Zhou 2011).

Biyokütle kaynakları hayvansal madde ve onların atık ürünleri ile hem canlı hem de atık formdaki bitkisel maddeler dahil olmak üzere organik maddelerin tümünü kapsar. Biyokütle için tarımsal atıklar (mısır, buğday ve şeker kamışı gibi ürünlerin yenilebilir

kısımlarının hasatından sonra kalan yenilemeyen tipteki maddeler, bitki yaprakları, kabukları, kökleri, sapları, orman ürünleri, fındık, ceviz, badem, ayçiçeği, kayısı çekirdeği kabuğu, çay gibi bitki artıkları), endüstriyel atıklar (çeşitli endüstriyel proseslerden çıkan atıklar), belediye katı atıkları (kağıt, karton, atılan gıda ürünleri dahil tüm organik çöpler) kaynak oluşturmaktadır. Şekil 2.4'te biyokütle kaynakları gösterilmektedir.



Şekil 2.4 Biyokütle kaynakları

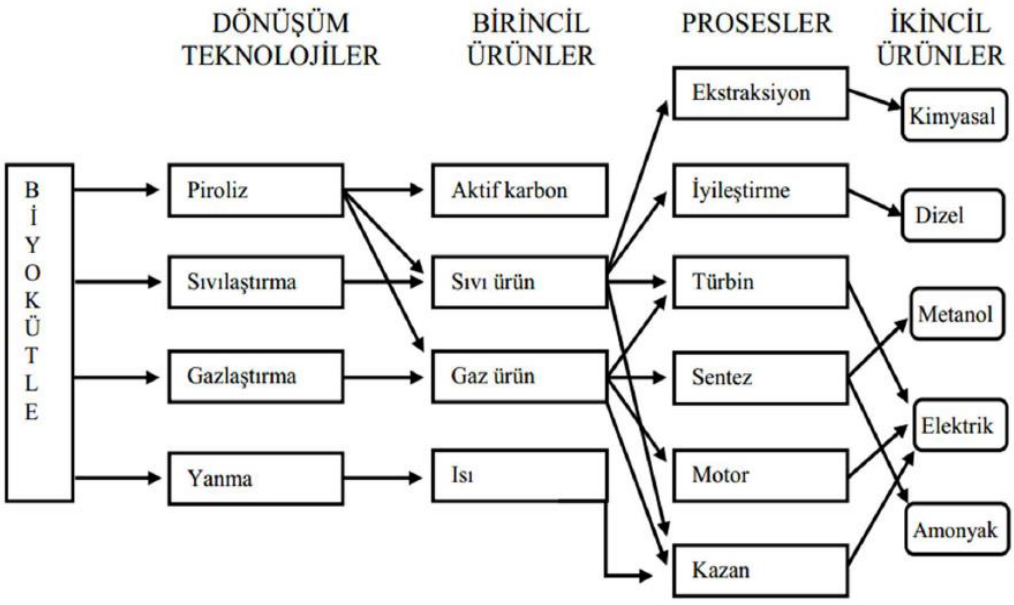
2.2 Biyokütle Kaynağı: Kayısı

Tarihi kaynaklara göre Türkistan, Orta Asya ve Batı Çin'i içerisine alan çok geniş bir bölgenin kayısının anavatanı olduğu sanılmaktadır. Günümüzden 5000 yıl önce bu bölgelerde yetiştirilen kayısı, Büyük İskender'in seferleri ile M.Ö. IV. yüzyılda Anadolu'ya getirilerek yetiştirilmeye başlanmış ve Anadolu kayısının ikinci vatanı olmuştur. M.Ö. I. yüzyılda Roma ve Pers savaşları sırasında Ermeni tüccarlar tarafından önce İtalya'ya sonra da Yunanistan'a götürülmüştür. İtalya ve Yunanistan'dan diğer Avrupa ülkelerine geçişi uzun yıllar almış, 13. yy'da İspanya ve İngiltere, 17. yy'da Fransa ve Amerika'ya götürülmüştür. Kayısı, coğrafik olarak dünyanın hemen hemen her yerine dağılmış olsa da Akdeniz'e yakın olan ülkelerde, Avrupa, Orta Asya, Amerika ve Afrika kıtalarında yoğun olarak yetiştirilmektedir (Karahocagil 2003). Ayrıca İran, Pakistan, Özbekistan, Cezayir ve Fas'ta önemli miktarda kayısı üretimi yapılmaktadır. Değişik iklim koşullarında yetişen çok sayıda kayısı tür ve çeşidine rağmen dünyada yaş kayısı üretimi hala çok düşüktür (Anonim 2017).

Türkiye dünya yaş kayısı üretiminde birinci sıradadır. Türkiye'yi İspanya, İtalya, İran, Fransa, Yunanistan ve Amerika Birleşik Devletleri izlemektedir. Bu birinci grup ülkelerin yaş kayısı üretimleri yılda yüz bin tonun üzerindedir. Dünyadaki toplam kayısı üretimi 2017 yılında yaklaşık 4,3 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye, Dünya Gıda Örgütü (FAO) verilerine göre kayısı üreten ülkeler arasında ilk sırada yer almaktadır (985 bin ton). Üretim miktarına göre Türkiye'yi Özbekistan, İtalya, Cezayir ve İran izlemektedir (Anonymous 2017).

2.3 Lignoselülozik Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Tarım, ormancılık ve endüstriyel üretimden elde edilen lignolselülozik biyokütleyi enerji ve değerli kimyasallara dönüştürmek için kullanılan termokimyasal teknolojiler esas olarak yanma, piroliz, gazlaştırma ve yüksek basınçlı sıvılaştırmadır.



Şekil 2.5 Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri (Bridgwater ve Peacocke 2000, Ertaş 2010)

Biyokütlenin pirolizi, biyokütlenin enerjik kullanımı için çeşitli sistemler arasında en yaygın şekilde kullanılan oldukça eski bir enerji teknolojisidir. Biyokütle pirolizle katı, sıvı ve gaz halinde ayrıştırılır. Piroliz ürünlerinin bileşimi ve verimi, hammaddenin

bileşimine ve piroliz koşullarına (sıcaklık, deney süresi, basınç, ısıtma hızı, katalizör vb.) bağlıdır. (Huber vd. 2006).

Biyokütle termokimyasal ve biyokimyasal işlemler ile biyoyakıt ve yararlı kimyasallara dönüştürülmektedir. Bitki polimerlerini biyoyakıtlara ve diğer yararlı kimyasallara dönüştürmek için biyokütlenin termokimyasal işleminde ısı ve katalizör kullanılır. Aynı amaçlar için biyokütlenin biyokimyasal işleminde enzim ve mikroorganizmalar kullanılır (Jenkins 2011).

2.3.1 Piroliz

Piroliz biyokütlenin inert, oksijensiz bir ortamda termal olarak bozunmaya uğratılmasına verilen isimdir. Bu işlem endotermik bir reaksiyondur. Termal dönüşüm biyokütlenin bileşimine ve doğasına bağlıyken, prosesin kendisi ısıtma hızı, basınç ve deney süresi gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu nedenle, biyoenerji veya kimyasal üretim için belirli bir biyokütle kullanmadan önce, pirolitik davranış ve işlem durumunu tam olarak anlamak gereklidir. Biyokütlenin inert atmosferde hızlı ısıtılması biyokütlede bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin polimerlerinden oluşan organik buharın üretimiyle sonuçlanır. Bu buharlar genellikle biyo-yağ olarak bilinen serbestçe akabilen organik bir sıvı şeklinde yoğunlaştırılabilir. Yoğunlaşmayan gazlar reaksiyon sisteminden ayrılır ve piroliz için ısı sağlamak amacıyla kullanılabilir. Geriye kalan katı kısım karbon bakımından zengindir (Dhyani ve Bhaskar 2018).

Biyo-yağın ürün dağılımı ağırlıklı olarak biyokütlenin lignoselülozik bileşimine bağlıdır (Mythili vd. 2013). Yang ve diğerleri selüloz, hemiselüloz ve ligninin piroliz özelliklerini ayrı ayrı araştırmışlardır. Hemiselülozun 220-315^{0}C sıcaklık aralığında, selülozun 314-400^{0}C sıcaklık aralığında ayrıştığı gözlenmiştir. Ligninin ayrışmasının 160^{0}C'tan 900^{0}C'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu üç bileşenin pirolizinden elde edilen gaz halindeki ürünler CO_2, CO, CH_4 ve bazı organik bileşiklerlerden oluşur.

Piroliz işleminin koşulları, örneğin sıcaklık, ısıtma hızı, deney süresi, basınç, katalizör vb. piroliz ürünlerinin yapısını etkilemektedir (Varma ve Mondal 2017). Bundan dolayı istenilen ürünün tipine bağlı olarak piroliz koşulları ayarlanabilir. Literatürlerden yüksek sıcaklık ve kısa deney süresinin yoğunlaşabilir ürünlerin oluşumunu kolaylaştırdığı, yüksek sıcaklık ve uzun deney süresinin ikincil reaksiyonların oluşumundan dolayı yoğunlaşmayan gaz halindeki ürünlerin oluşumunu kolaylaştırdığı anlaşılmaktadır. Genellikle düşük sıcaklıklarda katı ürünlerin oluşumu kolaylaşmaktadır (Bridgwater 2012).

Biyokütlenin pirolizi sırasında dehidrasyon, depolimerizasyon, izomerizasyon, aromatizasyon, dekarboksilasyon ve kömürleşme dahil paralel ve seri olarak çok sayıda reaksiyon gerçekleşir. Biyokütlenin pirolizinin genellikle üç ana aşamadan oluştuğu kabul edilmektedir: i) serbest nemin başlangıç buharlaşması ii) ardından birincil ayrışma iii) ikincil reaksiyonlar (sıvının ayrışması ve yeniden polimerizasyon) (White vd. 2011).

Biyokütlenin büyük oranda ayrışması genellikle 200-400^{0}C'de katı oluşturmak üzere birincil ayrışma esnasında gerçekleşir. İkincil reaksiyonlar sıcaklığın daha da artmasıyla katı matris içerisinde gerçekleşmeye devam eder (Fisher vd. 2002).

Biyokütlenin pirolizi, ısıtma hızına ve reaksiyon süresine bağlı olarak yavaş (geleneksel) piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz şeklinde üç ana gruba ayrılabilir. Diğer bazı piroliz işlemleri bu piroliz tiplerinin içinde gruplandırılabilir (Mohan vd. 2006).

Hızlı piroliz biyokütleden sıvı yakıt üretilmesine artan ilgiden dolayı dikkat çeken ileri bir teknolojidir. Hızlı piroliz sürekli devam eden bir süreçtir. Hızlı pirolizin amacı yoğunlaşmayan piroliz ürünlerinin daha fazla kraking tepkimesi göstermesini engellemektir. Hızlı pirolizde işlem parametreleri yüksek sıvı ürün verimi elde etmek için dikkatlice kontrol edilir. Hızlı pirolizin ana şartı ince öğütülmüş biyokütle ile besleme gerektiren yüksek ısı transfer hızıdır. Bu biyokütle örneği çok kısa reaksiyon süresinde (tipik olarak 2 saniyeden az) yüksek sıcaklıklarda (450-600^{0}C) ısıtılır. Odunun hızlı pirolizi sonucunda %75 sıvı ürün verimi elde edilmiştir (Bridgwater vd.

2009, Hornung 2014). Bu reaksiyon çok kısa sürede gerçekleştiğinden hem kimyasal kinetik, hem de ısı ve kütle transfer oranı ürünün kimyasını belirlemede önemli rol oynamaktadır. İstenilen ürünler optimum işlem parametreleri ayarlanarak üretilebilir (Hornung 2014).

Yavaş piroliz düşük sıcaklıkta, yavaş ısıtma hızında ve uzun reaksiyon süresinde gerçekleşen bir işlemdir. Biyokütlenin termal ayrışması katı ürün veriminin en yüsek düzeyde olduğu polimerizasyon reaksiyonlarına izin veren çok düşük ısıtma hızı altında ilerler. Bu işlem hammadde olarak kullanılan biyokütlenin nem içeriğine daha toleranslıdır. Çoğu literatürde yavaş pirolizin katı yakıtların üretiminde kullanıldığı belirtilmektedir (Stamatov 2006). Her ne kadar odun yavaş piroliz için en yaygın hammadde kaynağı olsa da fıstık kabuğu ve palmiye gibi hammadde kaynakları da kullanılmaktadır (Das ve Ganesh 2003, Khor ve Lim 2008).

Flaş piroliz çok daha yüksek sıvı ürün verimiyle (%75-80) sonuçlanan daha kısa reaksiyon süresinde (<0,5 saniye) ve daha yüksek ısıtma hızında (10^3-10^4 ^{0}C/s) gerçekleşen bir işlemdir (Amutio vd. 2012).

2.3.2 Pirolizi etkileyen faktörler

Biyokütle türü, biyokütlenin parçacık boyutu, reaksiyon ortamı, ısıtma hızı, sıcaklık ve katalizör piroliz ürünlerinin bileşimini ve verimini etkiler.

Biyokütle türünün etkisi: Lignoselülozik biyokütle; selüloz (kütlece %25-50), hemiselüloz (kütlece %15-40), lignin (kütlece %10-40), ekstraktlar (kütlece %0-15) ve küçük miktarlarda inorganik mineral maddelerden oluşur (Sjöström 1993). Biyokütlenin türü çeşitli şekillerde piroliz işlemini ve piroliz ürünlerini etkiler. Biyokütle türüne bağlı olarak organik ve inorganik bileşenlerin kütle oranları değişiklik gösterir. Her bir bileşenin pirolizi farklı reaksiyon yollarına ve termokimyasal özelliklere sahiptir ve reaksiyon sonunda farklı ürünler oluşur. Selüloz ve hemiselüloz sıvı ürün üretimini sağlarken, lignin daha büyük miktarda katı üretimini sağlar. Yüksek lignin içeriği sıvı

ürünün ortalama mol kütlesini ve viskozitesini arttırabilir (Fahmi vd. 2008, Akhtar ve Amin 2012). Bileşenlerin yapısal oranı ve bileşenler arasındaki etkileşimler biyokütleden biyokütleye farklılık gösterir ve bu durum piroliz performansını etkiler. Ayrıca biyükütle türlerindeki mineral madde bileşimi ve içeriği, biyükütlenin pirolizi sırasında katalitik etkilerinden dolayı ürünlerin özelliklerini ve dağılımını etkileyebilen bir faktördür (Fahmi vd. 2007, 2008).

Parçacık boyutunun etkisi: Biyokütlenin daha küçük parçacıklar halinde öğütülmesi, biyokütlenin reaktöre verilmesini kolaylaştırması için yaygın olarak yapılan bir işlemdir ve pirolizin performansını arttırır. Biyokütle zayıf bir ısı iletkeni olduğundan, parçacık boyunca sıcaklık değişimi biyokütle piroliz mekanizmasını etkileyecektir. Genellikle küçük parçacıklar piroliz sırasında homojen sıcaklık oluşturarak ısı ve kütle transferini iyileştirir ve böylece katı oluşumunu ve buharların ikincil tepkimelerini sınırlandırarak sıvı ürün üretimini arttırır (Williams ve Besler 1996, Shuping vd. 2010).

Reaksiyon ortamının etkisi: Biyokütlenin pirolizi genellikle inert atmosfer altında gerçekleşir. Piroliz işlemini değiştirmek için başka gazlar da kullanılabilir. Zhang vd. akışkan yataklı bir reaktörde gerçekleştirilen biyokütle pirolizine N_2, CO_2, CO, CH_4 ve H_2 atmosferlerinin etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada CH_4 atmosferinde yüksek sıvı ürün verimi (%58,7) elde edilirken CO atmosferinde biraz daha düşük sıvı ürün verimi (%49,6) elde edilmiştir. Süpürme gazı olarak CO_2 ve CO uygulandığında sıvı üründe düşük metoksi içeren bileşikler ve yüksek monofonksiyonel fenoller tespit edilmiştir. İnert atmosferde elde edilen katıyla kıyaslandığında CO_2 içeren atmosferde elde edilen katının yüzey alanının arttığı ve farklı kimyasal bileşime sahip olduğu belirlenmiştir.

Isıtma hızının etkisi: Isıtma hızı flaş, hızlı ve yavaş piroliz gibi biyokütlenin piroliz tipini belirlemedeki temel parametrelerden birisidir. Yüksek ısıtma hızları, biyokütlenin hızlı bir şekilde parçalanmasını, daha fazla gaz ürün verimi elde edilmesini ve daha az katı ürün oluşumunu sağlar. Sıvı ürünün oluşumu ısı transferi kısıtlamaları ve kütledeki azalmadan dolayı yüksek ısıtma hızında artar (Akhtar ve Amin 2012).

Sıcaklığın etkisi: Piroliz sıcaklığı ürünlerin özelikleri ve dağılımını önemli ölçüde etkilemektedir. Genellikle sıvı ürün verimi 400 ve 550^0C arasındaki sıcaklıklarda en yüksek düzeye ulaşır ve sıcaklık arttıkça düşmeye başlar. 600^0C'den daha yüksek sıcaklıklarda sıvı ve katı ürünler baskın ikincil ayrışma reaksiyonları nedeniyle gaza dönüşür. Sıcaklığın 300-500^0C'den 600-800^0C'ye yükselmesiyle sıvı üründeki polar, alifatik ve aromatik bağlar güçlenir (Li vd. 2007) Genellikle 700^0C'yi aşan sıcaklıklarda dekarboksilasyon ve dehidrasyon reaksiyonları nedeniyle piren ve fenantren gibi polisiklik aromatik hidrokarbonlar formunda sıvı üründe karbon içeriği artar. Piroliz sıcaklığıyla gaz ürünlerin veriminin ve bileşiminin (CO, CO_2, CH_4, H_2 vb.) de değişiklik gösterdiği belirlenmiştir (Uddin vd. 2014).

Katalizörün etkisi: Katalizörler; ürün dağılımı, homojenleştirme, ürün verimini arttırma, piroliz ürünlerinin daha kaliteli hale getirilmesi açısından piroliz üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Katalizörler, piroliz sonucu oluşan sıvı üründeki oksijenli bileşenleri azaltır ve bunun sonucunda yenilenebilir yakıt ve kimyasallar için öncü olabilen sıvı ürünün kalitesi artar. Katalizörler; deoksijenasyon, dekarboksilasyon, hidrodeoksijenasyon, dekarbonilizasyon ve katalitik hidrojenasyon yoluyla piroliz sıvısını etkiler. Piroliz sıvı ürünün ısıl değeri, aromatik içeriği ve kalitesi HZSM-5, Al-MCM-41 ve ZSM-5 katalizörleri varlığında artar (Ko vd. 2012, Peng vd. 2014, Shao vd. 2014).

2.4 MCM-41 Katalizörler

Mezogözenekli, tek boyutlu hekzagonal yapıda, düzenli gözenek dizilimine sahip, yüksek BET yüzey alanlı (>700 m^2/g), yüksek sıcaklıkta yapı kararlılığını koruyabilen MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), çoğunlukla oda sıcaklığındaki sentez yöntemleri ya da hidrotermal yöntemle üretilmektedir (Beck vd. 1992). Kimyasal kararlılığının olması, yüzey özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesi, istenilen reaksiyona bağlı olarak katalitik özelliklerinin geliştirilebilmesi ve kontrol edilebilir gözenek yapısına sahip olması son zamanlarda MCM-41'in katalizör ya da katalizör için destek malzemesi olarak kullanılmasında tercih edilmesini sağlamıştır (Melo vd. 1999). MCM-41 katalizörlerinin katalitik aktiviteleri düşüktür. MCM-41

katalizörlerinin katalitik aktivitesi yapıya metal, metal oksit, sülfonik asitler gibi aktif maddelerin eklenmesi ile yükseltilebilmektedir (Kong vd. 2004).

