

**ÇEKİRDEK KABAĞININ (*Cucurbita pepo* L.)
PİROLİZİ İLE BİYİYAKIT VE CHAR ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet BÜYÜK

DANIŞMAN

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2018

Bu tez çalışması 16.FEN.BİL39 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEKİRDEK KABAĞININ (*Cucurbita pepo* L.) PİROLİZİ İLE
BİYOYAKIT VE CHAR ELDESİ**

Ahmet BÜYÜK

DANIŞMAN
Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2018

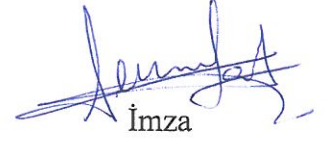
TEZ ONAY SAYFASI

Ahmet BÜYÜK tarafından hazırlanan “**ÇEKİRDEK KABAĞININ (*Cucurbita pepo* L.) PİROLİZİ İLE BİYOYAKIT VE CHAR ELDESİ**” adlı tez çalışması, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 25/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Başkan :Doç. Dr. Arzu YAKAR

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi


İmza

Üye :Prof. Dr. Meltem DİLEK

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

Üye :Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza

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

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

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

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

beyan ederim.

25/06/2018

İmza

Ahmet BÜYÜK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEKİRDEK KABAĞININ (*Cucurbita pepo* L.) PİROLİZİ İLE BİYOYAKIT VE CHAR ELDESİ

Ahmet BÜYÜK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem DİLEK

Biyokütle, bol bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarından bir tanesidir. Günümüzde biyoküteller üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. İlk çağlardan beri biyokütellerden piroliz teknolojisi ile gaz, sıvı organik bileşiklerin ve katı ürünlerin (char) üretimi bilinmektedir. Piroliz yöntemiyle üretilebilecek ürünlerin verimi kullanılan piroliz teknolojisine ve parametrelerine bağlı olarak değişmektedir.

Yapılan bu çalışmada biyokütle olarak, yetiştirilen çekirdek kabağından çekirdeklerin ayrılması esnasında ortaya çıkan kabak atıkları kullanılmıştır. Çekirdek kabağı atıklarına piroliz işlemi öncesi; gravimetri, ekstraksiyon, SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDX (Enerji Yayımlı X-Işını) gibi ön analizler yapılmıştır. Çekirdek kabağı atıklarından gaz, sıvı ve katı ürünler elde etmek için inert atmosferli (azot gazı) sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işleminde, çekirdek kabağı atığından daha yüksek sıvı ürün elde etmek amacıyla sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi araştırılmıştır.

Çalışmada sıvı üründe en yüksek verim, 55 dk ısıtma süresinde, 550 °C piroliz sıcaklığında, 10 °C/dk ısıtma hızında ve $D_p < 6,25$ mm parçacık boyutu aralığında elde edilmiştir. Bu parametreler ile elde edilen sıvı ürün verimi %33,02 olarak bulunmuştur. Biyoyanın bileşimini tespit etmek için GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi) ve FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektroskopisi) analizleri uygulanmıştır. Ayrıca sıvı ürünün kalorifik değeri kalorimetre bombası ile

hesaplanmıştır. Tüm bu veriler değerlendirildiğinde çekirdek kabağının pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün kimyasal ham madde eldesi ve sıvı yakıt olarak kullanılabilceği öngörölmüştür.

2018, xiii + 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Çekirdek kabağı, yenilenebilir enerji, biyoyakıt, biyokötle, biyoyağ, piroliz, atık

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

OBTAIN OF BIOFUEL AND CHAR FROM PYROLYSIS OF PUMPKIN (*Cucurbita pepo* L.) WASTE

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

Biomass is one of the abundant renewable energy sources. Today, intensive studies are being done with biomass. Since the first ages, pyrolysis technology has been known to produce gas, liquid organic compounds and solid products (char) from biomass. The yield of pyrolysis products depends on the pyrolysis technology and parameters used.

In this study, the pumpkin wastes which were produced during the separation of the seeds from the seeds grown as biomass were used. Prior to the pyrolysis process of core paprika waste; gravimetry, extraction, SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDX (Energy Dispersive X-Ray). Pyrolysis was carried out in an inert atmospheric (nitrogen gas) fixed bed reactor for the purpose of obtaining gas, liquid and solid products for core poultry waste. In this pyrolysis process, the temperature and the heating effect were investigated in order to obtain a liquid product higher than the core paprika waste.

The highest yield in liquid product was obtained at a heating duration of 55 min, a pyrolysis temperature of 550 °C, a heating rate of 10 °C/min and a particle size range of $D_p < 6.25$ mm. The liquid product yield obtained with these parameters was found to be 33.02%. GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy) and FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analyzes were performed to determine the composition of this product. Calorific value of the liquid product is also calculated by

calorimetry. When all these data are evaluated, it is seen that the liquid product obtained by pyrolysis of the pumpkin can be used as chemical raw material and liquid fuel.

2018, xiii + 61 pages

Keywords: Pumpkin, renewable energy, biofuels, biomass, bio-oil, pyrolysis, waste

TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans öğrenimim boyunca her aşamada, her türlü sorunun çözümünde bilgi birikimi ve anlayışıyla desteğini, ilgisini esirgemeyen, birlikte çalışmaktan onur duyduğum danışmanım Prof. Dr. Meltem DİLEK'e,

Tez çalışmamı 16.FEN.BİL.39 numaralı proje ile maddi olarak desteklediği ve çalışmalarımın yürütülmesinde kolaylık sağladığı için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAPK)' ne,

Yüksek Lisans Eğitimim ve tez çalışmalarımında bütün imkânları ve Adaçal Endüstriyel Mineraller Ar-Ge Merkezi Laboratuvarı kullanım imkânlarını sağlayan Genel Müdür'üm Sayın Muharrem KAPLAN'a

Deneysel çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen İbrahim YALÇINKAYA'ya,

İlgi ve destekleriyle her daim yanımda olan, eğitim hayatım boyunca maddi manevi büyük emekler gösteren canım aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ahmet BÜYÜK
AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Enerji.....	3
2.1.1 Kullanışlarına Göre Enerji Kaynakları	3
2.1.1.1 Yenilenemez Enerji Kaynakları	3
2.1.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	4
2.2 Biyokütle.....	4
2.2.1 Biyokütle Oluşumu.....	5
2.2.2 Biyokütle Kaynakları.....	5
2.2.3 Biyokütle Bileşenleri	7
2.2.3.1 Selüloz.....	7
2.2.3.2 Hemiselüloz	8
2.2.3.3 Lignin.....	9
2.2.3.4 İnorganik Maddeler.....	10
2.2.3.5 Ekstraktif Maddeler	11
2.2.4 Biyokütlenin Enerjiye Çevrim Prosesleri	11
2.3 Piroliz.....	12
2.3.1 Piroliz Ürünleri.....	13
2.3.1.1 Sıvı Ürün (Biyoyağ).....	13
2.3.1.2 Katı Ürün (Char)	14
2.3.1.3 Gaz Ürün (Biyogaz)	14
2.3.2 Pirolizi Etkileyen Faktörler	14
2.3.2.1 Biyokütle Bileşimi	15