2.5 Kaynak Özetleri

Demiral ve Kul (2014), kayısı çekirdeği kabuğu kullanarak yaptıkları piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ve katı ürünlerin bileşimlerini ve miktarlarını belirlemişlerdir. Deneyler; 400^0C, 450^0C, 500^0C ve 550^0C piroliz sıcaklıklarında 10^0C/min ve 50^0C/min ısıtma hızlarıyla inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Maksimum sıvı ve katı ürün verimi sırasıyla %26,3 (500^0C) ve %35,2 (400^0C) olarak bulunmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğunun termal bozunmasını araştırmak amacıyla hammadde üzerinde TG-DTG analizleri yapılmıştır. Sıvı ürünün kimyasal bileşimi ^{1}H NMR ve FT-IR gibi kromatografik ve spektroskopik tekniklerle araştırılmıştır. Bunlara ilave olarak katı ürünün elemental, BET ve taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri yapılmıştır. Sıvı ürünlerin kimyasal olarak oldukça heterojen yapıda olduğu ve çoğunlukla fenoller, karbonil grupları, asitler, alkoller ve azotlu bileşikler içerdiği bulunmuştur. FT-IR analizleri sonucunda sıvı üründe oksijenli bileşenlerin yaygın olduğu bulunmuştur. Bu deney sonuçlarından sıvı ürünün potansiyel bir yakıt olarak kullanılabileceği ve katı ürünün yüksek yüzey alanından dolayı adsorpsiyon amaçları için uygun olduğu, yakıt uygulamalarında aktive edilmiş karbon üretiminde ve su arıtma işlemlerinde kullanılabileceğini tespit etmişlerdir.

Antonakou vd. (2006) yaptıkları çalışmada, katalitik biyokütle piroliz işleminde farklı tipteki MCM-41 malzemelerinin potansiyel katalizör olarak değerlendirilmesini amaçlamışlardır. Bu malzemelerin hafif asitliğinin ve yüksek gözenek boyutunun, yararlı kimyasallar (özellikle fenolik bileşenlerin) üreterek gerçekleşen biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen yüksek molekül ağırlıklı birincil ürünlerin yeniden düzenlemesine katkı sağladığını gözlemlemişlerdir. Üç farklı metal içeren mezogözenekli örnekler (Cu-Al-MCM-41, Fe-Al-MCM-41 ve Zn-Al-MCM-41) sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve sabit yataklı bir reaktörün kullanıldığı biyokütlenin piroliz işleminde katalizör olarak kullanılmıştır. Geleneksel (katalitik olamayan) pirolizle karşılaştırıldığında MCM-41 katalizörlerinin varlığının piroliz ürünlerinin

kalitesini önemli ölçüde değiştirdiği bulunmuştur. Tüm katalizörlerin kimya endüstrisinde çok önemli bir yere sahip olan fenolik bileşenlerin miktarını arttırdığı bulunmuştur. Al-MCM-41 katalizör varlığının üretilen sıvı üründe istenmeyen oksijenli bileşiklerin miktarını azaltarak sıvı ürünü daha kararlı hale getirdiği bulunmuştur.

Raja vd. (2010), parçacık boyutu, azot gazı akış hızı ve piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla hint fıstığı kabuklarını akışkan yataklı reaktörün kullanıldığı flaş piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Çalışmada parçacık boyutu 0,3-1,18 mm, azot gazı akış hızı 1,25-2,4 m^3/h ve piroliz sıcaklığı 350^0C-550^0C olarak seçilmiştir. Piroliz sıcaklığının 350^0C'den 500^0C'ye yükselmesiyle sıvı ürün veriminin %42,15'ten %64,25'e çıktığı ve daha sonra piroliz sıcaklığının 550^0C'ye yükselmesiyle sıvı ürün veriminin %57,69'a düştüğü belirlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimi, parçacık boyutunun 0,7-1,0 mm ve azot gazı akış hızının 1,75 m^3/h olduğu 500^0C piroliz sıcaklığında kütlece %64,25 olarak bulunmuştur.

Iliopoulou vd. (2007), mezogözenekli Al-MCM-41 katalizörleri kullanarak sabit yataklı reaktörde katalitik piroliz gerçekleştirmişlerdir. Deneylerden elde edilen piroliz sıvısının ürün veriminin ve bileşiminin MCM-41 katalizörlerinin kullanımından büyük ölçüde etkilendiği belirlenmiştir. Bu davranış temel olarak MCM-41 malzemelerinin yüksek molekül ağırlıklı lignoselülozik moleküllerin kontrollü dönüşümü için istenen ortama yol açan hafif asitlik özelliğine ve büyük yüzey alanına sahip olmasına bağlanmıştır. Al-MCM-41 katalizörlerinin kullanımı ile piroliz sıvısının kalitesindeki en büyük gelişmelerin, fenol konsantrasyonunun (faydalı kimyasallar) artması ve aşındırıcı asitlerin (sıvı yakıtlarda istenmeyen) azalması olduğu bulunmuştur.

Li vd. (2004), baklagil samanı ve kayısı çekirdeğinin hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun ve ısıtma hızının piroliz ürün verimleri üzerine etkisinin incelenmesini amaçlamışlardır. Parçacık boyutunun azalmasıyla kayısı çekirdeğinin pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin %48,3'ten %17,8'e düştüğü bulunmuştur. Sıcaklığın 500^0C'den 800^0C'ye yükselmesiyle kayısı çekirdeğinin pirolizinden elde edilen gaz üründeki H_2/CO oranının %0,11'den %0,76'ya yükseldiği, baklagil samanının pirolizinden elde edilen gaz üründeki H_2/CO oranının

%0,10'dan %0,47'ye yükseldiği bulunmuştur. Biyükütlenin piroliz davranışının biyokütlenin kimyasal bileşimiyle güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.

Bok vd. (2012), yaptıkları çalışmada hammadde olarak seçtikleri kahve çekirdeği kalıntısının hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada ürün verimine ve sıvı ürünün bileşimine piroliz sıcaklığının (400-600^{0}C) etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin su içeriği, viskozite, pH, tortu ve yoğunluk analizleri yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının kahve çekirdeğinin hızlı pirolizinde önemli bir değişken olduğunu ve ürünlerin verimini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 600^{0}C'de (% 54,85) elde edilmiştir.

Gouda vd. (2017) yaptıkları çalışmada, optimum sıcaklık koşullarını belirlemek ve ürün dağılımını incelemek amacıyla yarı kesikli reaktörde keten tohumu artıklarının hızlı pirolizini gerçekleştirilmişlerdir. Sıcaklığın piroliz ürünlerinin fiziksel özellikleri, ürün dağılımı ve elemental bileşimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün veriminin 500^{0}C piroliz sıcaklığında kütlece %50,66 olduğu bulunmuştur. Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün kimyasal bileşimi elemental analiz, FT-IR ve GS-MS teknikleri kullanılarak analiz edilmiştir. Sıvı ürünün hammaddeden daha yüksek bir kalorifik değere sahip olduğu bulunmuştur. Çalışmada ayrıca katı ürünün ısıl değeri, elemental bileşimi ve yüzey alanı belirlenmiştir.

Tsai vd. (2007), hızlı piroliz sistemi kullanarak pirinç kabuğunun pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, alıkonma süresi, azot gazı akış hızı ve parçacık boyutu gibi parametrelerin piroliz ürünlerinin verimi ve kimyasal bileşimleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Uygun piroliz koşullarında maksimum sıvı ürün verimi %40 olarak bulunmuştur. Elemental, spektroskopik, ve kromatografik yöntemlerle elde edilen sıvı ürünün kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Zabaniotou vd. (2000), zeytin artıklarının 300-600^{0}C sıcaklık aralığında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Deneyler helyum atmosferinde sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Farklı piroliz sıcaklıklarına bağlı olarak piroliz sonucunda elde edilen gaz, sıvı ve katı ürün verimi belirlenmiştir. Sıcaklık arttıkça katı ürün veriminin azaldığı, gaz ve sıvı

ürün veriminin arttığı bulunmuştur. Sıvı ürün veriminin 450^0C-500^0C'de maksimum kütlece %30 değerine ulaştığı bulunmuştur. Ana gaz ürünlerin CO ve CO_2 olduğu belirlenmiştir.

Rout vd. (2016) yaptıkları çalışmada, hindistan cevizi kabuğunu piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. Piroliz deneyleri, 20^0C/dk'lık sabit bir ısıtma hızında 450^0C-600^0C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 575^0C sıcaklıkta kütlece %49,5 olarak elde edilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen ürünün özelliklerini araştırmak için kromatografik ve spektroskopik analizler yapılmıştır. Yapılan analizlerden sıvı ürünün değerli kimyasallar için kaynak olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, lignoselülozik yapıda biyokütle olarak seçilen kayısı çekirdeği kabuğunun piroliz işleminden elde edilen ürün verimine metal destekli MCM-41 katalizörlerinin etkisinin incelenmesi ve piroliz sıvısının karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır. Çalışmada öncelikle biyokütle numunesi faklı sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulmuş ve optimum deney sıcaklığı belirlenmiştir. Daha sonra bu sıcaklıkta biyokütle içine %1 ve %2 oranında Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41 katalizörleri eklenerek katalitik piroliz işleminde ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı fazın bileşimi FT-IR ve GC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle araştırılmıştır. Ayrıca katı fazın yüzey alanının sıcaklıkla ve katalizör ile değişimi incelenmiştir.

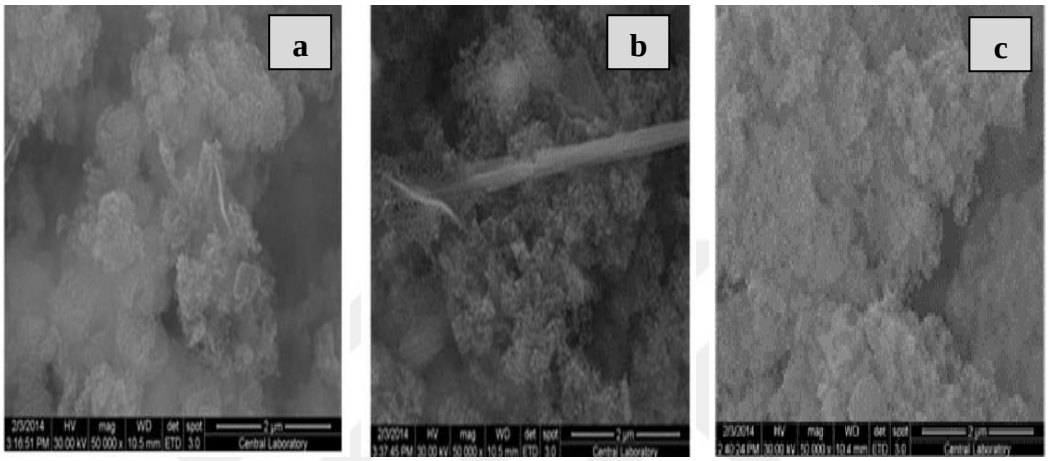
3.1 Materyal

Çalışmada, lignoselülozik biyokütle örneği olarak kullanılmış olan kayısı meyvesi Ankara ili meyve bahçesinden temin edilmiştir. Kayısı çekirdeği kabukları, kayısının kırılıp çekirdek kısmı ayrıldıktan sonra kabuklarından ayrıştırılarak elde edilmiştir. Yıkanan kabuklar etüvde 105^0C'de 72 saat kurutulduktan sonra Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde ortalama parçacık boyutuna getirmek için değirmende öğütülmüştür. 1,0 mm'den küçük parçacık boyutu haline getirilen numuneler kullanılmak üzere laboratuvar ortamında depolanmıştır.



Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan lignoselülozik biyokütle a.Kayısı çekirdeği kabuğu , b.deneylerde kullanılan öğütülmüş hali

Çalışmada, katalizör olarak Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalı doktora öğrencisi Ümran Gedikli tarafından sonokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen metal destekli MCM-41 katalizörleri (Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41) kullanılmıştır. Kullanılan metal destekli MCM-41 katalizörlerine ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Sonokimyasal yöntemle sentezlenen metal destekli MCM-41 katalizörlerin SEM görüntüleri a. Al-MCM-41, b. Co-MCM-41, c. Fe-MCM-41.

3.2 Yöntem

Öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğunun ön analiz tayinleri (nem, uçucu madde, kül) ve bileşen tayinleri (selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktif) yapılmıştır. Bu ön analiz işlemlerinin yanında numunenin elementel analizi yapılarak karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenmiştir.

3.2.1 Kullanılan biyokütlenin ön analiz tayinleri

Biyokütlenin ön analizleri yapılırken elekaltı-75 μm parçacık boyutuna getirilmiş kayısı çekirdeği kabuğu numuneleri kullanılmıştır. Yapılan tüm analizlerde 4 paralel deney yapılmış ve bu deneylerden elde edilen sonuçların ortalaması alınmıştır.

3.2.1.1 Nem tayini

Deneysel çalışmalarda kullanılan kayısı çekirdeği kabuğunun önce nem tayini yapılmıştır. Bu tayin için öğütülerek hazırlanmış olan kayısı çekirdeği kabuğundan % 0,2 duyarlılıkta 5 g tartım alınmış ve 103± 2^0C'ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Ara tartımlardan sonra sabit tartıma gelinceye kadar numune bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanmıştır. Kullanılan hammaddenin nem miktarı 3.1 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1-g_2)/g_1]x100 \quad (3.1)$$

Burada;

g_1= Hammaddenin başlangıç kütlesi, g

g_2= Hammaddenin etüvde kurutulduktan sonraki kütlesi, g

3.2.1.2 Kül tayini

Bu tayin için, boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C'deki fırına konulmuş, ardından desikatörde soğutulmuş ve ara tartımlardan sonra iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Sabit tartıma getirilmiş bu kroze içerisine öğütülerek hazırlanmış olan kayısı çekirdeği kabuğundan yaklaşık olarak 2 g tartılmış ve krozenin kapağı kapatılarak sıcaklığı 100-105^{0}C'ye ayarlanmış etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra kroze etüvden çıkartılmış, desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Kurutma ve tartma işlemi iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar tekrar edilmiştir. Soğutma ve tartma işlemleri sırasında krozenin içindeki hammaddenin havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir. Bu işlem sonrasında kroze-kapak ile krozenin içindeki hammaddenin toplam tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılmış ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunarak kaydedilmiştir**.**

Kroze ve içindeki hammadde krozenin kapağı açık bir şekilde fırına yerleştirilmiştir ve tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580^{0}C-600^{0}C arasında olan fırında yakılmıştır.

Yakma işleminden sonra kroze fırından çıkartılmış ve desikatörde soğuması sağlanmıştır. Bu işlem, 30 dakikalık periyotlarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kullanılan hammaddenin kül miktarı 3.2 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = (W_1/W_2)x100 \quad (3.2)$$

Burada;

W_1= Kül miktarı, g

W_2= Etüvde kurutulduktan sonraki hammaddenin kütlesi, g

3.2.1.3 Uçucu madde tayini

Bu tayin için, sabit tartıma getirilmiş kroze içine kurutulmuş kayısı çekirdeği kabuğu örneğinden 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartılmıştır. Daha sonra krozenin kapağı kapatılarak $950^0C \pm 20^0C$'deki fırına konulmuştur. Kroze fırında 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkartılmış ve desikatörde soğutulup tartılmıştır. Kullanılan hammaddenin uçucu madde miktarı 3.3 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM E 872-82).

$$\text{Uçucu madde (\%)} = [(W_1-W_2)/W_1]x100-M \quad (3.3)$$

Burada;

W_1= Kullanılan hammaddenin kütlesi, g

W_2= Hammaddenin ısıtmadan sonraki kütlesi, g

M= Kullanılan hammaddenin nem miktarı, g

3.2.1.4 Sabit karbon tayini

Kullanılan hammaddenin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra sabit karbon yüzdesi 3.4 eşitliğinden hesaplanmıştır.

Sabit karbon (%)=100-(%nem miktarı+%kül miktarı+%uçucu madde miktarı) (3.4)

3.2.2 Biyokütlenin bileşen analizi

3.2.2.1 Ekstraktif madde tayini

Ekstraktif madde tayini için, öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu örneğinden 1 gram tartılmıştır ve 2/1 oranında toluen-alkol karışımı (1 hacim alkol-2 hacim toluen) ile 4 saat süre ile ekstrakte edilmek üzere Soxhlet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Ekstrakte edilmiş katı oda sıcaklığında kurutulduktan sonra sıcaklığı 100^0C-105^0C'de olan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir ve desikatörde soğutulup tartılmıştır. Kullanılan hammaddenin ekstraktif madde miktarı 3.5 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM E 1105-96).

Ekstraktif madde miktarı (%) = $[(g_1-g_2)/g_1]x100$ (3.5)

Burada;

g_1= Hammaddenin başlangıç kütlesi, g

g_2= Hammaddenin ekstraksiyon işleminden sonraki kütlesi, g

3.2.2.2 Hemiselüloz miktarı tayini

Hemiselüloz miktarı tayini için, ekstraksiyon işleminden geriye kalan kalıntı balona konulduktan sonra üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiştir ve sonrasında balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat ısıtılmıştır. Kalıntı süzüldükten sonra içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayıncaya dek saf su ile yıkanmıştır ve açık havada kurutulduktan sonra sabit tartıma gelinceye kadar sıcaklığı 105^0C-110^0C olan bir etüvde kurutma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Hemiselüloz miktarı 3.6 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM E 1105-56).

Hemiselüloz miktarı (%) = [(g_1-g_2)/g_0]x100 (3.6)

Burada;

g_0= Hammaddenin başlangıç kütlesi, g

g_1= Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntının kütlesi, g

g_2= Sabit tartımdan sonra kalan kalıntının kütlesi, g

3.2.2.3 Lignin miktarı tayini

Lignin miktarı tayini için, ekstraktif madde tayini sonunda geriye kalan kalıntıdan 1g alınmıştır ve sıcaklığı 105^0C olan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Kurutulmuş bu örnek üzerine 15 mL %72'lik soğuk H_2SO_4 çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım 1 litrelik balona alınmıştır, üzerine 560 mL saf su eklenmiştir ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Çözelti süzülüp kalıntı sıcak suyla yıkanmıştır ve daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir krozeye alınıp, sabit tartıma gelinceye kadar sıcaklığı 100^0C-105^0C'de olan etüvde kurutulmuştur. Daha sonra desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Lignin miktarı 3.7 eşitliğinden hesaplanmıştır (ASTM D 1106-96).