2.3.2.2 Parçacık Boyutu	15
2.3.2.3 Sıcaklık	15
2.3.2.4 Isıtma Hızı.....	16
2.3.2.5 Basınç.....	16
2.3.2.6 Katalizör.....	16
2.3.2.7 Sürükleyici Gazın Debisi	17
2.4 Biyokütle Kaynağı: Çekirdek Kabağı.....	17
2.5 Literatür Taraması.....	22
3. MATERYAL VE METOT.....	26
3.1 Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması	26
3.1.1 Hammaddeye Uygulanan Analizler	27
3.1.1.1 Nem Miktar Tayini	27
3.1.1.2 Kül Miktar Tayini	27
3.1.1.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	28
3.1.1.4 Sabit Karbon Tayini.....	29
3.1.1.5 Ekstraksiyon Analizi.....	29
3.1.1.6 Hemiselüloz Analizi.....	29
3.1.1.7 Lignin Analizi	30
3.1.1.8 Selüloz Analizi.....	30
3.1.1.9 Yağ Analizi	31
3.1.1.10 Çekirdek Kabağının SEM ve EDX Analizleri	31
3.1.1.11 Çekirdek Kabağının Termogravimetrik Analizi	32
3.1.2 Hammaddenin Pirolizi.....	32
3.2 Sıvı Ürüne (Biyoyağ) Uygulanan Analizler	35
3.2.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS).....	35
3.2.2 FT-IR Spektrometresi	35
3.2.3 Kalorimetrik Analiz.....	36
3.2.4 ¹ H-NMR Analizi.....	36
3.3 Katı Ürünün (Char) SEM Görüntüsü.....	36
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	37
4.1 Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları	37
4.1.1 Hammaddenin Termogravimetrik Analizi	38
4.1.2 Hammaddenin SEM ve EDX Analiz Sonuçları	40
4.2 Hammaddenin Pirolizi	41

4.3 Biyoyağa Uygulanan Analizler.....	44
4.3.1 GC-MS Spektroskopisi Sonuęları	44
4.3.2 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuęları.....	47
4.3.3 Biyoyağın Kalorifik Değer Analizi	48
4.3.4 ¹ H-NMR Analizi.....	48
4.4 Katı Ürünün (Char) SEM Görüntüsü.....	49
5. SONUÇLAR	52
6. KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
H ₂ O	Su
CH ₄	Metan
SO ₂	Kükürt dioksit
CO ₂	Karbon dioksit
CO	Karbon monoksit
NO _x	Azot oksitler
H ₂	Hidrojen gazı
CDCl ₃	Döteryumlanmış kloroform
KBr	Potasyum bromür
N	Azot
O	Oksijen
C	Karbon
H	Hidrojen
K	Potasyum
Si	Silisyum
Ca	Kalsiyum
Al	Alüminyum
Cl	Klor
°C	Derece santigrat
dk	Dakika
sn	Saniye
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
mL	Mililitre
Lt	Litre
g	Gram
mg	Miligram
kg	Kilogram
cm ³	Santimetre küp
da	Dekar
kW	Kilowatt
MW	Megawatt
MJ	Megajoule
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol

Kısaltmalar

TGA	Termogravimetrik Analiz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Denetleyici
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
¹ H-NMR	Hidrojen-Nükleer Manyetik Rezonans
EDX	Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi
BAPK	Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
AUBİBAM	Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Enerji elde edilmesinde kullanılan enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Karalı 2017).....	3
Şekil 2.2 Bitkilerin fotosentez çevrimi ve biyokütleden enerji çevrimi (Tiftik 2006).....	5
Şekil 2.3 Selülozun kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.4 Hemiselülozu oluşturan önemli şeker birimleri (Mohan <i>et al.</i> 2006).....	9
Şekil 2.5 Avrupa kayınına ait bir ligninin kimyasal yapısı (Mohan <i>et al.</i> 2006).....	10
Şekil 2.6 Biyokütlenin enerjiye dönüşüm prosesleri, ürünleri ve uygulamaları şeması (Bridwater 2006).	11
Şekil 2.7 Kabak çekirdeği üretim alanının yıllara ve illere göre dağılımı.	20
Şekil 2.8 Kabak çekirdeği üretim miktarlarının yıllara ve illere göre dağılımı.	21
Şekil 2.9 Kabak çekirdeği üretiminde illere ve yıllara göre verim (kg/da) oranları.	21
Şekil 3.1 Piroлиз reaktörünün şematik görünümü.	33
Şekil 4.1 Çekirdek kabağının termogravimetrik (TG) analiz eğrisi.....	38
Şekil 4.2 Çekirdek kabağının diferansiyel termogravimetrik (DTA) analiz eğrisi.	39
Şekil 4.3 Çekirdek kabağına ait EDX spektrumu.	41
Şekil 4.4 Piroлиз ürün verimine sıcaklığın etkisi (Isıtma hızı: 10 °C/dk).	42
Şekil 4.5 Piroлиз ürün verimine sıcaklığın etkisi (Isıtma hızı: 25 °C/dk).	43
Şekil 4.6 Çekirdek kabağından elde edilen biyoyağın GC-MS spektrumu.....	44
Şekil 4.7 Sıvı ürünün (biyoyağ) GC-MS analizi sonucu bileşik dağılımı.....	47
Şekil 4.8 Çekirdek kabağından elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu.	48
Şekil 4.9 ¹ H-NMR analiz spektrumu.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Biyokütle kaynaklarının Dünya üzerinde dağılımı (Acaroğlu ve Ültanır 2000).....	5
Çizelge 2.2 Türkiye’de 2001 yılındaki biyokütle kaynakları miktarı ve elde edilen enerji değeri (Saraçoğlu 2007, Demirbaş <i>et al.</i> 2006).....	6
Çizelge 2.3 Türkiye’de yetişen bazı bitkilerden elde edilen biyokütle miktarları (Gökçöl <i>et al.</i> 2009).....	6
Çizelge 2.4 Bazı biyokütlerin yapısını oluşturan bileşenlerin dağılımı (Vigouroux 2001)	7
Çizelge 2.5 Örnek biyokütle (odun yongası) element içeriği (Mohan <i>et al.</i> 2006).....	10
Çizelge 2.6 Piroлиз değişkenlerinin etkileri (Bridgwater 1990, Ateş 2001)	13
Çizelge 2.7 Kabak çekirdeğinin içeriğinde bulunan yağ bileşimleri.....	18
Çizelge 2.8 Türkiye’de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton) (TUİK 2018).....	19
Çizelge 2.8 (Devam) Türkiye’de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton) (TUİK 2018).....	20
Çizelge 4.1 Biyokütleye ait ön analiz sonuçları	37
Çizelge 4.2 Çekirdek kabağının EDX sonuç bileşen dağılımı	41
Çizelge 4.3 Çekirdek kabağından elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucu elde edilen bileşenler.....	45
Çizelge 4.3 (Devam) Çekirdek kabağından elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucu elde edilen bileşenler.....	46
Çizelge 4.4 10 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C sıcaklıkta piroliz işleminde elde edilen biyoyağ ¹ H-NMR analiz sonuçları	49

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 Çekirdek kabağı ve kabak çekirdeğı	18
Resim 3.1 Yavaş piroliz reaktörünün görünümü	32
Resim 3.2 Hızlı piroliz reaktörünün görünümü	33
Resim 3.3 Sıvı ürün (biyoyağ) görünümü.....	34
Resim 3.4 Katı ürün (char) görünümü	35
Resim 4.1 Çekirdek kabağı numunesinin SEM görüntüsü (100X).....	40
Resim 4.2 Çekirdek kabağı numunesinin SEM görüntüsü (1500X).....	40
Resim 4.3 Katı ürünün SEM görüntüsü (100X)	50
Resim 4.4 Katı ürünün SEM görüntüsü (1500X)	50

1. GİRİŞ

Enerji ve buna bağılı olarak enerji kaynakları insan hayatı için gerekli olan ihtiyaçlar arasında yer almaktadır. Nüfus artışının ve nüfus artışı ile beraber gelişen sanayinin enerji ihtiyacı sürekli artış göstermektedir. Enerji ihtiyacının artışı ile enerji kaynakları da sürekli olarak tükenmektedir (Budak *et al.* 2009).