Lignin miktarı (%) = (g_2/g_1)x100 (3.7)

Burada;

g_1= İlk kurutmadan sonra kalan kalıntının kütlesi, g

g_2= Son kurutmadan sonra kalan kalıntının kütlesi, g

3.2.2.4 Selüloz miktarı tayini

Kullanılan kayısı çekirdeği kabuğundaki selüloz miktarı 3.8 nolu eşitlik ile hesaplanmıştır:

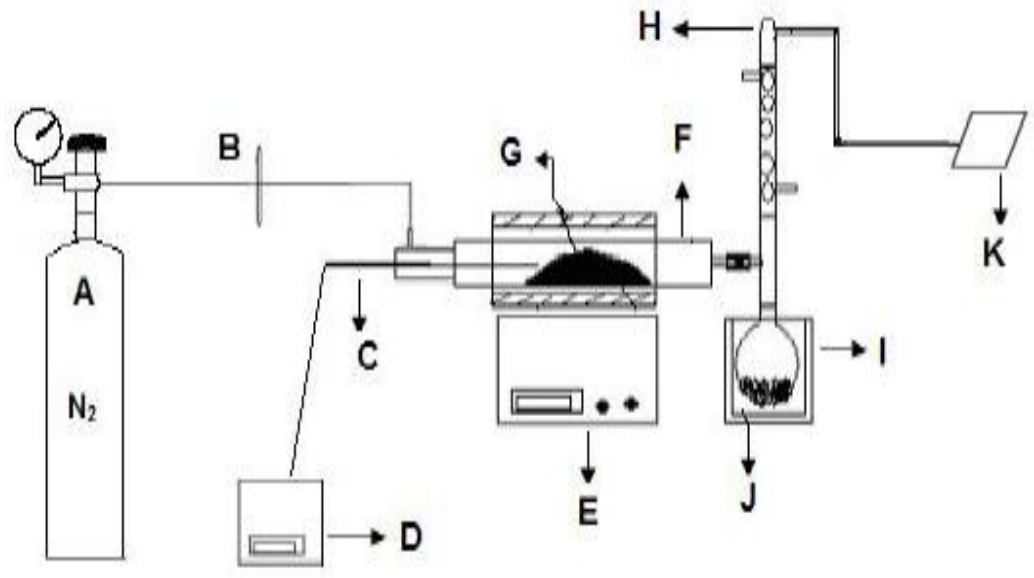
Selüloz miktarı (%) = 100 - (% ekstraktif madde miktarı + % hemiselüloz miktarı + % lignin miktarı) (3.8)

3.2.3 Kullanılan biyokütlenin elementel analizi

Öğütme işleminden geçirilerek elek altı 75 µm parçacık boyutuna getirilmiş kayısı çekirdeği kabuğunun elementel analizi (C, H, N ve S) Türk Standardları Enstitüsü Kimya Labotaruvarı Ankara Müdürlüğünde yaptırılmıştır. Yapıdaki oksijen farktan hesaplanmıştır.

3.3 Hammaddenin Pirolizi

Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'te şematik olarak verilmiştir. Piroliz işlemi borusal fırın içindeki reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü bir düzenek ile ısıtma hızı ayarlanmaktadır. Reaktörden çıkan sıvı ürün, aseton–buz karışımı ile soğutulan bir cam balonda toplanmaktadır. Gaz ürün ise atmosfere verilmektedir.



Şekil 3.3 Piroliz sisteminin şematik gösterimi (A) azot gazı tüpü, (B) rotametre, (C) termoçift, (D) sıcaklık kontrol birimi, (E) borusal fırın, (F) reaktör, (G) numune, (H) kondansatör, (I) soğutma ünitesi, (J) sıvı ürün toplama haznesi, (K) gaz ürün toplama haznesi

10 g örnek alınıp reaktör içine yerleştirilmiş ve reaktör borusal fırın içine konulmuştur. Reaktörün çıkış ağzı uygun bağlantılarla geri soğutucuya tutturulmuştur. Balon, sıvı ürün toplanabilmesi için aseton–buz karışımı içine oturtulmuştur. Geri soğutucunun ucuna hortum bağlanarak gazların atmosfere verilmesiyle sistem hazır hale getirilmiştir. Deneylere başlamadan önce sistemden azot gazı geçirilerek piroliz ortamındaki hava dışarıya atılmıştır. Deneyler sırasında ise, sistemden 25-30 cm^3/min akış hızında azot gazı geçirilmiştir. Piroliz işlemi, fırının 50^0C/min ısıtma hızıyla son sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla başlamış ve fırın, 1 saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Deney sonucunda oluşan sıvı ürün cam balonda toplanmıştır, gaz ürün hortumla atmosfere verilmiştir, reaktörde kalan kısım ise katı atık olarak alınmıştır.

Çalışmada lignoselülozik yapıda biyokütle olan kayısı çekirdeği kabuğunun pirolizine sıcaklığın ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için kayısı çekirdeği kabuğu 400^0C, 450^0C, 500^0C, 550^0C ve 600^0C'deki beş farklı sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Sıvı, katı ve gaz ürün verimleri ile piroliz dönüşümü belirlenmiştir.

Katalizörün ürün verimi üzerine etkisini incelemek üzere katalizörlü deneyler, sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklık olan 500^0C'de 0,1 g ve 0,2 g (% 1 ve % 2 oranlarında) katalizör kullanılarak yapılmıştır. Katalizörün kullanıldığı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün verimleri ile piroliz dönüşümleri katalizörün kullanılmadığı piroliz deneylerinden elde edilenlerle karşılaştırılarak katalizörün piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürün miktarı ayrı ayrı tartılarak, gaz ürün miktarı ise kütle denkliğinden hesaplanarak belirlenmiştir. Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri ile toplam dönüşüm aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12).

$$\text{Katı ürün verimi (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \qquad (3.9)$$

Burada;

m_2= Deneyden sonra reaktör + katı ürün kütlesi, g

m_1= Deneyden önce reaktörün boş kütlesi, g

m= Numunenin başlangıçtaki miktarı, g

$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \qquad (3.10)$$

Burada;

m_2= Deneyden sonra balon+toplanan sıvı ürün kütlesi, g

m_1= Deneyden önce balonun boş kütlesi, g

m= Numunenin başlangıçtaki miktarı, g

$$\text{Gaz ürün verimi (\%)} = 100 - (\%\ \text{Katı ürün verimi} + \%\ \text{Sıvı ürün verimi}) \qquad (3.11)$$

$$\text{Toplam dönüşüm (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \qquad (3.12)$$

Burada;

m_2= Numunenin başlangıçtaki miktarı, g

m_1= Deneyden sonraki katı ürün kütlesi, g

3.4 Termal Analiz

Termogravimetrik analiz malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin artan bir sıcaklığın (sabit ısıtma hızı ile) ya da zamanın bir fonksiyonu (sabit sıcaklık veya sabit kütle kaybı ile) olarak ölçüldüğü termal bir analiz yöntemidir. TGA verileri karakteristik ayrışma, reaksiyonun kinetik formülasyonu, ısıl kararlılık analizi vb. ile karşılaştırılarak malzeme analizi için kullanılabilir.

Termogravimetrik analiz için kullanılan cihazda sıcaklık artışı için programlanmış hassas bir terazi, bir fırın, sıcaklık programlayıcı ve bir kayıt cihazı bulunmaktadır. Sıcaklık veya zamana göre kütlede meydana gelen değişikliği gösteren grafik termal bozunma eğrisi olarak adlandırılmaktadır (Gündüz 2005).

DTG-60 H SHIMADZU cihazı kullanılarak 10°C dk^{-1} ısıtma hızıyla 30^0C ile 1000^0C sıcaklık aralığında, 100 ml dk^{-1} akış hızındaki azot atmosferinde kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin TGA eğrileri belirlenmiştir.

3.5 Sıvı Fazın Karakterizasyonu

Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleştirilen deneylerde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin GS-MS ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Gaz ürünlere herhangi bir analiz işlemi uygulanmamıştır.

3.5.1 Sıvı fazın GC-MS analizi

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazı kimyasal karışımları ayırır ve bileşenleri moleküler düzeyde tanımlar. GC-MS, gaz kromatografisi ile kütle spektrometresinin birleştirildiği bir analiz yöntemidir. Gaz kromatografisi karışımdaki bileşenleri ayırmayı sağlarken kütle spektroskopisi her bir bileşenin yapısal olarak tanımlanmasını sağlar.

Sabit ve hareketli fazın bulundugu kolon boyunca karışım, azot ve helyum gibi gazlarla sabit fazda taşınır. Alıkonma zamanlarına göre birbirinden ayrılan bilşenlerin bu sayede kalitatif tayinleri yapılmaktadır. Kütle spektroskopisinden elde edilen spektrumlar, kütüphanede bulunan spektrumlar ile karşılaştırılmakta ve bileşiğin miktarı toplam kromatogramdaki % pik alanları cinsinden verilmektedir.

Sıvı fazın GC-MS analizleri TSE Kimya Laboratuvarı Ankara Müdürlüğünde gerçekleştirilmiştir. Sıvı fazın analizleri Agilent G3172A marka GC-MS cihazında

yapılmıştır. Cihazda HP-5 marka 0,25 mm iç çapında, 60 metre uzunluğunda ve 70^0C-360^0C sıcaklık aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır.

3.5.2 Sıvı fazın FT-IR analizi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak katı, sıvı veya gaz çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

Sıvı ürünlerin FT-IR analizleri MATTSON 1000 model FTIR spektrometresinde sıvı ürünlerin film tabakası üzerine direk damlatılmasıyla yapılmıştır. Analiz sonucunda numuneye ait absorbans değerine karşı dalga sayısını gösteren spektrumlar elde edilmiştir.

3.6 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi

Toz ya da granül haldeki katıların yüzey alanları, tek tabaka moleküller şeklinde adsorplanan gaz miktarını ölçerek bulunmaktadır. Katı ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi için Quantachrome Nova 2200 model analizör kullanılmıştır. Bu cihaz ile Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m^2/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Katı numunenin gözenekleri içindeki su buharı vb. safsızlıkların uzaklaştırılması için 18 saat 100^0C'de vakum altında gaz giderme (degasing) işlemi yapılmıştır. Degasing işleminden sonra yüzey alanı ölçülmüştür. BET yüzey alanları, 0,05-0,30 bağıl basınç (p/p_0) aralığında N_2 adsorpsiyon verileri kullanılarak çok nokta yöntemine göre belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Deneylerde kullanılan lignoselülozik yapıda biyokütle olan kayısı çekirdeği kabuğunun elementel analizi LECO 1000 CHNS elementel analiz cihazıyla TSE Ankara Kimya labotaruvarında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir**.**

Çizelge 4.1 Kayısı çekirdeği kabuğunun elementel analiz sonuçları (% kütlece)

Örnek	**Elementel Bileşim (% m/m)**				
	C	**H**	**N**	**S**	**O**
Kayısı Çekirdeği Kabuğu	53,1	6,93	0,93	0,05	38,99

Kayısı çekirdeği kabuğunun nem, kül, uçucu madde miktarı ve sabit karbon yüzdesi Çizelge 4.2'de, hemiselüloz, selüloz, lignin değerleri ise Çizelge 4.3'te verilmiştir. Uçucu madde miktarı piroliz işleminde sıvı ürün verimini etkileyen önemli bir parametredir. Yüksek uçucu madde miktarı elde edilebilecek sıvı ürün verimini arttırmaktadır.

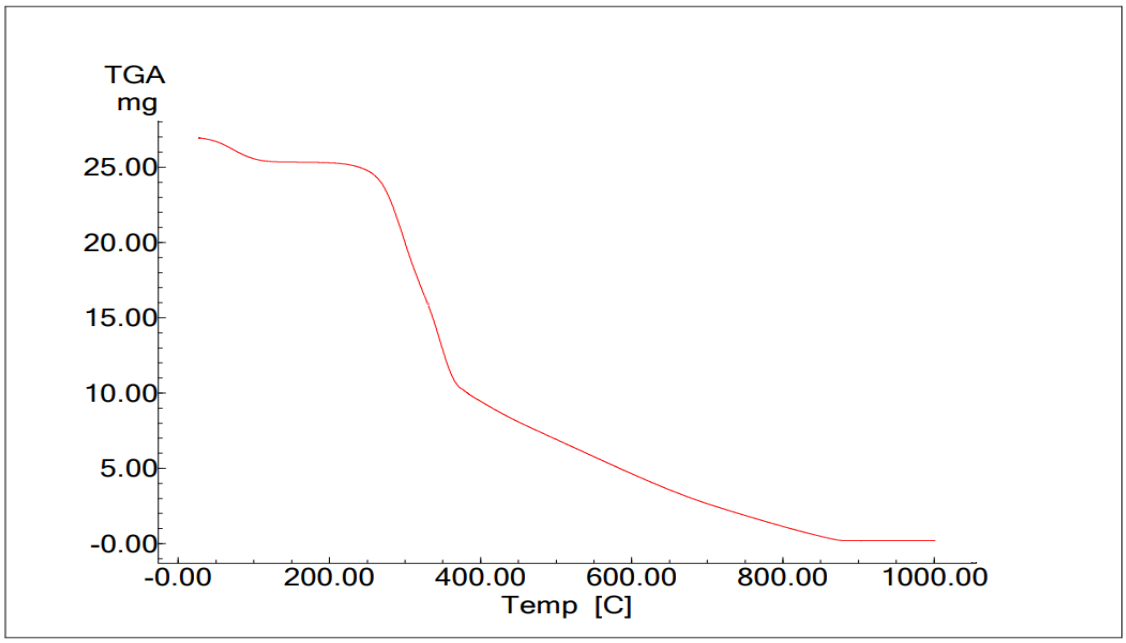
Çizelge 4.2 Kayısı çekirdeği kabuğunun ön analiz sonuçları (% kütlece)

Nem	% 7,95
Kül	% 1,12
Uçucu Madde	% 77,65
Sabit Karbon	% 13,28

Çizelge 4.3 Kayısı çekirdeği kabuğunun bileşen analiz sonuçları (% kütlece)

Selüloz	% 30,37
Hemiselüloz	% 17,87
Lignin	% 45,06

Kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin TGA analiz sonucu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Kayısı çekirdeği kabuğu için TGA analiz sonucu

Analiz sonuçlarına göre, biyokütle düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlamakta ve yaklaşık 1000^0C'de tamamıyla bozunmaktadır. 200^0C ve 500^0C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı sırasıyla lignoselülozik yapıdaki biyokütlenin bileşiminde bulunan hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasını ve yapıda bulunan uçucu maddelerin açığa çıkmasını göstermektedir.

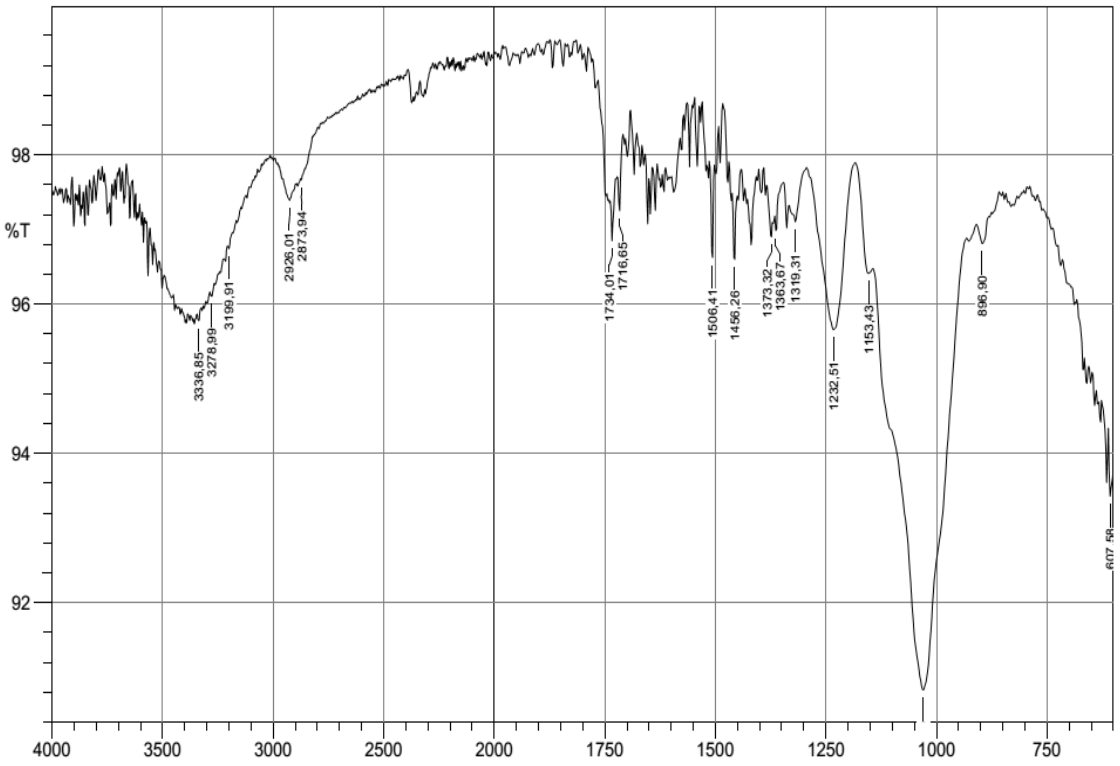
Kütle kaybının olduğu her bir eğim değişikliği yeni bir bölgenin başladığını gösterdiğinden TGA eğrisi üç bölgeye ayrılarak incelenebilir. Birinci bölge 170^0C-200^0C aralığında bitmektedir. Bu bölge, biyokütlede bulunan suyun yapıdan ayrılmasından kaynaklanan kütle kaybını göstermektedir.

Diğer bölgelerdeki kütle kaybı, kayısı çekirdeği kabuğunun hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriği ile ilgilidir. Hemiselülozun termal bozunmasının 200^0C-260^0C'de, selülozun termal bozunmasının 240^0C-350^0C'de ve ligninin termal bozunmasının 280^0C-500^0C'de gerçekleştiği bilinmektedir (Gonzales vd. 2009).

Bu bilgiye dayanarak, ikinci ve üçüncü bölgelerdeki kütle kaybı açıklanabilir. 230^0C-370^0C aralığındaki ikinci bölgede kütle kaybının hemiselüloz ve selülozun termal bozulmasından kaynaklanabileceği söylenebilir. Üçüncü bölge 370^0C-800^0C aralığını içerir ve kütle kaybının selülozun ve özellikle ligninin termal bozulmasından kaynaklandığı söylenebilir.

TGA sonuçları piroliz işleminin 400^0C-600^0C sıcaklık aralığında yapılmasının uygun olacağını ortaya koymaktadır.

Kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin FT-IR analiz sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Kayısı çekirdeği kabuğunun FT-IR spekturumu

Şekil 4.2 incelendiğinde OH gruplarına ait pik 3200-3400 cm^{-1} civarında kendini göstermektedir. 2900-3000 cm^{-1} civarında gözlenen pik alifatik yapıyı göstermektedir. 1700-1750 cm^{-1} aralığında gözlenen pik aldehit keton grupları arasındaki C=O yapısına aittir. 1500 cm^{-1} civarında C=C grubuna ait aromatik hidrokarbon pikleri gözlenmektedir. 1360-1375 cm^{-1} aralığındaki C-H eğilme titreşimleri sıvı fazdaki alkan

gruplar için karakteristik $–CH_3$, $-CH_2$ ve -CH kimyasal fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1230 cm^{-1} civarındaki pik C-O gerilim tireşim bandını göstermektedir. 1000-1050 cm^{-1} aralığında gözlenen C-O gerilmeleri alkol ve fenol gibi bileşiklerin varlığını göstermektedir. 900 cm^{-1} civarındaki pik C=C gerilim titreşim bandını göstermektedir.