Dünyada genel olarak kullanılan enerji kaynakları; petrol, kömür, doğalgaz vb. fosil yakıtlardır. Fosil yakıtlar ile dünyadaki enerji ihtiyacının %80'i karşılanabilmektedir (Bilgen *et al.* 2008). Dünya nüfus artışı ile beraber fosil yakıtlar ile enerji ihtiyacının %80'inin karşılandığı göz önüne alındığında fosil yakıtlar gün geçtikçe azalmaktadır. Tahminlere göre 2050 yılında petrolün tamamı tükenecektir (Yücel 1994). Bu sebeple insanoğlı alternatif enerji kaynağı arayışına yönelmiştir. Çevreye zararı bulunmayan ve tükenmeyen alternatif enerji kaynakları araştırılmaktadır (Budak *et al.* 2009).

Ülkemiz güneş, rüzgâr, su ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarınca zengindir. Ülkemizde fosil yakıtlardan olan kömür üretiminden sonra ikinci sırada yenilenebilir enerji kaynakları gelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından enerji üretiminin üçte ikisi biyokütleden elde edilir. Bu nedenle biyokütleden enerji üretilebilmesine yönelik uygun proseslerin geliştirilebilmesi yönünde çalışmalara verilen önem artmaktadır (Angın ve Şensöz 2006). Biyokütleden; yakılarak enerji elde edilebildiği gibi diğere bazı prosesler ile katı, sıvı ve gaz yakıtlara da dönüştürülebilir (Alkaşı 2013).

Biyokütlenin katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüşümünü yapabilen ısılı işlem proseslerinden biri olan piroliz; biyokütleden verimi yüksek sıvı ürün elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem ile elde edilen sıvı ürün, kalori değere yüksek, kolay depolanır-taşınır yüksek karbon içereklili alternatif bir sıvı yakıttır (Soltes and Elder 1981).

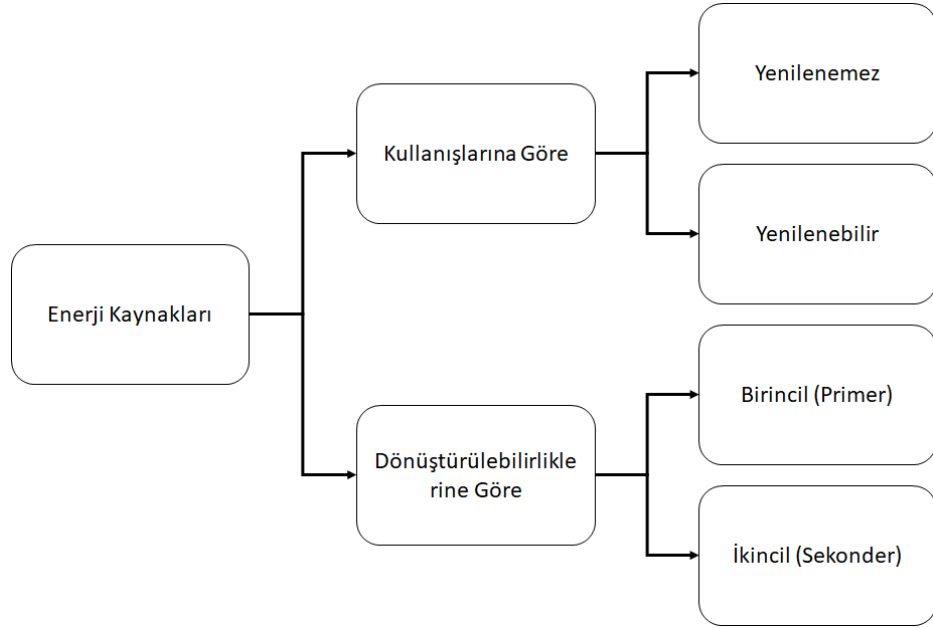
Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak ülkemizde çerezlik olarak yetiştirilen çekirdek kabağının (*Cucurbita pepo* L.) çekirdeklerinden ayrıldıktan sonra arta kalan kısmına piroliz işlemi uygulanmıştır. Çalışmada kullanılan çekirdek kabakları Afyonkarahisar iline bağlı Sinanpaşa ilçesinin Taşoluk köyünden toplanmıştır. Çekirdek kabağı içerisinde bulunan çekirdekler tamamen çıkarılıp küçük parçalara ayrılarak güneş altında 1-2 gün kurumaya bırakılmıştır. Kalan nemi uzaklaştırmak için çekirdek kabağı parçaları 105 °C’de etüvde kurutmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra çekirdek kabağı parçaları öğütülerek 0-6,25 mm ve >6,25 mm olarak iki farklı boyuta ayrılmıştır. Çalışmada 0-6,25 mm parçacık boyutundaki çekirdek kabağı kullanılmıştır. 0-6,25 mm parçacık boyutundaki çekirdek kabağı atıklarına; nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, hemiselüloz miktarı, lignin miktarı, selüloz miktarı, yağ miktarı tayinleri yapılmış olup ayrıca çekirdek kabağı örneğinin yüzeyini ve yapısını belirlemek için SEM görüntüleri alınmıştır. En uygun piroliz sıcaklık aralığının belirlenmesi için çekirdek kabağına TGA uygulanmıştır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen en yüksek verime sahip sıvı ürünün (biyoyağ) kalorifik değeri kalorimetre cihazı ile ölçülüp FT-IR ve GC-MS cihazları ile de sıvı ürünün (biyoyağ) karakterizasyonu yapılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Enerji

İnsan yaşamını kolaylaştıran tüm alet, araç ve ekipmanların çalışmasını sağlayan güce enerji denir (Adıyaman 2012).

İnsan yaşamında sürekli olarak ihtiyaç duyulan enerji; kömür, doğalgaz, petrol, nükleer, termal, jeotermal, hidrolik, güneş, rüzgâr ve biyokütle gibi çeşitli enerji kaynaklarından elde edilebilir. Enerji elde edilebilen kaynaklara enerji kaynakları adı verilir. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması Şekil 2.1’de verilmiştir (Karalı 2017).



Şekil 2.1 Enerji elde edilmesinde kullanılan enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Karalı 2017).