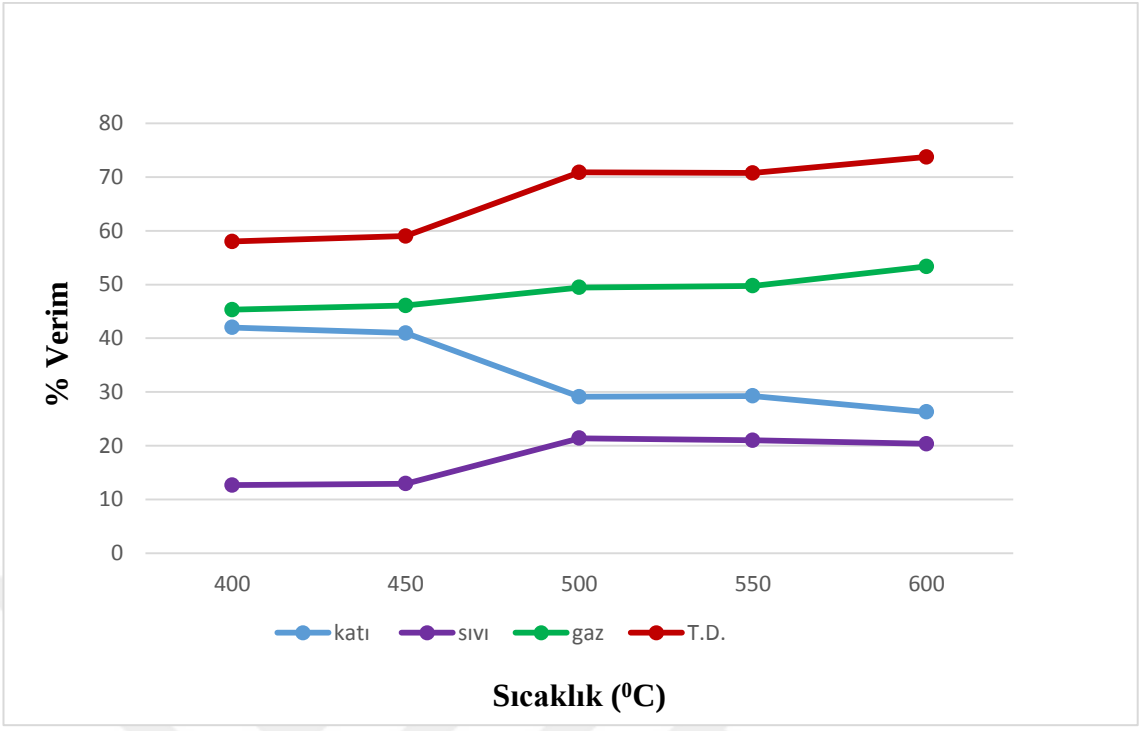
4.1 Piroliz Deneyleri

Lignoselülozik yapıda biyokütle olan kayısı çekirdeği kabuğunun pirolizi üzerine sıcaklığın etkisini belirlemek için, 60 dakika piroliz süresinde 400^0C-600^0C sıcaklık aralığında beş farklı piroliz sıcaklığında deneyler yapılmıştır. Bu piroliz deneyleri sonucunda elde edilen ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri ile toplam dönüşüm oranının sıcaklıkla değişimi ayrıca Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 400^0C-600^0C sıcaklık aralığında yapılan piroliz deneyleri ile elde edilen ürünlerin verimleri

Sıcaklık (^{0}C)	**% Katı**	**% Sıvı**	**% Gaz**	**% T.D[a]**
400	42,01	12,68	45,31	57,99
450	40,97	12,94	46,09	59,03
500	29,13	21,41	49,46	70,87
550	29,25	21,01	49,74	70,75
600	26,28	20,36	53,36	73,72

[a]Toplam Dönüşüm; Katı haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.



Şekil 4.3 400-600^{0}C sıcaklık aralığında piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimleri

Elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın artmasıyla birlikte katı ürün verimi azalmaktadır. Örneğin 400^{0}C'de katı ürün verimi %42,01 iken, bu değer 500^{0}C'de %29,13'e, 600^{0}C'de %26,28'e kadar düşmüştür. Sıcaklık arttıkça katı ürün verimindeki azalma beklenen bir sonuçtur çünkü biyokütle yüksek piroliz sıcaklıklarında daha fazla termal krakinge uğramaktadır.

Sıvı ürün verimi 400^{0}C'den 500^{0}C'ye kadar önce artmış, daha sonra 550^{0}C'den 600^{0}C'ye kadar azalmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi ise %21,41 değerindeki oranla 500^{0}C'de elde edilmiştir ve bundan dolayı bu sıcaklık, sıvı ürün verimi için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Bazı uçucu maddelerin ikincil bozunma reaksiyonları ile gaz ürünlerine dönüşmesi nedeniyle, sıcaklık arttığında sıvı ürün verimleri düşmüştür.

Gaz ürün verimi sıcaklıkla sürekli olarak artmıştır. Sıcaklığın 400^{0}C'den 600^{0}C'ye artmasıyla birlikte gaz ürün verimi %45,31'den %53,36'ya kadar yükselmiştir.

Sıvı ürün verimindeki artış, artan sıcaklık etkisi ile yapıdaki bağların daha kolay kırılması ve bunun da piroliz verimine olumlu yönde etki yapması olarak açıklanabilir.

Yüksek sıcaklıklarda ise güçlü termal kraking tepkimelerinden dolayı sıvı ürün miktarı azalmış buna paralel olarak gaz ürün miktarı artmıştır.

Elde edilen verimler sonucunda, sıvı ve gaz ürün verim yüzdeleri toplanarak, % toplam dönüşüm oranları hesaplanmıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ürün veriminin artması ve de meydana gelen gazlaştırma reasiyonları sonucu gaz ürün veriminin artmasına paralel olarak toplam dönüşüm de artmıştır. Toplam dönüşüm 400^0C'de %57,99 iken 500^0C'de %70,87'ye, 600^0C'de ise %73,72 değerine ulaşmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 500^0C'ye kadar toplam dönüşümde hızlı bir artış olmuştur.

4.2 Katalizörün Kullanıldığı Piroliz Deneyleri

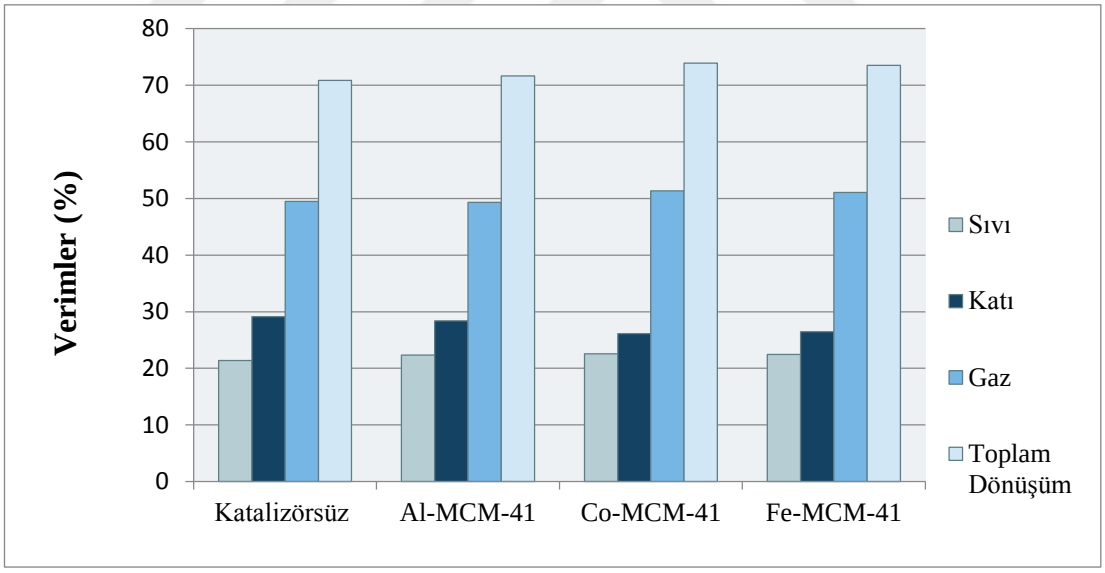
Katalizör etkinliğinin araştırılması için farklı katalizör miktarlarının piroliz ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Kayısı çekirdeği kabuğu piroliz deneyleri sonucunda en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği sıcaklık 500^0C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla % 1 ve % 2 oranlarında katalizörler kullanılarak bir seri deney yapılmıştır.

Metal destekli MCM-41 (metal: Al, Co, Fe) katalizörler kullanılarak yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen ürün verimlerinin farklı katalizör oranlarındaki değişimi Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin farklı katalizör oranındaki değişimi ayrıca Şekil 4.4 ve 4.5'te verilmiştir.

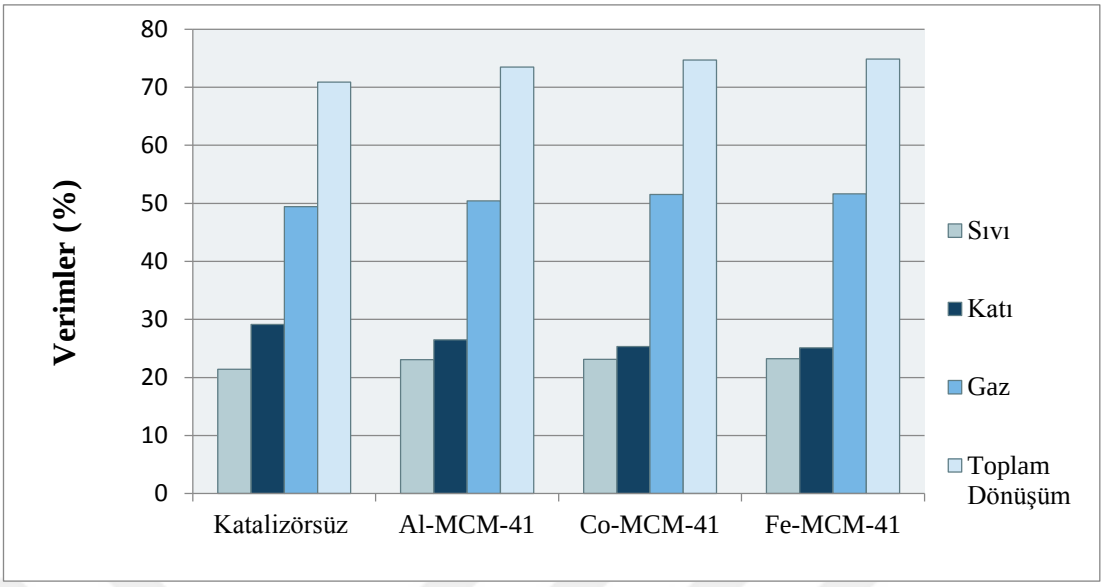
Çizelge 4.5 % 1 ve % 2 oranlarında katalizör kullanılarak yapılan piroliz deneylerinin ürün verimleri

Katalizör	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% T.D[a]
% 1 Al- MCM-41	28,37	22,35	49,28	71,63
% 1 Co-MCM-41	26,12	22,55	51,33	73,88
% 1 Fe-MCM-41	26,48	22,48	51,04	73,52
% 2 Al-MCM-41	26,49	23,07	50,44	73,51
% 2 Co-MCM-41	25,33	23,12	51,55	74,67
% 2 Fe-MCM-41	25,12	23,24	51,64	74,88

[a]Toplam Dönüşüm; Katı haricinde gaz ve sıvıya dönüşen oran.



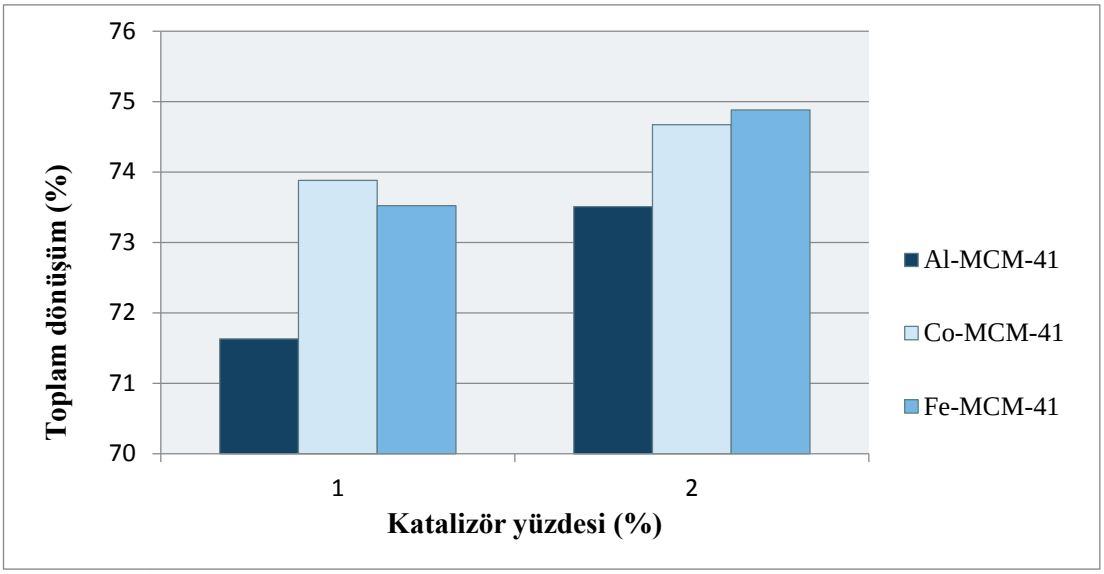
Şekil 4.4 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında katalizör ilavesinin piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimlerine etkisi



Şekil 4.5 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında katalizör ilavesinin piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimlerine etkisi

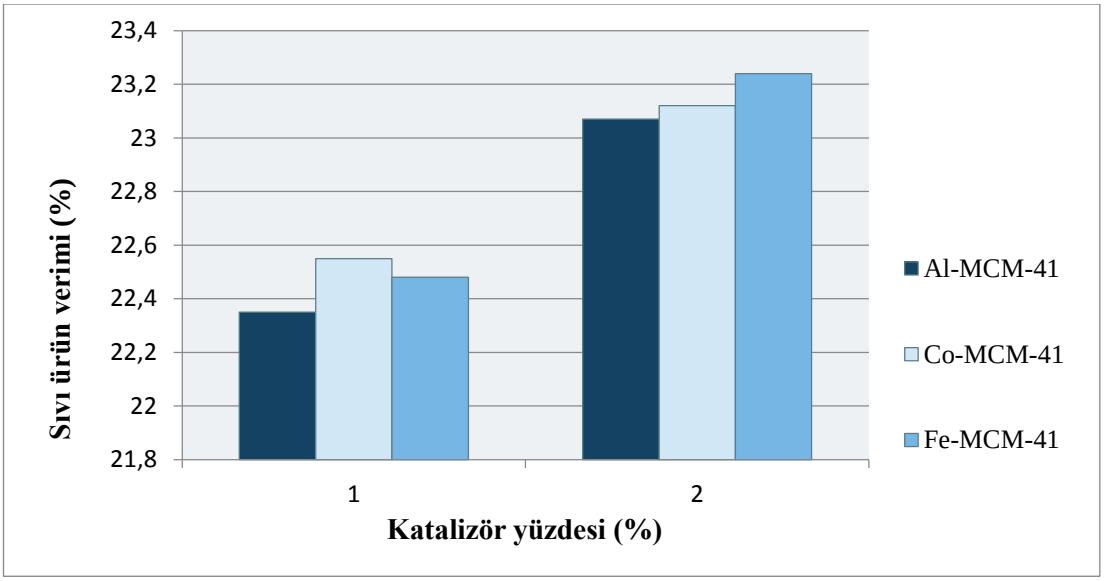
Katalizör olarak kullanılan Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41'in yüzey alanları sırasıyla 776 m^2/g, 337 m^2/g ve 462 m^2/g olup mezogözenekli yapıdadırlar. Şekil 4.4 ve 4.5 incelendiğinde kullanılan katalizörlerin sıvı ve gaz ürün verimi ile toplam dönüşümü bir miktar arttırdığı gözlenmiştir. Bu artışın sebebi MCM-41 katalizörlerinin büyük yüzey alanına sahip olması ve sıvı ürün oluşumunu katalizlemesi olarak gösterilebilir.

Katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen toplam dönüşüm üzerine katalizör yüzdesinin etkisi Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi katalizör yüzdesinin artmasıyla toplam dönüşümde artış olduğu gözlenmiştir. Toplam dönüşüm değerinin 500^0C'de %70,87'den % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle %74,88'e yükseldiği gözlenmiştir.



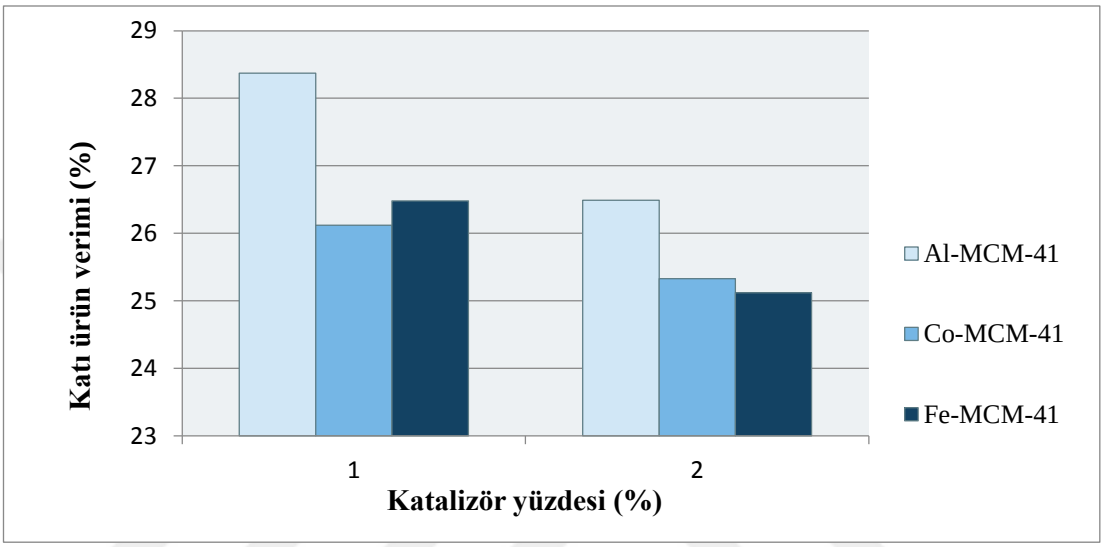
Şekil 4.6 500^0C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen toplam dönüşüm üzerine katalizör yüzdesinin etkisi

Katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi Şekil 4.7'de verilmiştir. Katalizör yüzdesiyle sıvı ürün veriminin değişimi incelendiğinde % 2 oranındaki Fe-MCM-41'in katalizör olarak kullanıldığı piroliz deneyinde en yüksek sıvı ürün verimi olan % 23,24'e ulaşılmıştır.



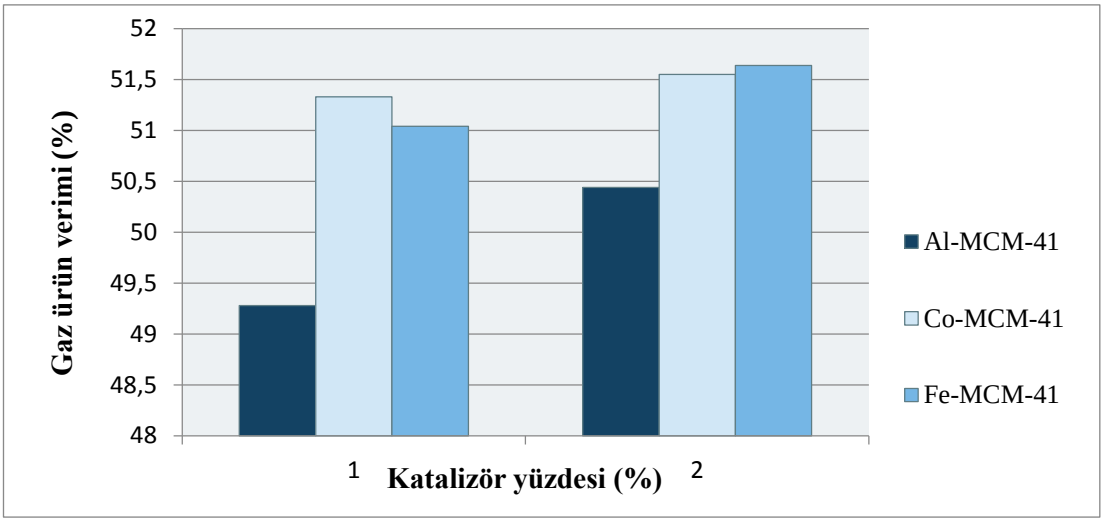
Şekil 4.7 500^0C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi

Katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde katalizör yüzdesinin artmasıyla birlikte katı ürün veriminin azaldığı gözlenmiştir. 500^0C'de katalizör yüzdesinin artması ile katı ürün veriminin %29,13'ten daha düşük değerlere indiği gözlenmiştir.



Şekil 4.8 500^0C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen katı ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi

Katalitik piroliz deneyleri sonucunda elde edilen gaz ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde katalizör yüzdesinin artmasıyla birlikte gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. % 2 oranındaki Fe-MCM-41'in katalizör olarak kullanıldığı piroliz deneyinde en yüksek gaz ürün verimi olan % 51,64'e ulaşılmıştır.



Şekil 4.9 500^0C sıcaklıkta katalitik piroliz deneylerinden elde edilen gaz ürün verimi üzerine katalizör yüzdesinin etkisi

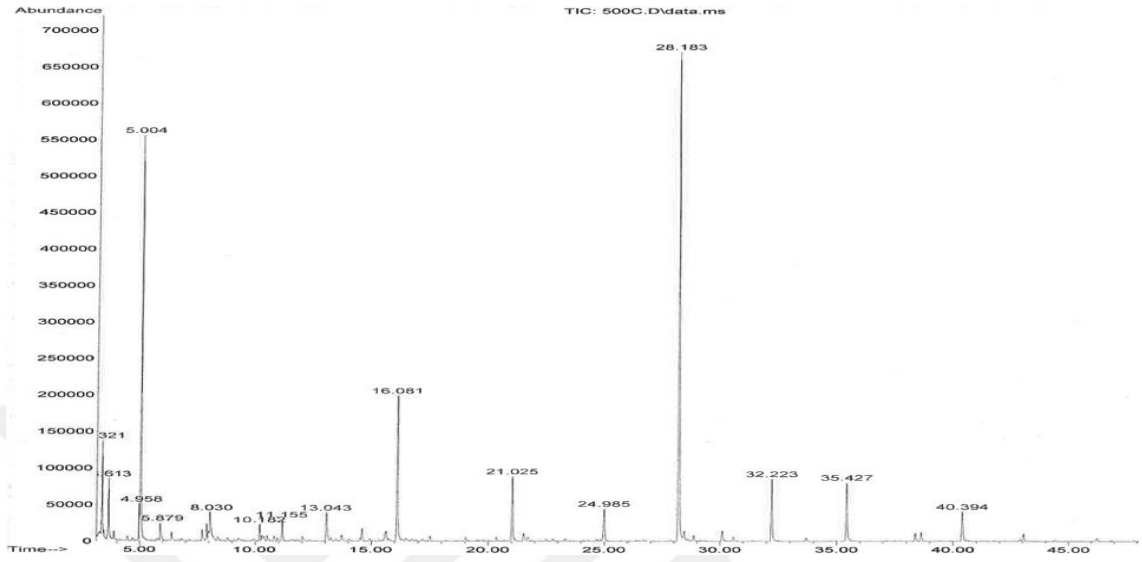
4.3 Sıvı Fazın Karakterizasyonu

Piroliz işlemi sonucunda en iyi sıvı ürün verimi 500^0C'de elde edilmiştir ve bu sıcaklıkta sıvı ürün verimini arttırmak için farklı oranlarda metal destekli MCM-41 katalizörleri kullanılmıştır. Sıvı fazın karakterizasyonu yapılırken katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinden elde edilen sıvılar karşılaştırılmıştır.

4.3.1 Sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları

Katalizörsüz ortamda en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 500^0C sıcaklıkta kayısı çekirdeği kabuğunun pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı Şekil 4.10'da; bileşenleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. GC-MS analizinden tespit edilen bileşenler, toplam kromatogramdaki % pik alanı olarak verilmiştir. Kromatogramda görüldüğü gibi sıvı üründe ilk belirgin pik furfural pikidir. Furfural selülozun bozunması sonucu ortaya çıkmıştır. Diğer belirgin pikler fenol, benzen ve benzaldehit türevlerini göstermektedir. Bunların dışında kalan daha az belirgin pikler aldehit ve keton türevlerine karşılık gelmektedir. Sıvı ürünün kimyasal bileşiminde en baskın bileşik fenol türevleridir. Sıvı ürün içeriğinde elde edilen fenol türevleri (fenol, fenol,2-

metoksi, fenol,2-metoksi-4-metil, fenol,4-etil-2-metoksi ve fenol,2,6-dimetoksi) esas olarak ligninin pirolizi sonucu elde edilen ürünlerdir.



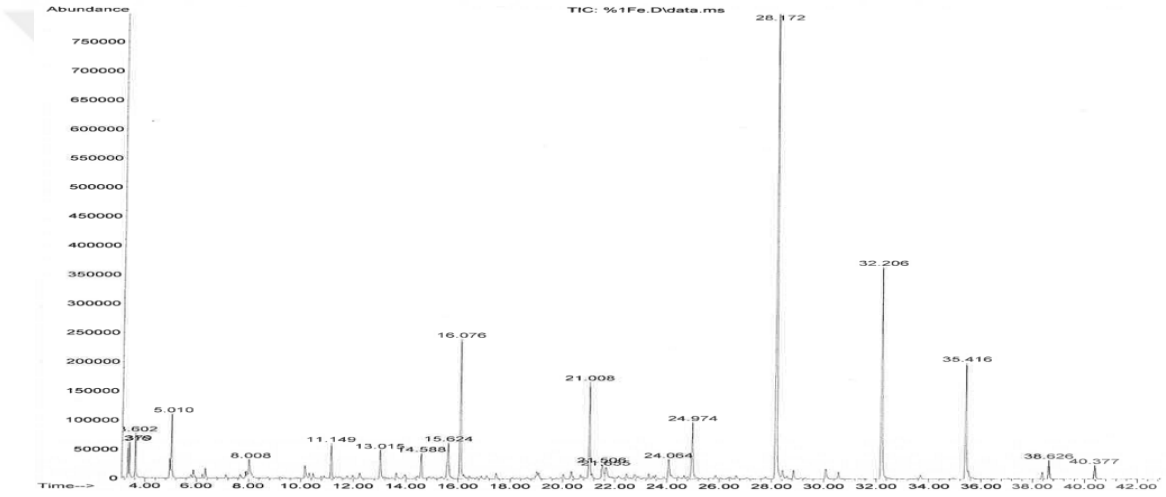
Şekil 4.10 Kayısı çekirdeği kabuğunun 500^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.6 Kayısı çekirdeği kabuğunun 500^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı üründeki bileşenler

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	1-hidroksi-2-bütanon	3,32	3,81
2	n-pentanal	3,61	2,87
3	bütanal, 2,2-dimetil	4,96	1,18
4	furfural	5,00	19,54
5	5,9-dodekadien-2-on,6,10-dimetil	5,88	1,37
6	2(5H)-furanon	8,03	2,97
7	2-furankarboksialdehit, 5-metil	10,18	1,02
8	fenol	11,16	1,39
9	2-siklopenten-1-on-2-hidroksi-3-metil	13,04	2,39
10	fenol, 2-metoksi	16,08	10,10
11	fenol, 2-metoksi-4-metil	21,03	4,67
12	fenol, 4-etil-2-metoksi	24,99	2,67
13	fenol, 2,6-dimetoksi	28,18	33,74
14	4-metoksi-2-metil-1-(metiltio)benzen	32,22	4,93
15	7,8-dimetilbenzosiklookten	35,43	4,72
16	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,39	2,64

500^0C sıcaklıkta % 1 oranında farklı metal destekli MCM-41 katalizörleri varlığında yapılan piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları Şekil 4.11-13'te; bileşenleri Çizelge 4.7-9'da verilmiştir.

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün kromatogramındaki belirgin pikler katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işleminde olduğu gibi fenol türevlerini göstermektedir. Bunların dışında kalan daha az belirgin pikler keton, aldehit, karboksilik asit ve naftalin türevlerine karşılık gelmektedir.



Şekil 4.11 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

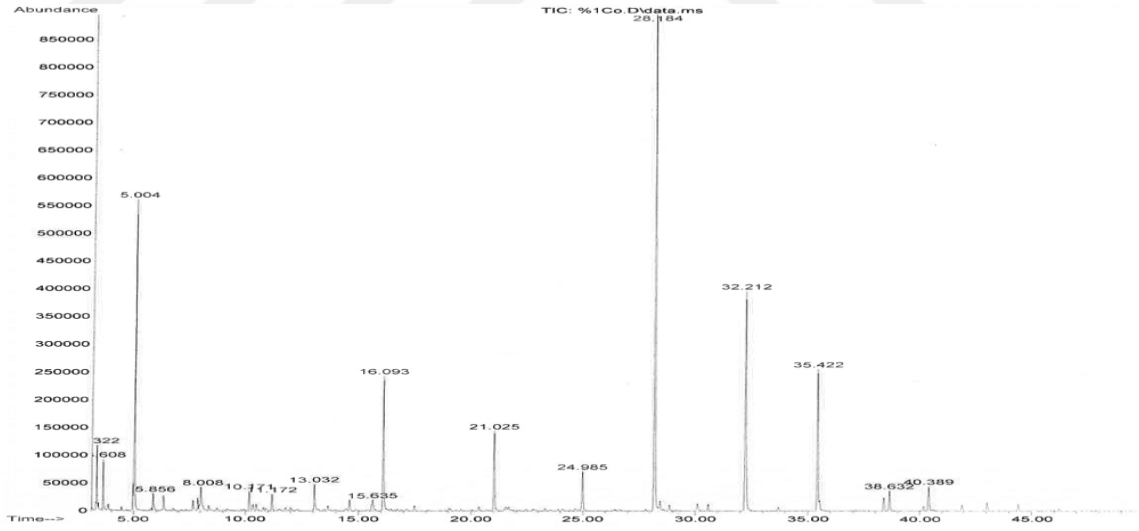
Çizelge 4.7 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	1-hidroksi-2-bütanon	3,32	1,26
2	propanoik asit	3,38	1,33
3	siklopentanol	3,60	1,96
4	furfural	5,01	3,22
5	2(5H)-furanon	8,01	1,61
6	fenol	11,15	2,10
7	2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	13,02	2,08
8	fenol, 2-metil	14,59	1,58
9	fenol, 4-metil	15,62	3,42
10	fenol, 2-metoksi	16,08	9,00

Çizelge 4.7 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler (devamı)

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
11	fenol, 2-metoksi-4-metil	21,01	6,27
12	1,2-benzendiol	21,51	1,63
13	1,4:3,6-dianhidro-alfa-d-glukopiranoz	21,66	1,08
14	1,2-benzendiol, 3-metoksi	24,06	1,74
15	fenol, 4-etil-2-metoksi	24,97	4,61
16	fenol, 2,6-dimetoksi	28,17	31,79
17	3-hidroksi-4-metoksibenzoik asit	32,21	14,88
18	7,8-dimetilbenzosiklookten	35,42	8,00
19	1-naftalinasetonitril	38,63	1,30
20	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,38	1,13

Şekil 4.12'de görüldüğü gibi % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün kromatogramındaki belirgin pikler fenol, benzoik asit ve alkol türevlerini göstermektedir. Bunların dışında kalan daha az belirgin pikler keton, aldehit ve benzaldehit türevlerine karşılık gelmektedir.

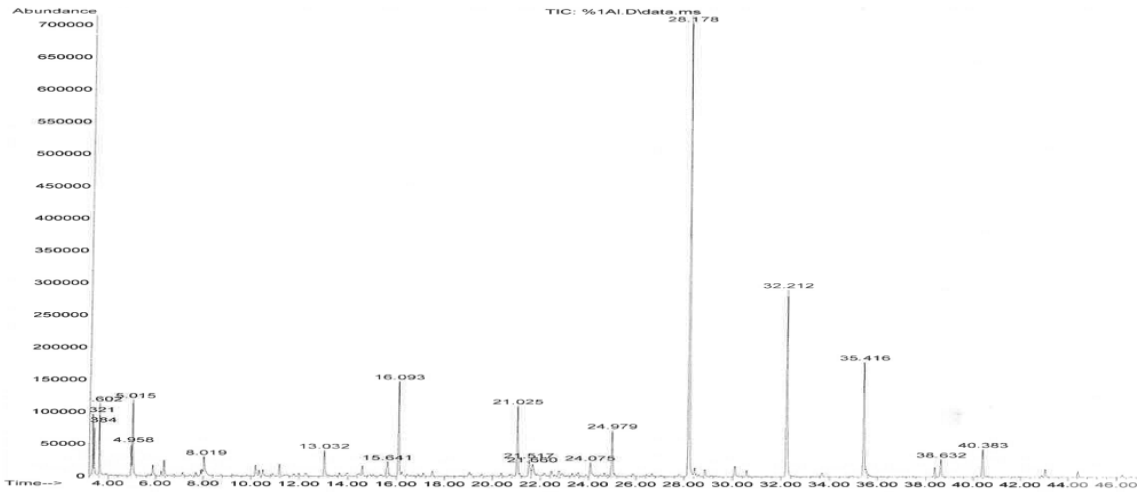


Şekil 4.12 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.8 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	1-hidroksi-2-bütanon	3,32	2,36
2	1-penten-3-ol	3,61	1,87
3	furfural	5,00	13,80
4	5,9-dodekadien-2-on, 6,10-dimetil	5,86	1,00
5	2(5H)-furanon	8,01	1,81
6	2-furankarboksialdehit, 5-metil	10,17	1,33
7	fenol	11,17	1,01
8	2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	13,03	1,76
9	fenol, 4-metil	15,64	1,03
10	fenol, 2-metoksi	16,09	8,14
11	fenol, 2-metoksi-4-metil	21,03	4,79
12	fenol, 4-etil-2-metoksi	24,99	2,76
13	fenol, 2,6-dimetoksi	28,18	30,97
14	benzoik asit, 4-hidroksi-3-metoksi	32,21	15,23
15	1-(3,4-dimetoksifenil)-1-etanol	35,42	8,96
16	4-propil-1,1-difenil	38,63	1,36
17	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,39	1,83

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün kromatogramındaki belirgin pikler fenol, benzoik asit ve toluen türevlerini göstermektedir. Diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında aldehit türevlerinde azalma olduğu gözlenmiştir.



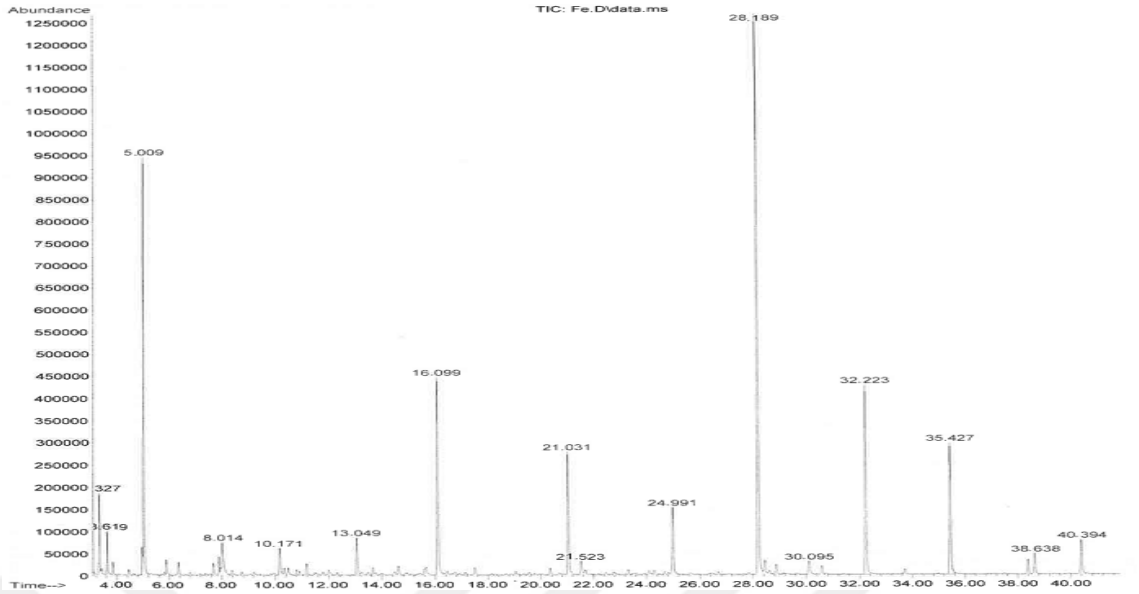
Şekil 4.13 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.9 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	1-hidroksi-2-bütanon	3,32	2,45
2	propanoik asit	3,38	1,99
3	1-penten-3-ol	3,60	3,16
4	1-penten-3-ol, 3-metil	4,96	1,50
5	furfural	5,02	4,10
6	2(5H)-furanon	8,02	1,76
7	2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	13,03	2,02
8	fenol, 3-metil	15,64	1,61
9	fenol, 2-metoksi	16,09	6,91
10	fenol, 2-metoksi-4-metil	21,03	4,99
11	1,2-benzendiol	21,52	1,98
12	1-penten, 3-etil	21,66	1,19
13	1,2-benzendiol, 3-metoksi	24,08	1,31
14	benzenetanol, 2-metoksi	24,98	3,93
15	fenol, 2,6-dimetoksi	28,18	34,40
16	3-hidroksi-4-metoksibenzoik asit	32,21	14,39
17	2,3,5-trimetoksitoluen	35,42	8,54
18	1-naftalinasetonitril	38,63	1,40
19	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,38	2,39

500^0C sıcaklıkta % 2 oranındaki farklı metal destekli MCM-41 katalizörleri varlığında yapılan piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları Şekil 4.14-16'da; bileşenleri Çizelge 4.10-12'de verilmiştir. Şekil ve çizelgelerde görüldüğü gibi katalizör kullanımının piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal içeriğini etkilediği belirlenmiştir.

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün kromatogramındaki belirgin pikler fenol, aldehit ve benzen türevlerini göstermektedir. Katalizörün % 1 oranında kullanıldığı piroliz işlemiyle karşılaştırıldığında, bu bileşiklerin sıvı ürün içinde arttığı gözlenmiştir.