2.1.1 Kullanışlarına Göre Enerji Kaynakları

2.1.1.1 Yenilenemez Enerji Kaynakları

Enerji elde edildikten sonra tekrar enerji elde edilemeyen enerji kaynaklarına yenilenemez enerji kaynakları denir. Dünya'nın enerji ihtiyacının %80'ini kömür,

doğalgaz ve petrol gibi yenilenemez enerji kaynakları olan fosil yakıtlar karşılamaktadır (Avcı 2009).

2.1.1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları; sürekli bir döngüde olan ve tekrar enerji üretilen enerji kaynaklarıdır. Hidroelektrik, jeotermal, güneş, rüzgâr ve biyokütle enerjisi başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynaklarından enerji elde edilirken fosil yakıtlar gibi atmosfere zehirli gazlar bırakmazlar (Gezer 2013).

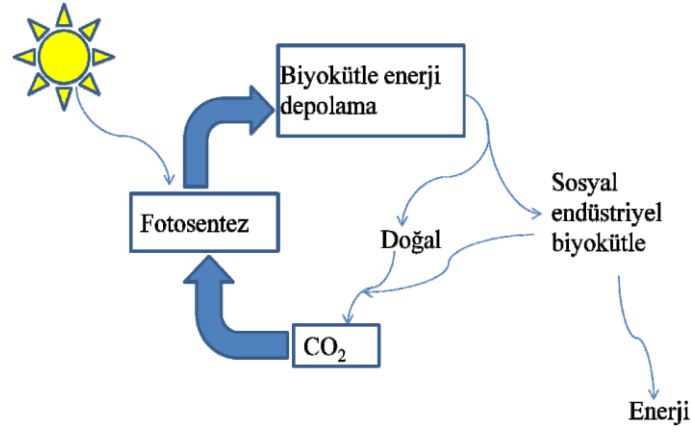
2.2 Biyokütle

Biyokütle; fosilleşmemiş, biyolojik ve organik tüm malzemelerin genel adıdır. Yapısında hidrokarbon bulunan hayvansal ve bitkisel kökenli maddelere biyokütle, biyokütleden çeşitli proseslerle dönüştürülerek elde edilen enerjiye ise biyokütle enerjisi adı verilir (Acaroğlu 2003). Biyokütlenin yapısında kükürt oranı oldukça düşük olup çeşitli yapılarda inorganik maddeler bulunabilir. Biyokütleye göre inorganik madde miktarı farklı oranlarda (%1-%15) olabilir (Yaman 2004).

Fosil yakıtlarla (petrol, kömür, doğalgaz vb.) enerji ve organik kimyasal üretilmektedir. Fosil yakıtların kükürt, azot ve ağır metal içeriği yüksek olmasından dolayı atmosfere yüksek miktarda SO₂ ve NO_x gazları salınmaktadır. Bu gazlar atmosfere salındığında asit yağmurları olarak yeryüzüne inmektedir. Ayrıca fosil yakıtlar yakıldıklarında atmosfere CO₂ gazı salınmaktadır. CO₂ gazı sera etkisi oluşturduğundan küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Tahmini olarak yılda yaklaşık 20 milyon ton CO₂ gazı atmosfere salınmaktadır. En önemlisi kömürün yakılmasından dolayı yüksek oranda radyoaktif gaz atmosfere salınmaktadır (Bridgwater 2006). Biyokütleler yakılarak enerjiye çevrildiklerinde inorganik madde içerikleri az olduğundan dolayı atmosfere zararlı gaz salınımı daha azdır.

2.2.1 Biyokütle Oluşumu

Fotosentez sonucunda, biyokütle enerjisi selüloz şeklinde bitkilerde depolanır. Selüloz şeklinde depo edilen enerjinin asıl kaynağı güneştir. Bitkilerin fotosentezi esnasında selüloz depolanırken atmosfere de oksijen salınır. Biyokütleden yakılarak enerji elde edildiğinde atmosfere salınan CO₂ gazı bitkiler tarafından fotosentez esnasında tekrar alınır, bu sebeple atmosfer CO₂ miktarı açısından korunmuş olur. Bitkilerin fotosentez çevrimi ve biyokütleden enerji çevrimi Şekil 2.2’de gösterilmektedir (Alkaşı 2013).



Şekil 2.2 Bitkilerin fotosentez çevrimi ve biyokütleden enerji çevrimi (Tiftik 2006).

2.2.2 Biyokütle Kaynakları

Dünya’da biyokütle kaynaklarının dağılımı Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çizelge 2.1 incelendiğinde en fazla biyokütle kaynağı okyanuslardan elde edilse de biyokütlenin toplanması zor olduğundan biyokütle üretimi en fazla orman atıklarındandır.

Çizelge 2.1 Biyokütle kaynaklarının Dünya üzerinde dağılımı (Acaroğlu ve Ültanır 2000).

Biyokütle Kaynakları	Alan (%)	Biyokütle Üretimi (%)
Ormanlar	11	44
Koruluklar	5	1
Otlak-çayır	5	9
Tarımsal alanlar	3	5
Çöl	5	0
Göl ve nehirler	1	3
Okyanuslar	70	38

Çizelge 2.2 Türkiye’de 2001 yılındaki biyokütle kaynakları miktarı ve elde edilen enerji değeri (Saraçoğlu 2007, Demirbaş *et al.* 2006).

Biyokütle	Potansiyel (milyon ton/yıl)	Enerji değeri (Mtep)
Yıllık bitkiler	55	14,9
Çok yıllık bitkiler	16	4,1
Orman artıkları	18	5,4
Tarımsal artıklar	10	3,0
Orman endüstri atıkları	6	1,8
Hayvansal atıklar	7	1,5
Diğer	5	1,3
Toplam	117	32,0

Biyokütle kaynaklarının yoğunluklarının düşük olmasından dolayı toplanma ve taşıma maliyeti yüksektir. Biyokütle kaynağından verim elde edilebilmesi için yılda en az 10 ton/hektar kuru olarak biyokütle toplanabilmelidir. Biyokütlenin en çok bulunduğu Güney Afrika’da yılda 15-20 ton/hektar biyokütle toplanabilmektedir. Bir yılda elde edilen 10 ton/hektar biyokütleden 150 kW-300 kW arasında enerji elde edilmektedir (Keleş 2009). Türkiye’de yetiştirilen bitkilerin üretim miktarları ve bu bitkilerden elde edilen biyokütle miktarları Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Türkiye’de yetişen bazı bitkilerden elde edilen biyokütle miktarları (Gökçöl *et al.* 2009).

Ürün	Üretim Miktarı (ton/yıl)	Teorik Biyokütle Miktarı (ton/yıl)	Gerçek Biyokütle Miktarı (ton/yıl)
Arpa	8.327.457	9.992.948	8.963.012
Buğday	22.439.042	29.170.755	23.429.907
Yulaf	322.830	419.321	321.236
Çavdar	253.243	405.188	358.040
Mısır	2.209.601	6.508.494	6.877.566
Soya	28.795	60.468	21.872
Pirinç	331.563	671.082	287.279
Tütün	181.382	362.763	410.778
Pamuk	2.292.988	6.798.708	3.252.501
Ayçiçeği	836.269	2.341.554	2.259.121
Yerfıstığı	55.241	27.621	28.638
Toplam	37.278.411	56.758.902	46.209.950

Biyokütle kaynaklarının bir diğer dezavantajı ise; yılda sadece belli dönemlerde toplanabilmesidir. Örneğin; tarımsal atıklar ve enerji bitkilerinin atıkları hasat zamanlarında, ormanların ve çalılıkların atıkları ise kış aylarında toplanabilmektedir. Bu

problem çoklu yakıt sistemi ile çözülebilmektedir. Bu çözüm yolunda; çeşitli kaynaklardan elde edilen biyokütleler karıştırılarak ya da ayrı ayrı proseslerde yapılmaktadır. Bu prosesler büyük olmasalar da yaklaşık 5-15 MW enerji üretebilmektedir (Bridgwater 2006, Klass 1998).

2.2.3 Biyokütle Bileşenleri

Biyokütleler içerik olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot içerseler de fosil yakıtlar ile (petrol, kömür vb.) bileşim olarak aynı değillerdir. Bitkisel kaynaklı biyokütleler; bileşiminde oksijen bulunduran organik polimerlerin oluşturduğu kompozit yapılardır. Biyokütle bileşimi mol olarak; organik polimer ve oligomer (%65-%75) ve ligninden (%18-%35) oluşmaktadır. Ayrıca odun bileşiminde mol olarak (%4-%10) organik ekstraktif maddeler ve inorganik maddeler bulunmaktadır (Mohan *et al.* 2006). Kısaca biyokütle bileşiminde; selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktif madde ve inorganik maddeler içermektedir. Biyokütle bileşiminde selüloz, hemiselüloz ve ligninin ağırlıkça oranları değişiklik göstermektedir (Lim 2012). Örnek olarak bazı biyokütlelerin yapısındaki bileşenlerin oranları Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bazı biyokütlerin yapısını oluşturan bileşenlerin dağılımı (Vigouroux 2001).

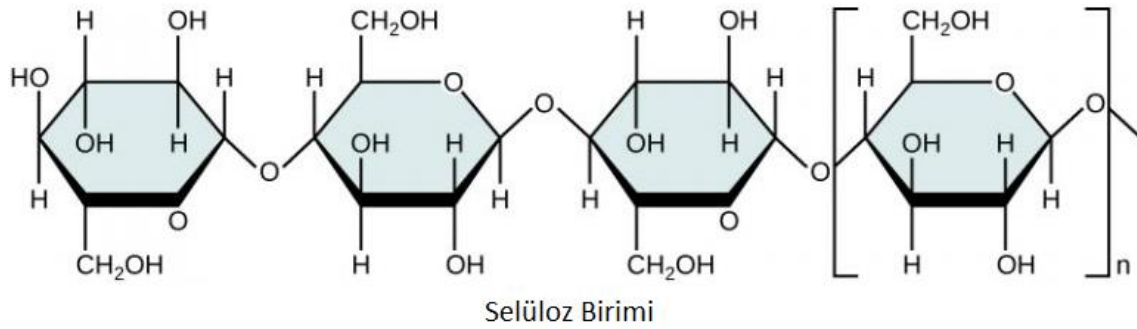
Biyokütle Türleri	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ekstraktif Madde (%)	Kül (%)
İskandinav huşu	40,0	39,0	21,0	-	0,3
İğne yapraklı ağaç	45,8	24,4	28,0	-	1,7
Yapraklı ağaç	45,2	31,3	21,7	-	2,7
Odun kabuğu	24,8	29,8	43,8	-	1,6
Şeker kamışı	41,3	22,6	18,3	13,7	2,9
Mısır sapı	42,7	23,6	17,5	9,8	6,8
Buğday sapı	30,5	28,9	16,4	2,4	6,6-11,2
Pirinç sapı	37,0	22,7	2,6	2,1	16,1-19,8
Zeytin kabuğu	24,0	23,6	48,4	-	4,0
Hindistan cevizi kabuğu	36,3	25,1	28,7	8,3	0,7

2.2.3.1 Selüloz

Selüloz bitkilerin yapısını oluşturan ana bileşendir. Selüloz, bitkinin tüm yapısında bulunup bitkiye sertlik ve katılık vererek iskelet yapısını oluşturur. Selülozlar,

glukoz monomerlerinin birden dörde kadar farklı β bağları ile birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlığı olan polimerlerdir (Harkes and Backhurts 1981, Benedict *et al.* 1981). Polisakkaritler, monosakkarit monomerlerinin β bağları ile bağ yaparak oluşturduğu polimerdir. Molekülün kapalı formülü $C_6H_{10}O_5$ ve molekül ağırlığı yaklaşık 300.000-500.000'dir (Bahadır 2013). Bitkilerin büyümesi sırasında selülozlar sert ve katı iskelet yapıyı düzenli bir şekilde istif yaparak oluştururlar (Harkes and Backhurts 1981, Benedict *et al.* 1981).

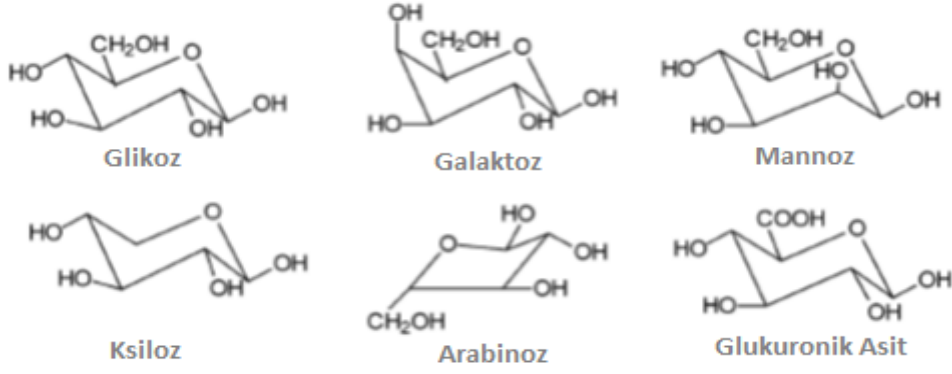
Selülozların yapısında bulunan bileşenler; %49,4 O (oksijen), %44,4 C (karbon) ve %6,2 H (hidrojen)'dir (Tiftik 2006, Schniewind 1989). Selülozun kimyasal yapısı Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3 Selülozun kimyasal yapısı.

2.2.3.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz bitkilerin ikinci ana bileşeni olup selüloz ile birlikte bitkilerin hücre duvarında bulunur. Hemiselülozun zincir yapısı selüloza göre daha kısadır. Sakkarinin dallanmış yapısına sahip polimerdir (Kural 1991). Hemiselüloz molekülünün kapalı formülü $(C_5H_8O_4)_n$ şeklindedir (Tiftik 2006, Schniewind 1989). Hemiselülozun görevi selüloz zincirinin daha uzun yapı oluşturması için lignin ve selüloz arasında bağ oluşturmaktır (Adam 2005, Kural 1991). Hemiselülozu oluşturan en önemli şeker birimleri; ksiloz, arabinoz, mannoz, glukoz, glukuronik asit ve galaktozdur. Hemiselülozu oluşturan en önemli şeker birimlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.4'de görülmektedir.