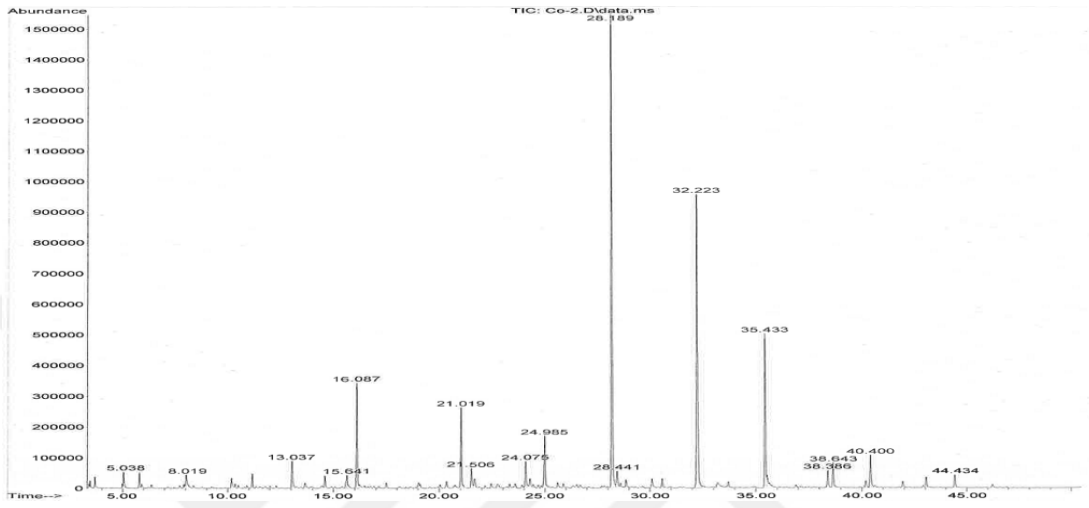


Şekil 4.14 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.10 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	1-hidroksi-2-bütanon	3,33	2,65
2	1-penten-3-ol	3,62	1,54
3	furfural	5,01	16,10
4	2(5H)-furanon	8,01	2,38
5	2-furankarboksialdehit, 5-metil	10,17	1,55
6	2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	13,05	2,19
7	fenol, 2-metoksi	16,10	10,38
8	fenol, 2-metoksi-4-metil	21,03	6,52
9	1,2-benzendiol	21,52	1,01
10	fenol, 4-etil-2-metoksi	24,99	3,93
11	fenol, 2,6-dimetoksi	28,19	29,71
12	benzaldehit,4-hidroksi-3-metoksi	30,10	0,93
13	benzen, 1,2,3-trimetoksi	32,22	10,25
14	2-tert-bütil-4-(hidroksimetil)-5-formilfuran	35,43	7,42
15	2-etildifenilmetan	38,64	1,26
16	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,39	2,19

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün kromatogramındaki belirgin pikler fenol, benzoik asit ve alkol türevlerini göstermektedir. Katalizörün % 1 oranında kullanıldığı piroliz işlemiyle karşılaştırıldığında, aldehit türevlerinin sıvı ürün içinde azaldığı gözlenmiştir.

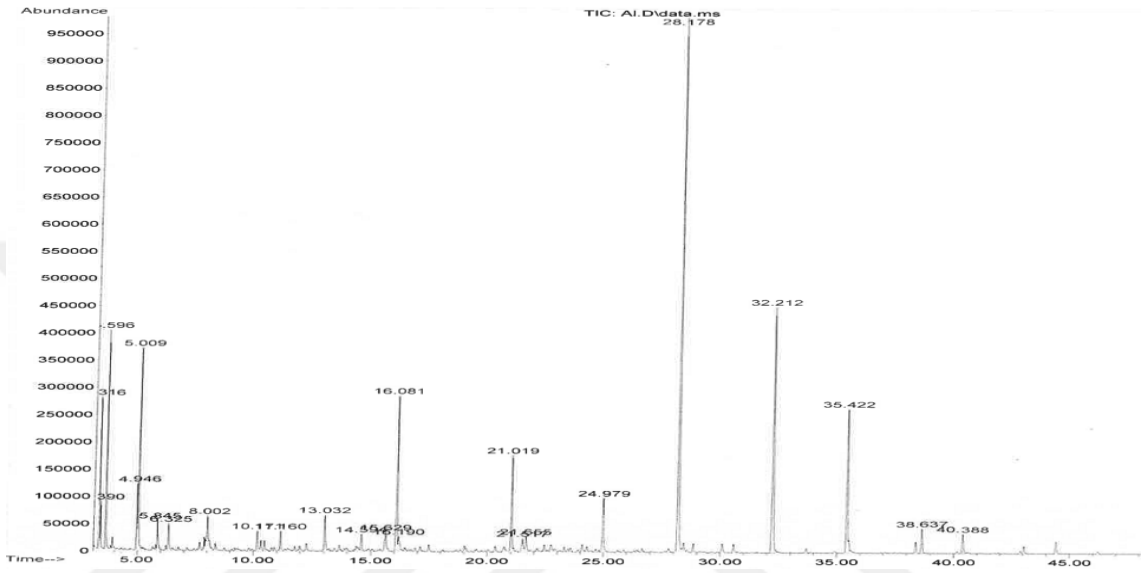


Şekil 4.15 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.11 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler

No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	furfural	5,04	0,96
2	2(5H)-furanon	8,02	1,41
3	2-siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil	13,04	2,01
4	fenol, 4-metil	15,64	1,29
5	fenol, 2-metoksi	16,09	6,89
6	2-metoksi-4-metilfenol	21,02	5,40
7	1,2-benzendiol	21,51	1,64
8	1,2-benzendiol,3-metoksi	24,08	1,88
9	fenol, 4-etil-2-metoksi	24,99	4,09
10	fenol, 2,6-dimetoksi	28,19	32,03
11	fenol, 2-metoksi-4-(2-propenil)	28,44	1,45
12	benzoik asit, 4-hidroksi-3-metoksi	32,22	22,91
13	1-(3,4-dimetoksifenil)-1-etanol	35,43	10,94
14	fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)	38,39	1,27
15	4-propil-1,1-difenil	38,64	1,94
16	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,40	2,74
17	1-bütanon, 1-(2,4,6-trihidroksi-3-metilfenil)	44,43	1,14

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün kromatogramındaki belirgin pikler fenol, alkol, pirimidin ve toluen türevlerini göstermektedir. Katalizörün % 1 oranında kullanıldığı piroliz işlemiyle karşılaştırıldığında, heterosiklik ve toluen türevlerinin sıvı ürün içinde arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.16 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.12 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler

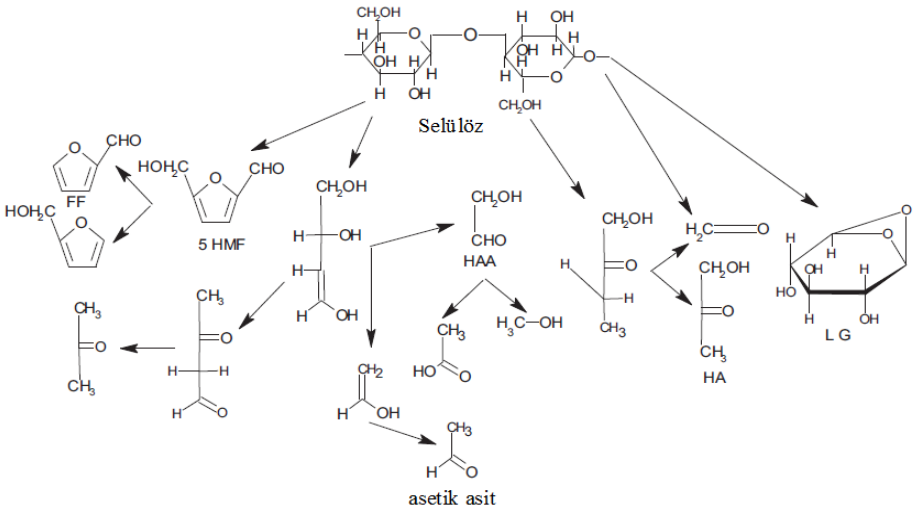
No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
1	1-hidroksi-2-bütanon	3,32	4,13
2	3,6-bis(trimetilsilil)-1,4-siklohekzadien	3,39	1,29
3	1-metilsiklopropenmetanol	3,60	6,19
4	1-penten-3-ol, 3-metil	4,95	2,05
5	furfural	5,01	7,68
6	5,9-dodekadien-2-on,6,10-dimetil	5,85	1,41
7	2-propanon, 1-(asetiloksi)	6,33	1,19
8	2(5H)-furanon	8,00	1,05
9	2-furankarboksialdehit, 5-metil	10,17	1,20
10	fenol	11,16	0,95
11	2-siklopenten-1-on-2-hidroksi-3-metil	13,03	2,00
12	fenol, 2-metil	14,59	0,90
13	fenol, 3-metil	15,63	1,48

Çizelge 4.12 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı üründeki bileşenler (devamı)

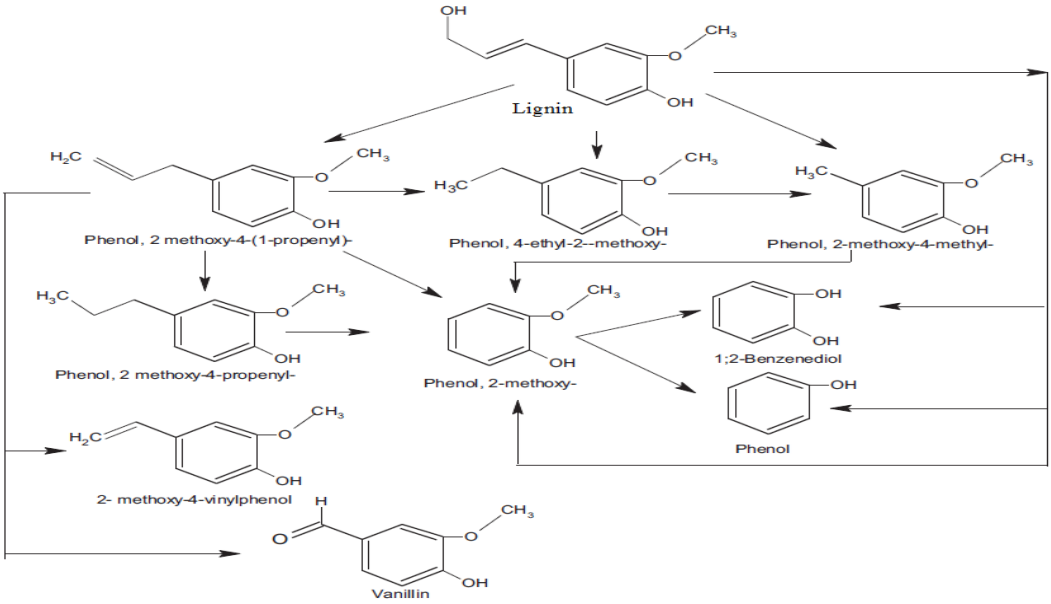
No	Bileşik adı	Alıkonma süresi, dk	Alan(%)
14	fenol, 2-metoksi	16,08	7,30
15	1-heksen-3-ol	16,19	0,93
16	fenol, 2-metoksi-4-metil	21,02	4,75
17	1,2-benzendiol	21,52	1,01
18	1,4:3,6-dianhidro-alfa-d-glukopiranoz	21,66	0,95
19	fenol, 4-etil-2-metoksi	24,98	3,24
20	fenol, 2,6-dimetoksi	28,18	26,66
21	5-asetil-2-metiltiopirimidin	32,21	13,62
22	2,3,5-trimetoksitoluen	35,42	7,49
23	4-propil-1,1-difenil	38,64	1,35
24	benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi	40,39	1,19

Biyokütlenin yapısında bulunan selülozun piroliz işlemi varlığında termal bozunması sonucunda piroliz sıvısının aldehit, keton gibi alifatik yapılarca zengin olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.17). Biyokütlenin yapısında bulunan ligninin termal bozunması sonucunda ise piroliz sıvısında fenol türevlerinin ve aromatik yapının arttığı düşünülmektedir (Şekil 4.18).

GC-MS analizinden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, biyokütlenin 500^0C sıcaklıkta katalizörsüz pirolizinde, aromatik olmayan karboksilik asit ve alifatik keton gruplarının oluştuğu görülmektedir. Aromatik yapılar ise tam tersine katalizör kullanılarak yapılan piroliz işleminde katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemine kıyasla daha fazla oluşmaktadır.



Şekil 4.17 Selülozün termal bozunma mekanizması

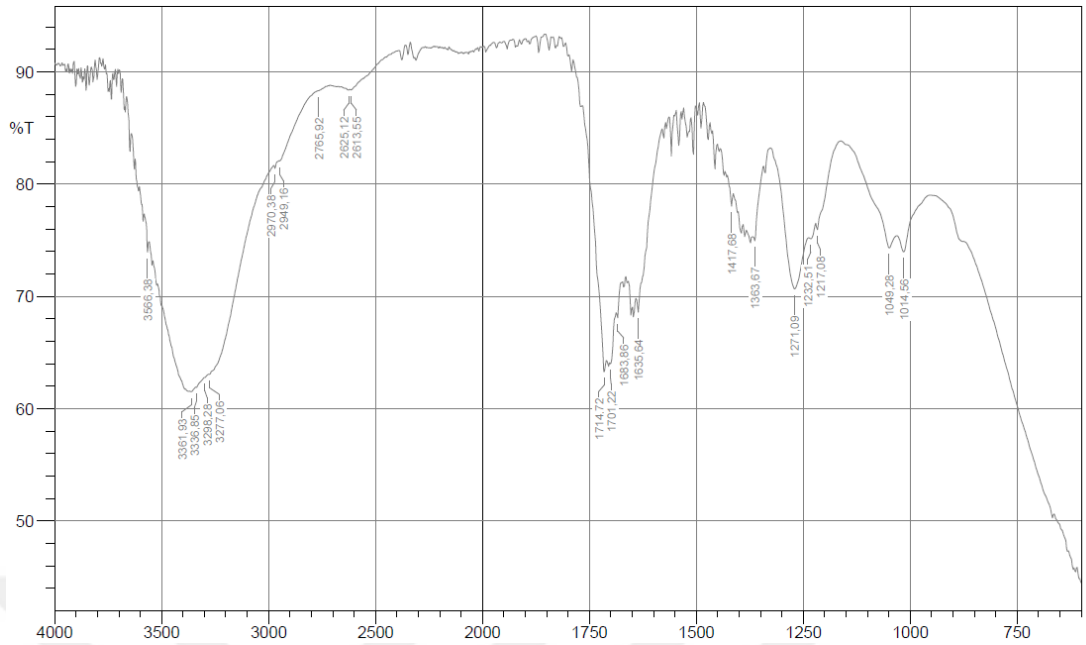


Şekil 4.18 Ligninin termal bozunma mekanizması

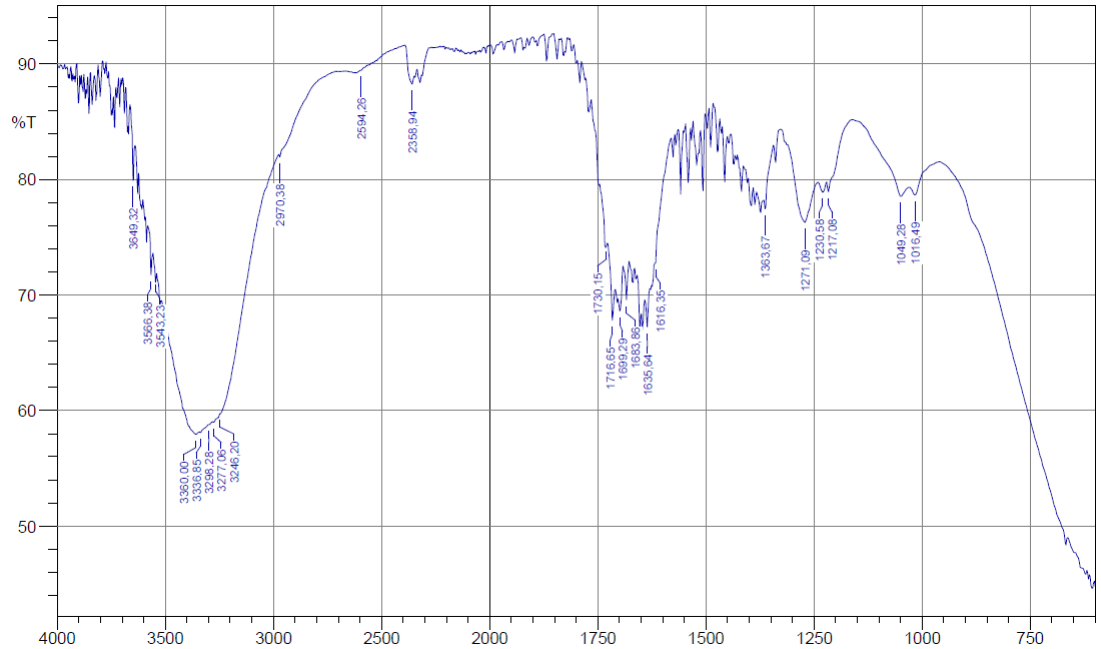
4.3.2 Sıvı fazın FT-IR analiz sonuçları

400-600^{0}C sıcaklık aralığında katalizörsüz piroliz işlemlerinden sonra elde edilen sıvı fazların FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.19-4.23'te verilmiştir. Spektrumlar, orijinal kayısı çekirdeği kabuğunun spektrumuyla karşılaştırıldığında (Şekil 4.2), kayısı çekirdeği kabuğunda mevcut olan fonksiyonel grupların çoğunun piroliz sıvısı içinde de olduğu ancak farklı yoğunluklarda bulunduğu gözlenmiştir. Ayrıca kayısı çekirdeği kabuğunda bulunabilen piklerin bir kısmının, düşük yoğunluklarda kaybolduğu gözlenmiştir. Bu, kayısı çekirdeği kabuğundaki bazı fonksiyonel grupların piroliz sıcaklığı arttıkça yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürün spektrumlarında, genel olarak 3250 ve 3400 cm^{-1} aralığı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşmesinden kaynaklanan –OH gerilim titreşimlerini göstermektedir. Elde edilen spekturumlarda bu bölgede gözlenen –OH gerilim titreşimleri fenol veya alkollerin varlığını göstermektedir. Ayrıca bu bölgede gözlenen pikin büyüklüğü bu sıvıların daha çok –OH grubu içeren bileşikler olduğunu göstermektedir.

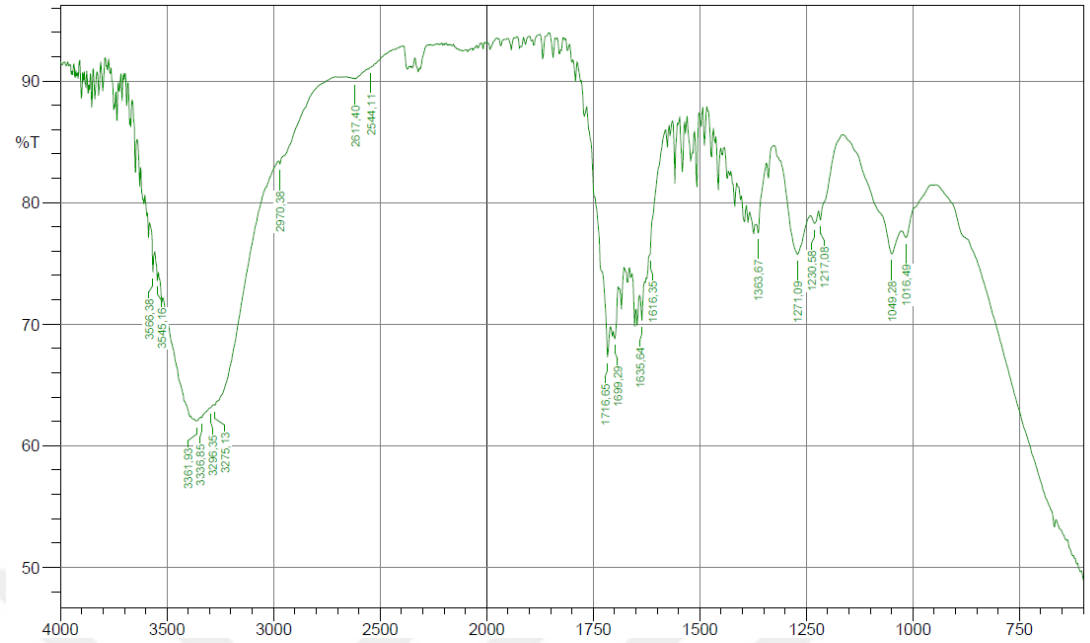
1700-1750 cm^{-1} aralığında gözlenen C=O gerilme titreşimleri aldehit, alifatik keton ve karboksilik asit gibi oksijenli bileşiklerin varlığını göstermektedir. 1636 cm^{-1} C=C gerilim titreşim bandını göstermektedir. 1364 cm^{-1} C-H eğilme titreşim bandı sıvı fazdaki alkan gruplar için karakteristik $–CH_3$, $-CH_2$ ve -CH kimyasal fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1271 cm^{-1} C-O gerilim tireşim bandı aromatik ester gruplarının varlığını göstermektedir. 1000-1050 cm^{-1} aralığında gözlenen C-O gerilmeleri alkol ve fenol gibi bileşiklerin varlığını göstermektedir. Piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı fazlarda kayısı çekirdeği kabuğunun yapısında bulunan oksijenden dolayı aldehit ve keton gibi oksijenli hidrokarbonlar bulunabilir. FTIR spektrumlarına göre farklı sıcaklıklardaki piroliz işlemlerinden sonra elde edilen sıvı ürün bileşiminin sıcaklık etkisiyle önemli ölçüde değişmediği söylenebilir.



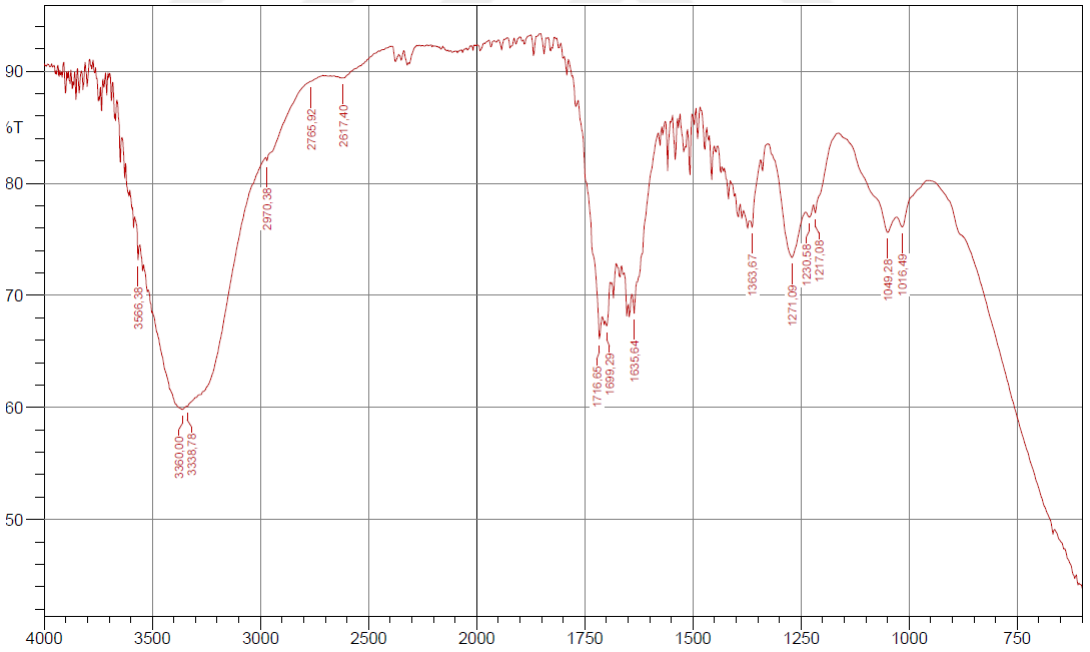
Şekil 4.19 Kayısı çekirdeği kabuğunun 400^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



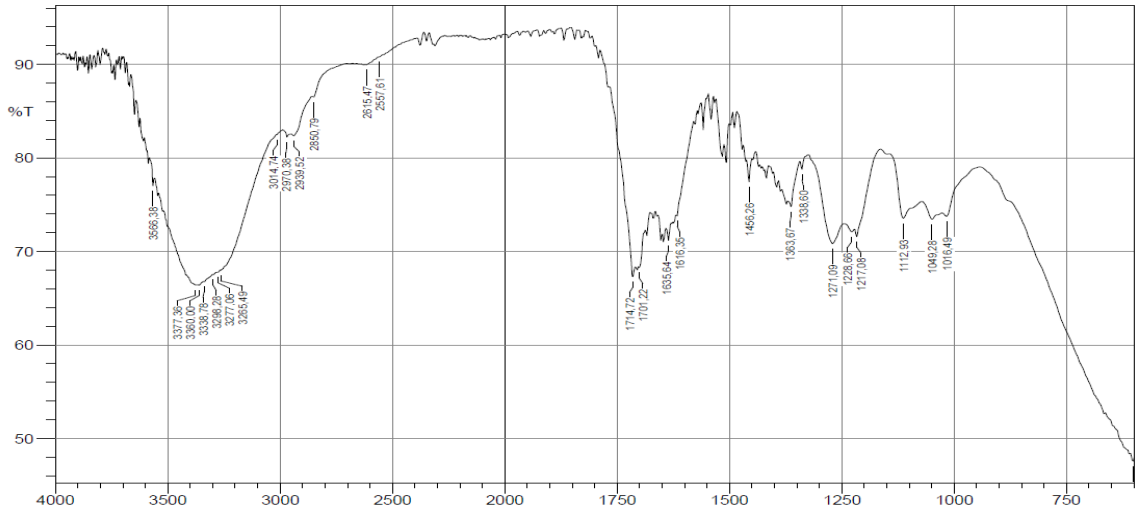
Şekil 4.20 Kayısı çekirdeği kabuğunun 450^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 4.21 Kayısı çekirdeği kabuğunun 500^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



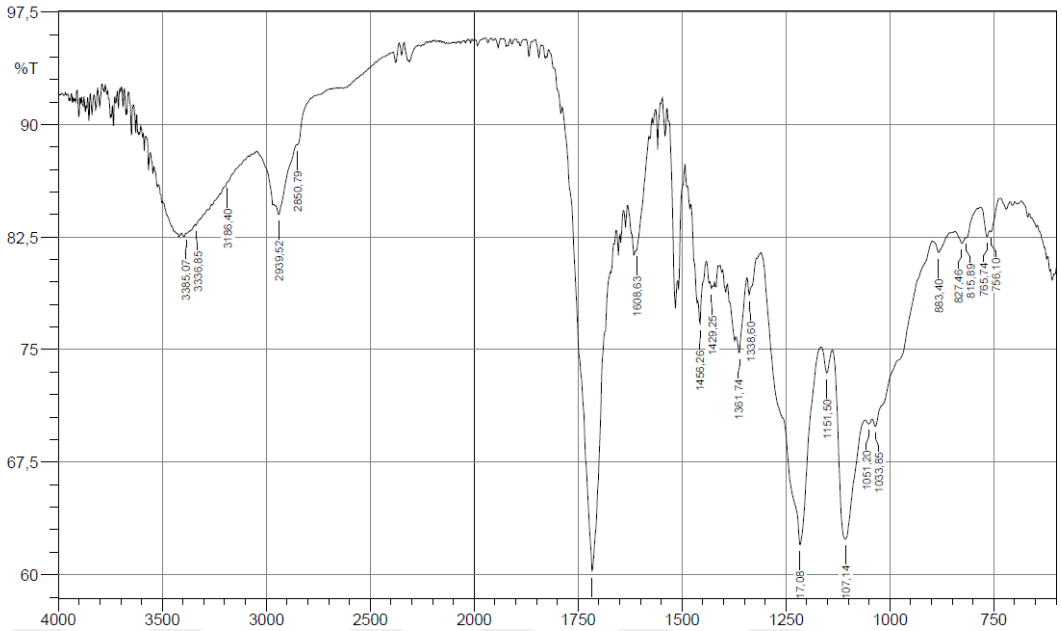
Şekil 4.22 Kayısı çekirdeği kabuğunun 550^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



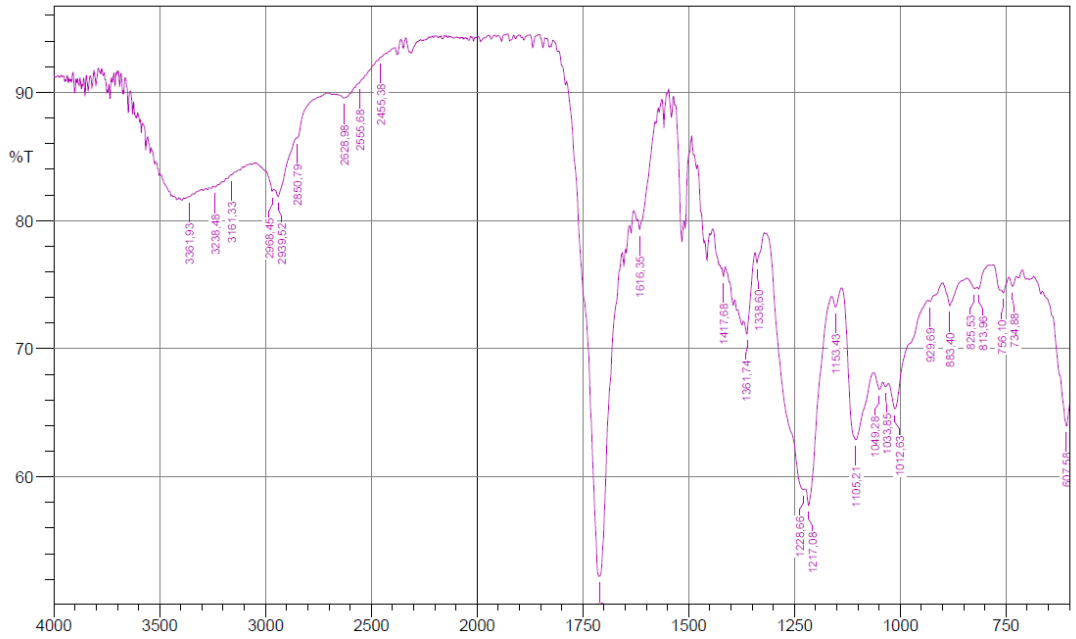
Şekil 4.23 Kayısı çekirdeği kabuğunun 600^0C'deki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu

Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41 katalizörlerinin kullanıldığı piroliz işlemlerinden sonra elde edilen sıvı fazların FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.24-4.29'da görülmektedir. Bu spektrumlarda da genel olarak 3300 ve 3400 cm^{-1} aralığı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşmesinden kaynaklanan –OH gerilim titreşimlerini göstermektedir. Katalizör kullanılmadan yapılan piroliz işlemiyle karşılaştırıldığında bu bölgedeki pik yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir.

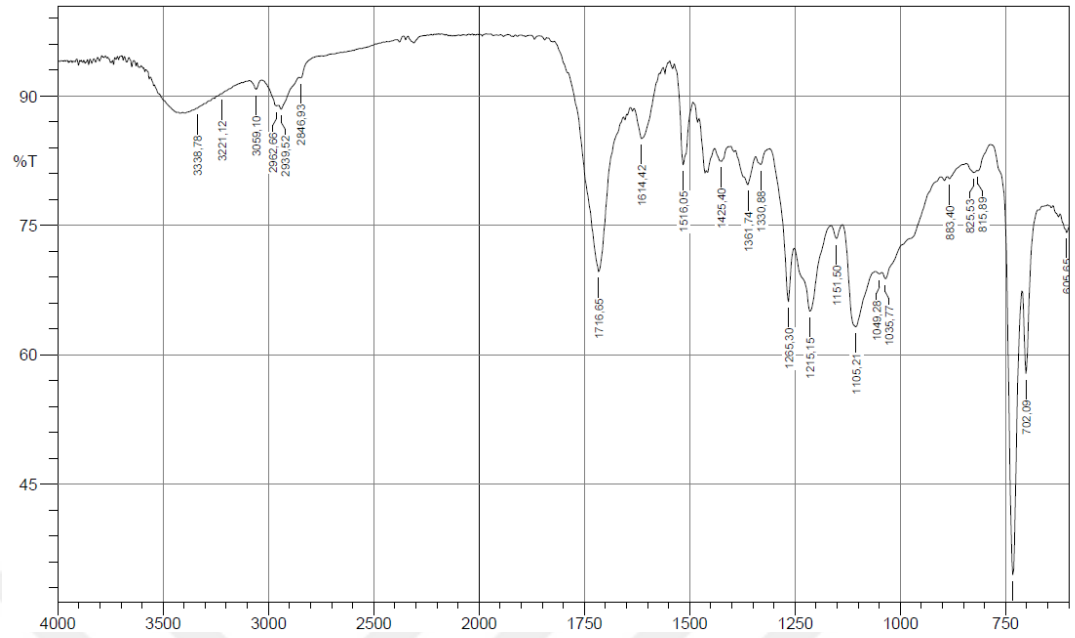
2850-3000 cm^{-1} ve 1360-1365 cm^{-1} aralığındaki bölgenin analizi sıvı fazdaki alkan gruplar için karakteristik $–CH_3$, $-CH_2$ ve -CH kimyasal fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1600-1700 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler katalitik piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı faz içinde aldehit, keton ve karboksilik asit gibi oksijenli bileşiklerin bir miktar arttığını göstermektedir. 1210-1330 cm^{-1} aralığında gözlenen C=O gerilmeleri ise yapıda karbonil bileşiklerinin varlığını göstermektedir. 1000-1250 cm^{-1} aralığında gözlenen C-O gerilmeleri ise yapıda ester bağlarının arttığını göstermektedir. 750-900 cm^{-1} aralığında ortaya çıkan pikler ise katalitik piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvıda aromatik yapının ortaya çıktığını göstermektedir.



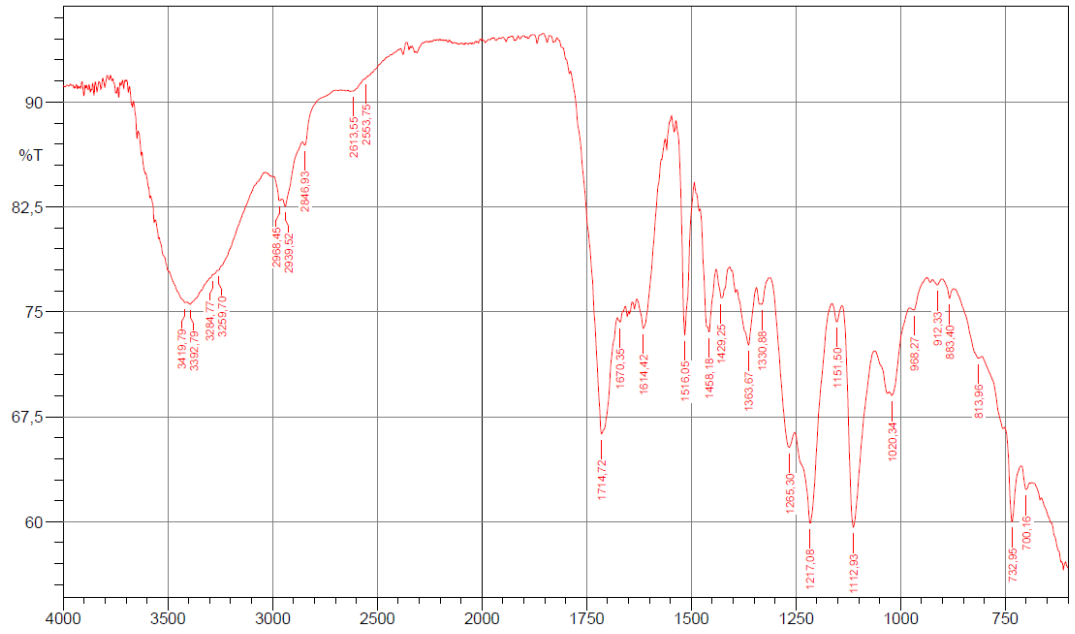
Şekil 4.24 500^{0}C sıcaklıkta % 1 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



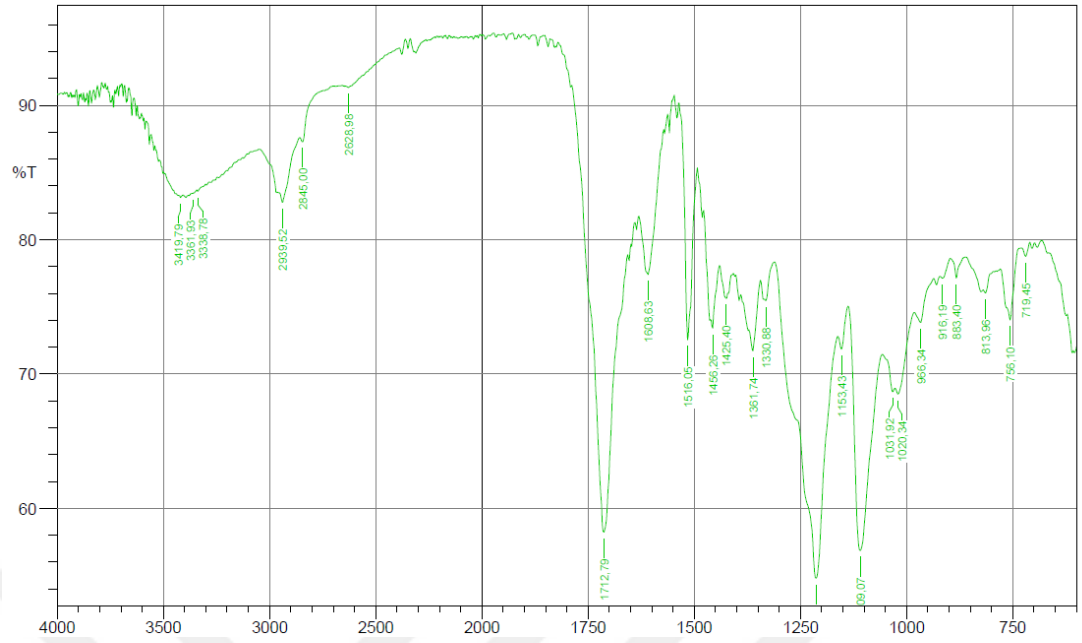
Şekil 4.25 500^{0}C sıcaklıkta % 2 oranında Al-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