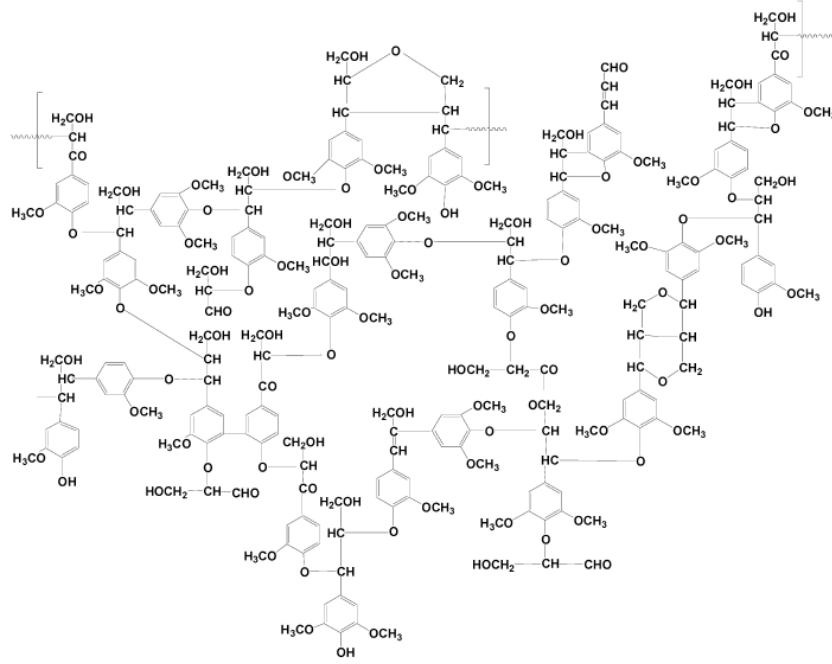
Şekil 2.4 Hemiselülozu oluşturan önemli şeker birimleri (Mohan *et al.* 2006).

Hemiselüloz bitki yapısında yaklaşık %15-%40 oranında bulunur. Hemiselüloz, selüloza göre ısıtma işlemlerinde daha az kararlıdır. Hidroliz işlemi uygulandığında selüloz glikoza dönüşürken, hemiselüloz pek çok şeker birimine dönüşmektedir. Selülozun molekül ağırlığı hemiselüloza göre daha büyüktür (Tiftik 2006, Schniewind 1989).

2.2.3.3 Lignin

Lignin, bitkinin odunsu yapıya sahip olan kök ve gövdenin oluşmasını sağlayan su geçirmez bir maddedir. Lignin odunun özünü de denebilir. Bitkilerin olumsuz çevre koşullardan korunması için ölü hücrelerin üzerini kapatır (Martinez *et al.* 2001). Lignin, bitki yapısını oluşturan bileşenler arasında karakterize edilmesi zor karmaşık bir bileşendir (Antal 1983).

Lignin, odun yapısının %25-30'unu oluşturur ve yapı olarak aromatik karakterdedir. Lignin, fenil ve propan birimlerinin düzensiz bağlanarak ve dallanarak oluşturduğu çapraz bağlı amorf bir yapıdadır. Şekil 2.5'de ligninin kimyasal yapısı görülmektedir (Mohan *et al.* 2006).



Şekil 2.5 Avrupa kayınına ait bir ligninin kimyasal yapısı (Mohan *et al.* 2006).

2.2.3.4 İnorganik Maddeler

Biyokütle içerisinde düşük miktarda da olsa inorganik maddeler bulunmaktadır. Biyokütle yakıldığından yanan kısım organik, yanmadan arta kalan kül kısmı da inorganik kısımdır. Biyokütlenin inorganik madde miktarı biyokütlenin toplanması, depolanması ve taşınması esnasında temas eden toprak ve kum gibi safsızlıkların karışması nedeniyle çok az da olsa artabilir (Vigouroux 2001, Keleş 2009). Biyokütle içerisinde bulunan inorganik madde içeriklerine örnekler Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2.5 Örnek biyokütle (odun yongası) element içeriği (Mohan *et al.* 2006).

Element	Biyokütle İçerisindeki Oranı (%)
Potasyum (K)	0,100
Sodyum (Na)	0,015
Fosfor (P)	0,020
Kalsiyum (Ca)	0,200
Magnezyum (Mg)	0,040

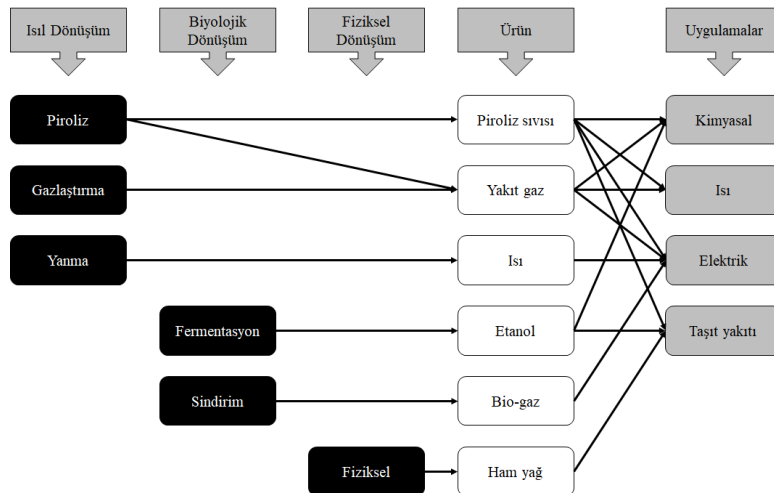
2.2.3.5 Ekstraktif Maddeler

Biyokütlenin yapısında bulunan başlıca ekstraktif maddeler; zambak, yağ, reçine, şeker, mum ve nişastadır. Biyokütlenin yapısından uygun çözücülerle uzaklaştırılabilen maddeler ekstraktif maddelerdir (Vigouroux 2001). Ekstraktif maddeler polar çözücüler (metilen klorür, su, alkol vb.) ve apolar çözücülerle (toluen, hekzan vb.) biyokütlenin yapısından uzaklaştırılabilir (Mohan *et al.* 2006, Yaman 2004). Bu ekstraktif maddeler enerji kaynağı olarak kullanımının yanı sıra bakteri ve böcek etkilerine karşı da kullanılmaktadır (Vigouroux 2001).

2.2.4 Biyokütlenin Enerjiye Çevrim Prosesleri

Biyokütle kaynakları enerji üretiminde uzun zamandır kullanılmaktadır. Genellikle ham biyoküteller ısınma ve pişirme işlemlerinde kullanılmaktadır. Bu metot ilkel bir yöntem olmasından dolayı düşük verimli ve ekonomik olmayan bir prosestir (Tiftik 2006).

Biyokütellerden üç fazda (katı, sıvı ve gaz) yakıt elde etmek için, daha verimli ve ekonomik olan çeşitli dönüşüm prosesleri geliştirilmiştir. Bu prosesler; ısıl, biyolojik ve fiziksel yöntemlerdir. Şekil 2.6'de bu prosesler basit bir şema ile gösterilmiştir (Bridgwater 2006).



Şekil 2.6 Biyokütlenin enerjiye dönüşüm prosesleri, ürünleri ve uygulamaları şeması (Bridgwater 2006).

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi ve en ideal prosesin seçilebilmesi için biyokütlenin bazı özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu özellikler aşağıda listelenmiştir;

- Nem miktarı
- Isıl değeri
- Azot/karbon oranı
- Sabit karbon miktarı
- Uçucu madde miktarı
- Kül miktarı
- Kimyasal ve fiziksel özellikler (Mckendry 2002).

Biyolojik dönüşüm prosesi; biyokütleden enerji elde etme proseslerinin en yavaş olanıdır. Biyolojik yöntemle etanol, biyogaz vb. spesifik ürünler üretilebilir. Fakat üretiminde gerçekleştirilen reaksiyon çok uzun sürmektedir. Isıl işlemin uygulandığı biyokütle dönüşüm prosesleri ise kısa süren hatta bazıları saniyeler içerisinde gerçekleşen proseslerdir.

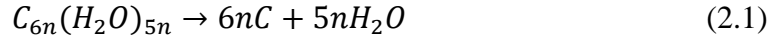
2.3 Piroliz

Biyokütleyle ısıl işlem uygulanarak üç fazda ürün (gaz, sıvı ve katı) elde etmekte kullanılan eski ve basit bir dönüşüm yöntemi pirolizdir. Piroliz işlemi; oksijensiz ortamda, inert bir gaz olan azot atmosferinde, yakma işlemi uygulanmadan termal parçalanma prosesidir (Tiftik 2006, Keleş 2009). Biyokütle kaynağından başlıca hangi ürünün elde edilmesi isteniyorsa piroliz parametreleri ona göre ayarlanmalıdır. Örneğin biyokütleden yüksek oranda katı ürün (char) elde etmek için sıcaklığı düşük ve reaksiyon süresini uzun tutmak uygundur. Biyokütleden yüksek oranda gaz ürün (biyogaz) elde etmek için sıcaklığı yüksek ve reaksiyon süresini uzun tutmak uygundur. Biyokütleden yüksek oranda sıvı ürün (biyoyağ) elde etmek için ise sıcaklığı orta ve reaksiyon süresini kısa tutmak uygundur (Bridgwater 2003). Çeşitli piroliz yöntemlerine ait parametreler Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Piroliz değişkenlerinin etkileri (Bridgwater 1990, Ateş 2001).

Piroliz Teknolojisi	Reaksiyon Süresi (sn)	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonlaştırma	Günlerce	Çok Düşük	400	Katı
Yavaş Piroliz	300-1800	Düşük	600	Sıvı, Katı, Gaz
Hızlı Piroliz	0,5-5	Çok Yüksek	650	Biyoyakıt
Flash Piroliz				
Sıvı	<1	Yüksek	<650	Biyoyakıt
Gaz	<1	Yüksek	>650	Kimyasal, Gaz
Ultra Piroliz	<0,5	Çok Yüksek	1000	Kimyasal, Gaz
Vakum Pirolizi	2-30	Orta	400	Biyo Yakıt
Hidropiroliz	<10	Yüksek	<500	Biyo Yakıt
Metanoliz	<10	Yüksek	<700	Kimyasal

Biyokütle pirolizi işleminde ana reaksiyon, karbonhidrat bileşiğinden suyun uzaklaştırılmasıdır.



Biyokütle pirolizi sırasında selüloz, hemiselüloz ve lignin parçalanarak seri ve paralel olarak bir çok kompleks reaksiyon gerçekleşmektedir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapılarını hidrokarbon birimleri oluşturmaktadır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin parçalanarak gerçekleşen piroliz reaksiyonu sonunda çeşitli ürünler meydana gelir (Ranzi *et al.* 2008).

2.3.1 Piroliz Ürünleri

2.3.1.1 Sıvı Ürün (Biyoyağ)

Biyokütlenin pirolizinden sonra açığa çıkan sıvı içerisinde organik bileşikler bulunmaktadır. Sıvı ürün (biyoyağ) içerisinde farklı molekül ağırlıklarına sahip suda çözünebilir ve suda çözünmeyen bileşen içermektedir (Ertaş 2010).

Sıvı ürün (biyoyağ) genellikle koyu kahve rengine sahiptir fakat sıvı ürün (biyoyağ) biyokütle kaynağına ve piroliz yöntemine göre farklı renklerde olabilir. Genellikle sıvı ürünlerde (biyoyağ) görülen renkler; siyah, koyu kırmızı, koyu

kahverengi ve koyu yeşildir. Sıvı üründe (biyoyağ) koyu yeşil renk olması yüksek azot içeriğinin olduğunu göstermektedir (Bridgwater 2003).

Sıvı ürünün (biyoyağ) içerisinde yer alan düşük molekül ağırlığına sahip aldehit ve asitlerden kaynaklanan keskin bir kokusu vardır. Sıvı ürünün (biyoyağ) içeriğinde; aldehit, keton, karboksilik asit, fenol ve hidrokarbon gibi organik bileşikler yer almaktadır (Bridgwater 2003).

2.3.1.2 Katı Ürün (Char)

Biyokütleyle uygulanan piroliz işlemi sonucunda açığa çıkan katı ürün; yüksek yüzey alanına ve geniş gözeneklere sahip olup aktif karbon olarak kullanılabilir. Diğer ismiyle charın içeriği inorganik maddeler ve dönüşmemiş karbondan oluşmaktadır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı üründen (char); adsorbent, ısıtma, metalürji ve kimyasal madde üretimlerinde yararlanılmaktadır (Karaosmanoğlu ve Tetik 1999).

2.3.1.3 Gaz Ürün (Biyogaz)

Biyokütleyle uygulanan piroliz işlemi sonucunda ortaya çıkan gaz ürün (biyogaz); piroliz işlemi esnasında yoğunlaşamayan, içerisinde hidrokarbon bulunan karışımlardan oluşmaktadır. Gaz ürünün (biyogaz) içerisinde; H₂, CO₂, CH₄, CO, H₂O ve diğer organik bileşen buharları bulunmaktadır. Piroliz işleminden elde edilen gaz ürün (biyogaz) ısıtma sistemlerinde ve güç santrallerinde kullanılabilir (Ertaş 2010).

2.3.2 Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz reaksiyonunda da tüm reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon ürünlerini etkileyen bazı parametreler bulunmaktadır. Reaksiyonu etkileyen parametreler; biyokütle bileşimi, parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, basınç, katalizör ve sürükleyici gazın debisidir. Bu parametrelerin değişmesi piroliz işleminde elde edilecek

ürünlerin verimlerini değiştirmektedir. Bu parametreler, istenilen ürünün miktarı artıracak şekilde değiştirilebilir (Sadaka 2008).

2.3.2.1 Biyokütle Bileşimi

Biyokütleyi oluşturan bitkinin cinsine göre biyokütlenin bileşimi ve yapısı farklılık gösterebilir. Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin içerikleri de biyokütlenin bileşimine göre farklılık göstermektedir (Tophanecioğlu 2009).