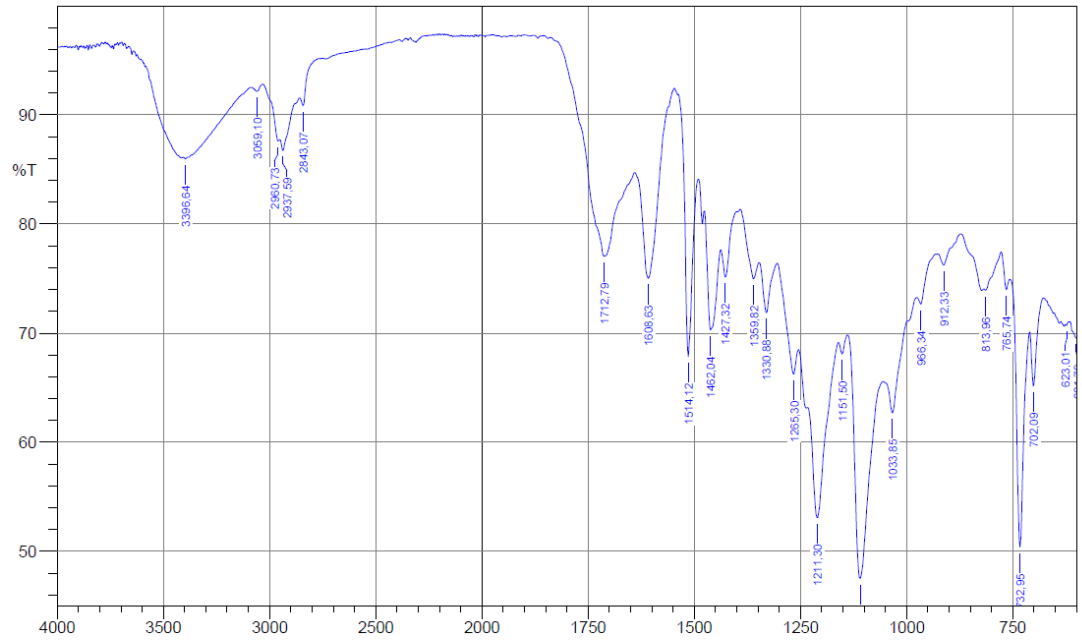
Şekil 4.26 500^0C sıcaklıkta % 1 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 4.27 500^0C sıcaklıkta % 2 oranında Fe-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 4.28 500^{0}C sıcaklıkta % 1 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu



Şekil 4.29 500^{0}C sıcaklıkta % 2 oranında Co-MCM-41 katalizörünün ilavesiyle elde edilen sıvı ürünün FT-IR spektrumu

4.4 Katı Fazın Yüzey Alanının Belirlenmesi

Lignoselülozik yapıdaki biyokütlenin farklı sıcaklıklarda katalizörsüz piroliz işlemlerinden ve Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41 katalizörlerinin kullanıldığı katalitik piroliz işlemlerinden elde edilen katı fazların BET yüzey alanları (S_{BET}) ve gözenek hacimleri (V_T) Çizelge 4.13'te verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere yüzey alanı değerleri katalizör ilavesiyle birlikte artmıştır. Yüzey alanlarındaki artış gözeneklerde bulunan hidrokarbonların ortamı terk etmesi ve buna bağlı olarak yeni gözenek oluşumuyla ilgilidir.

Çizelge 4.13 500^0C sıcaklıkta biyokütle pirolizinden ve % 1-% 2 oranında farklı katalizörlerin varlığında yapılan piroliz işlemlerinden elde edilen katı fazların BET yüzey alanı ve gözenek hacmi

	S_{BET} (m^2/g)	**V_T (cm^3/g)**
BK- 500^0C	7,152	0,1098
% 1 Al-MCM-41	7,536	0,1267
% 2 Al-MCM-41	9,432	0,1443
% 1 Co-MCM-41	7,239	0,1163
% 2 Co-MCM-41	8,466	0,1376
% 1 Fe-MCM-41	8,506	0,1567
% 2 Fe-MCM-41	10,139	0,1937

Elde edilen bu sonuçlara göre katalizör kullanımının yüzey alanını ve toplam gözenek hacmini arttırdığı görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda bulunan ve tarımsal atık ürünü olarak değerlendirilen kayısı çekirdeği kabuğunun biyokütle olarak kullanıldığı piroliz işleminden elde edilen ürünlerin verimine metal destekli MCM-41 katalizörlerinin etkisi araştırılmıştır. Çalışmada öncelikle biyokütle numunesi farklı sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulmuş ve optimum deney sıcaklığı belirlenmiştir. Daha sonra bu sıcaklıkta biyokütle içine % 1 ve % 2 oranında Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41 katalizörleri eklenerek katalitik piroliz işleminde ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı fazın bileşimi FT-IR ve GC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle araştırılmıştır. Ayrıca katı fazın yüzey alanının katalizör ile değişimi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan lignoselülozik yapıdaki biyokütle örneği olan kayısı çekirdeği kabuğunun ön analiz işlemleriyle nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarı; bileşen analizi işlemleriyle ekstraktif madde, hemiselülöz, lignin ve selüloz miktarı belirlenmiştir. Elementel analiz sonucuna göre kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin içerisindeki elementlerin kütlece yüzdeleri karşılaştırıldığında karbon ve oksijen yüzdelerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bileşen analiz sonucuna göre kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin içerisindeki bileşenlerin kütlece yüzdeleri karşılaştırıldığında lignin içeriğinin ağırlıklı olduğu tespit edilmiştir.

Deneylerde kullanılan kayısı çekirdeği kabuğu örneğinin termal bozunmasını araştırmak amacıyla hammadde üzerinde TGA analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları, 200^0C ve 500^0C sıcaklık aralığındaki kütle kaybının sırasıyla lignoselülozik yapıdaki biyokütlenin bileşiminde bulunan hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasını ve yapıda bulunan uçucu maddelerin açığa çıkmasını göstermektedir. TGA sonuçları piroliz işleminin 400^0C-600^0C sıcaklık aralığında yapılmasının uygun olacağını ortaya koymaktadır.

400^0C, 450^0C, 500^0C, 550^0C ve 600^0C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta piroliz deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre piroliz sıcaklığının ürün verimi ve bileşimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Piroliz işlemi sonucu farklı sıcaklıklarda elde edilen ürün verimleri karşılaştırılarak en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 500^0C sıcaklık optimum deney koşulu olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta sıvı ürün verimini arttırmak amacıyla % 1 ve % 2 oranlarında Al-MCM-41, Co-MCM-41 ve Fe-MCM-41 katalizörleri biyokütleye eklenerek katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 2 oranında Fe-MCM-41'in katalizör olarak kullanıldığı piroliz deneyinden elde edilmiştir. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında toplam dönüşüm oranı ve sıvı ürün veriminin arttığı bulunmuştur.

Sıvı fazın GC-MS ve FT-IR analiz sonuçlarından katalizör kullanımının piroliz sıvı ürünlerinin kimyasal bileşenlerinin içeriğini ve dağılımını etkilediği bulunmuştur. İncelenen sıvı ürünlerin çoğunun kimyasal bileşiminde en baskın bileşik olan fenol türevlerinin kayısı çekirdeği kabuğunun yapısında bulunan ligninin bozunmasıyla oluştuğu düşünülmüştür. Fenolik bileşikler özellikle petrolden üretilen sayısız endüstriyel ürünlerde bulunan ve yüksek ticari değere sahip olan kimyasal bileşiklerdir.

Sıvı fazın GC-MS ve FT-IR analiz sonuçlarından katalizör kullanımının fenolik bileşenlerin miktarını arttırdığı ve oksijenli bileşiklerin miktarını azaltarak sıvı ürünü daha kararlı hale getirdiği bulunmuştur. Bunlardan dolayı metal destekli MCM-41 katalizörlerinin kullanımı ile piroliz sıvısının kalitesi artmıştır.

Sonuç olarak bu çalışma ile lignoselülozik biyokütle olan kayısı çekirdeği kabuğunun katalizör varlığında piroliz işlemiyle ayrıştırılması sonucunda daha yüksek verimde ürün elde edilerek atıl durumdaki kayısı çekirdeği kabuğunun değerlendirilebileceği ve piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünün kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği düşünülmüştür.

KAYNAKLAR

Adhikari, S., Srinivasan, V. and Fasina, O. 2014. Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated lignin using different acidic zeolites. Energy Fuels, 28(7), 4532–4538.

Akhtar, J. and Amin, N.S. 2012. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(7),5101–5109.

American Society for Testing and Materials, 1983. ASTM D 2016-74 Standardı. Standard Test Method for Moisture Content of Wood.

American Society for Testing and Materials, 2001. ASTM D 1106-96 Standardı. Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood.

American Society for Testing and Materials, 2001. ASTM D 1105-96 Standardı. Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood.

American Society for Testing and Materials, 2006. ASTM E 872-82 Standardı. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.

American Society for Testing and Materials, 2013. ASTM D 1102-84 Standardı. Standard Test Method for Ash in Wood.

Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J. and Olazar, M. 2012. Biomass oxidative flash pyrolysis: autothermal operation, yields and product properties. Energy Fuels, 26(2),1353–1362.

Anonim. 2017. Web sitesi: https://ticaret.gov.tr/data/5b8700a513b8761450e18d81/Kuru_Kayisi.pdf, Erişim tarihi: 05.05.2019.

Anonim. 2018. Web sitesi: http://kojenturk.org/tr/biyokutle-nedir-8, Erişim tarihi: 17.06.2019.

Anonymous. 2017. Web sitesi: http://fmao.org, Erişim tarihi: 05.05.2019.

Anonymous. 2019. Web sitesi: http://www.alternative-energy-tutorials.com/biomass/biomass-resources.html, Erişim tarihi: 17.06.2019.

Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M.H., Bouzga, A. and Stöcker, M., 2006. Evaluation of various types of AL-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the prodiction of bio-fuels and chemicals, Fuel, 85(14-15), 2202-2212.

Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S. B., Higgins, J.B. and Schlenker, J.L. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves

prepared with liquid crystal templates. Journal of American Chemical Society, 114(27), 10834-10843.

Bok, J.P., Choi, H.S., Choi, Y.S., Park H.C.and Kim, S.J.2012. Fast pyrolysis of coffee grounds : Characteristics of product yields and biocrude oil quality. Energy, 47(1),17-24.

Bridgwater, A. V. and Peacocke, G.V.C. 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4(1), 1-73.

Bridgwater, A.V., Hofbauer, H. and Van Loo, S. 2009. Thermal Biomass Conversion, CPL Press, UK.

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

Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F. and Aymonier, C. 2011. Thermogravimetric analysis as anew method to determine the lignocellulosic composition of biomass. Biomass and Bioenergy 35(1), 298-307.

Chen, Y.,Chen, X. H., Liu, Y. W., Yang, Z. N. and Zhang, Z. 2018. Evaluation of physical and chemical adsorption using electrochemical noise technique for methylene blue on mild steel. Journal of Chemical Thermodynamics, 126, 147-159.

Das, P. and Ganesh, A. 2003. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell- a near fuel. Biomass and Bioenergy, 25(1), 113-117.

Demiral, İ. and Çemrek Kul, Ş. 2014. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 107, 17-24.

Demirbaş¸ E., Kobya, M. ve Sulak, M.T. 2008. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. Bioresource Technology, 99(13), 5368–5373.

Erdoğan Orhan, I. ve Kartal, M. 2011. Insights into research on phytochemistry and biological activities of Prunus armeniaca L. (apricot). Food Research International, 44(5), 1238–1243.

Ertaş, M. 2010. Bazı Artık Biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu. Doktora Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 213, Kahramanmaraş.

Ertaş, M. and Alma, M. H. 2010. Pyrolysis of laurel (Laurus nobilis L.) extraction residues ina fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88(1), 22–29.

Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Darvell, L.I., Jones, J.M., Yates, N., Thain, S. And Donnison I.S. 2007. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow. Fuel, 86(10-11), 1560–1569.

Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I.S., Yates, N. and Jones, J.M. 2008. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. Fuel, 87(7), 1230–1240.

Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. and Kellogg, D. 2002. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62(2), 331–349.

González, J.F., Román, S., Encinar, J.M. and Martínez, G. 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 85(1-2), 134-141.

Gouda, N., Singh, R.K., Meher, S.N. and Panda, A.K. 2017. Production and characterization of bio oil and bio char from flax seed residue obtained from supercritical fluid extraction industry. Journal of the Energy Institute, 90(2), 265-275.

Gündüz, T. 2005. İnstrümental Analiz. Gazi Kitabevi, 1357, Ankara.

Harmsen, P.F.H. , Huijgen, W., Bermudez, L. and Bakker, R. 2010. Literature Review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Wageningen UR- Food&Biobased Research.

Heinimö, J., Junginger, M. 2009. Production and trading of biomass for energy – An overview of the global status. Biomass and Bioenergy, 33(9), 1310–1320.

Hornung, A. 2014. Thermochemical Conversion of Biomass Cahpter 6. John Wiley & Sons, Ltd, UK.

Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., 2006. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. Chemical Reviews, 106 (9) 4044–4098.

Iliopoulou, E.F., Antonakou, E.V., Karakoulia, S.A., Vasalos, I.A., Lappas, A.A. and Triantafyllidis, K.S. 2007. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. Chemical Engineering Journal, 134(1-3), 51-57.

Jenkins, B.M. 2011. Thermochemical Processing of Biomass Chapter 2.

Ko, C.H., Park, S.H., Jeon, J.K., Suh, D.J., Jeong, K.E. and Park, Y.K. 2012. Upgrading of biofuel by the catalytic deoxygenation of biomass. Korean Journal of Chemical Engineering, 29(12), 1657–1665.

Kong, Y., Zhu, H.Y., Yang, G., Guo, X.F., Hou, W.H., Yan, Q.J., Gu, M. and Hu, C. 2004. Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content. Advanced Functional Materials, 14(8), 816-820.

Lee, H. V., Hamid, S. B. A. and Zain, S. K. 2014. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. The Scientific World Journal, 2014, 20.

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. and Lu, Q. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. Fuel Processing Technology, 85(8-10), 1201-1211.

Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X. and Yang, H. 2007. Influence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. Energy Fuels, 21(4) ,2398–2407.

Li, Y. 2014. Studies on Cellulose Hydrolysis and Hemicellulose Monosaccharide Degradation in Concentrated Hydrochloric Acid. Yüksek Lisans Tezi, Ottawa Üniversitesi, 126, Ottawa.

Lopez-Velazquez, M. A., Santes, V., Balmaseda, J. and Torres-Garcia, E. 2013. Pyrolysis of orange waste: a thermo-kinetic study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 99, 170–177.

McKendry, P. 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology, 83(1), 37-46.

Melo, R.A.A., Giotto, M. V., Rocha, J. and Urquieta-González, E. A. 1999. MCM-41 ordered mesoporous molecular sieves synthesis and characterization. Materials Research, 2(3), 173-179.

Meng, X., Xu, C., Gao, J. and Li, L., 2005. Studies on catalytic pyrolysis of heavy oils: Reaction behaviors and mechanistic pathways. Applied Catalysis A: General,294(2), 168-176.

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

Müsellim, E., Mudassir, H.T., Muhammad, S.A. and Ceylan, S. 2018. Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study pea waste biomass pyrolysis. Applied Thermal Engineering, 137,54-61.

Mythili, R., Venkatachalam, P., Subramanian, P. and Uma, D. 2013. Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis. Bioresource Technology,138 ,71-78.

Özçimen, D. ve Meriçboyu, A. 2010. Characterization of char and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. Renewable Energy, 35(6), 1319–1324.

Pandey, K. K. 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and woodpolymers by FTIR spectroscopy. Journal of Applied Polymer Science, 71, 1969-1975.

Pandey, M. P. and Kim, C. S. 2011. Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods. Chemical Engineering & Technology, 34(1), 29-41.

Peng, C., Zhang, G., Yue, J. and Xu, G. 2014. Pyrolysis of lignin for phenols with alkaline additive. Fuel Processing Technology,124, 212–221.

Raja, S.A., Kennedy, Z.R., Pillai, B.C. and Lee, C.L.R. 2010. Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor. Energy, 35(7), 2819–2823.

Rout, T., Pradhan, D., Singh, R.K. and Kumari, N. 2016. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4(3), 3696-3705.

Saini, J.K., Saini, R. and Tewari, L. 2015. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. Biotech, 5(4), 337-353.

Sepman, A.V. and Goey, L. P. H. 2011. Plate reactor as an analysis tool for rapid pyrolysis of biomass. Biomass and Bioenergy, 35(7), 2903–2909.

Shao, S., Zhang, H., Heng, L., Luo, M., Xiao, R. and Shen, D. 2014. Catalytic conversion of biomass derivates over acid dealuminated ZSM-5. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(41), 15871–15878.

Sheldon, R. A. 2014. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass:state of the art. Green Chemistry,16, 950–63.

Shuping, Z., Yulong W., Mingde, Y., Chun, L. and Junmao, T. 2010. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae Dunaliella tertiolecta using thermogravimetric analyzer. Bioresource Technology, 101(1), 359–365.

Sjöström, E. 1993. Wood chemistry: fundamentals and applications. Academic Press, 293, San Diego.

Stamatov, V., Honnery, D. and Soria, J. 2006. Combustion properties of slow pyrolysis bio-oil produced from indigenous Australian species. Renewable Energy 31(13), 2108-2121.

Tekin, K. ve Karagöz, S. 2013. t-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions. Environmental Chemistry Letters, 11(1), 25-31.

Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M. 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. Bioresource Technology, 98(1), 22-28.

Uddin, M. N., Daud W.M.A.W. and Abbas, H.F. 2014. Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review. RSC Advences, 4, 10467–10490.

Varma, A. K. and Mondal, P. 2017. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: effects of process parameters on product yields and characterization of products. Industrial Crops Products, 95, 704-717.

Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H. and Liu, S. 2006. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. Fuel Processing Technology, 87(10), 863–871.

White, J. E., Catallo, W. J. and Legendre, B. L. 2011. Biomass pyrolysis kinetics: a comparativecritical review with relevant agricultural residue case studies. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91(1),1–33.

Williams, P. T. and Horne P. A. 1994. Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst uprading. Biomass and Bioenergy, 7(1-6), 223–236.

Williams, P.T. and Besler,S.1996. The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of biomass. Renewable Energy, 7(3), 233–250.

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

Yanik, J., Stahl, R., Troeger, N. and Sınağ, A. 2013. Pyrolysis of algal biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 103, 134–141.

Yin, C. 2012. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. Bioresource Technology, 120, 273–284.

Zabaniotou, A.A., Kalogiannis,G.,Kappas,E. and Karabelas, A.J. 2000. Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. Biomass and Bioenergy, 18(5), 411-420.

Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., He, G., Shao, S., Zhang,.J. and Zhong, Z. 2011. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N_2,CO_2, CO, CH_4 and H_2 atmospheres. Bioresource Technology, 102(5), 4258–4264.

Zhou, C.H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S. and Beltramini, J. 2011. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass tofine chemicals and fuels. Chemical Society Reviews, 40,588–617.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğçe ULAŞ

Doğum Yeri : Gölbaşı

Doğum Tarihi : 09.10.1990

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Rauf Denktaş YDA Lisesi (2008)

Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2012)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (Şubat 2015-Eylül 2019)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Türk Standardları Enstitüsü (2015-)