2.3.2.2 Parçacık Boyutu

Parçacık boyutu piroliz işleminde önemli bir parametredir. Parçacık boyutunun büyümesi biyokütle ile reaktör arasındaki ısı iletimini azalttığından biyokütlenin pirolizinde küçük parçacık boyutunun seçilmesi ürün verimlerini arttırmaktadır. Piroliz işleminde parçacık boyutunun piroliz ürün verimine etkilerinin araştırıldığı birçok çalışma yapılmıştır (Açıkgöz *et al.* 2004, Beis *et al.* 2002, Onay ve Koçkar 2003, Pütün *et al.* 2004, Pütün *et al.* 2005, Uzun *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2008).

2.3.2.3 Sıcaklık

Piroliz işleminde diğer bir önemli parametre sıcaklıktır. Piroliz işleminde uçucu madde miktarını ve bileşimini etkilemektedir. Bu parametrenin değişikliği sıvı, katı ve gaz ürün miktarları değiştirmektedir (Bridgwater and Peacocke 2000). Piroliz işleminin amacı sıvı ürün elde etmekse piroliz sıcaklığı yaklaşık 400-650 °C olmalıdır. Piroliz işleminde sıcaklığın etkilerinin araştırıldığı birçok çalışma vardır (Açıkgöz *et al.* 2004, Becidan *et al.* 2007, Beis *et al.* 2002, Bridgwater 2006, Czernik and Bridgwater 2003, Demirbaş 2004, Gerçel ve Pütün 2002, Haykırı *et al.* 2006, Ioannidou *et al.* 2009, Koçkar *et al.* 2000, Mohan *et al.* 2006, Özbay *et al.* 2006, Pütün *et al.* 2001, Pütün *et al.* 2005, Tsai *et al.* 2007, Uzun *et al.* 2006, Zhang *et al.* 2008). Bu piroliz sıcaklık aralığı biyokütlenin parçacık boyutuna ve biyokütlenin türüne göre farklı olabilir.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte biyokütlenin piroliz işlem süresi kısalmaktadır. Biyokütlenin ürüne dönüşüm oranını belirlemek için, gerekli olan bekleme süresi piroliz sıcaklığının artması ile azalmaktadır (Sadaka 2008).

2.3.2.4 Isıtma Hızı

Piroliz işlemi ısıtma hızı açısından yavaş piroliz (ısıtma hızı 1-10 °C/dk) ve hızlı piroliz (10 °C/dk ve üzeri) olmak üzere iki şekilde incelenebilir. Yavaş piroliz işlemi dakikalar hatta saatler sürerken hızlı piroliz işlemi ise saniyeler içinde gerçekleşmektedir. Isıtma hızının yükseltilmesi biyokütleden piroliz işlemi sonucunda oluşan sıvı ürün ve gaz ürünün verimlerini arttırmaktadır. Ancak sıvı ve gaz ürün miktarları yüksek sıcaklıklara çıktıkça fazla değişim göstermemektedir (Uzun *et al.* 2006, Basu 2010).

2.3.2.5 Basınç

Piroliz işleminde ürün verimlerini değiştiren diğer bir parametre de basınçtır. Basınç; piroliz işleminde elde edilen gaz ürünün verimini değiştirmektedir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonunu hızlandırdığından hafif hidrokarbon gaz bileşenlerinin miktarını artırmaktadır. Basıncın düşürülmesi ise piroliz işleminde elde edilen sıvı ürün miktarını artırmaktadır (Probstein and Hicks 1983).

2.3.2.6 Katalizör

Katalizör ilavesi biyokütle pirolizinde elde edilen ürünlerin dönüşümünü artırmaktadır. Verimi yüksek ürünler elde etmek için doğal katalizörler kullanılabilir de dezavantajı vardır. Doğal katalizörün dezavantajı; üründen uzaklaştırılması zor olup ürün verimini ve ürünün bileşimini olumsuz yönde etkilemektedir (Bridgwater 2006). Doğal katalizör yerine zeolit kullanılırsa gaz ürün katalitik olarak parçalanır ve benzin, motorin, hidrokarbon gibi maddeler içeren ürünler elde edilebilir (Williams and Chishti 2000).

2.3.2.7 Sürükleyici Gazın Debisi

Piroliz işleminde reaksiyon sonucuna etkisi olan bir diğer parametre de sürükleyici gaz debisidir. Piroliz işleminde sürükleyici gaz debisinin artırılması ile piroliz buharı hızlı bir şekilde ortamı terk ederek ikinci reaksiyon gerçekleşmesini önleyip sıvı ürün miktarını arttırmaktadır. Sürükleyici gaz debisi çok yüksek olursa piroliz reaksiyonunda ortaya çıkan piroliz buharı tamamen yoğuşmadan soğutucu sistemini terk eder. Sürükleyici gaz debisi çok yüksek olduğunda sıvı ürün verimi azalmaktadır. Azot gazının inert olmasından dolayı genellikle sürükleyici gaz olarak tercih edilmektedir. Piroliz reaksiyonuna sürükleyici gaz debisinin etkilerini belirlemek amacıyla çok sayıda çalışma yapılmıştır (Açıkgöz *et al.* 2004, Gerçel 2002, Gerçel ve Pütün 2002, Koçkar *et al.* 2000, Pütün *et al.* 2001, Pütün *et al.* 2005, Pütün *et al.* 2006, Şensöz ve Angın 2008, Tsai 2007).

2.4 Biyokütle Kaynağı: Çekirdek Kabağı

Bitkilerin tohumları genellikle insanlara ve hayvanlara besin olarak yetiştirilir. Sebzelere ait tohumlar çoğunlukla yeniden yetiştirmek için kullanılır. Tamamen tohum amacıyla yetiştirilmeyen bitkilerden birisi kabaktır. *Cucurbitaceae* familyasından olan kabaklar farklı amaçlar için yetiştirilmektedir (Paris 2001). Kabaklar kullanım amacına ve yetiştirilme zamanına göre; yazlık, kışlık ve süs kabağı olarak üç gruba ayrılmıştır. Yazlık kabak grubunu sakız kabağı, ince ve uzun kabaklar ve *Cucurbita pepo* L. botanik sınıfından olan çekirdek kabağı diğer bir ismi ile “çerezlik kabaklar” oluşturmaktadır. Çekirdek kabağının tohumları; kuruyemiş olarak Akdeniz ülkelerinde, Ortadoğu ülkelerinde ve ülkemizde yaygın bir şekilde tüketilmektedir (Düzeltir 2004). Çekirdek kabağına ve tohumlarına (kabak çekirdeklerine) ait resimler Resim 2.1’de görülmektedir.



Resim 2.1 Çekirdek kabağı ve kabak çekirdeği.

Kabak çekirdekleri yağ ve protein bakımından oldukça zengindir. Kabak çekirdekleri kabuksuz şekilde; %40-50 arası yağ, %30-40 arası protein ve yaklaşık %25 civarında ise karbonhidrat içermektedir (Abak *et al.* 1997, Younis *et al.* 2000). Kabak çekirdekleri içerisinde yüksek miktarda karbonhidrat, yağ ve protein bulunmasından dolayı konsantre besin kaynağı olarak bazı gelişmiş ülkelerde kullanılmaktadır (Loy 1990). Konsantre besin kaynağı olarak kullanımının haricinde; içerisinde yüksek oranda yağ bulunmasından dolayı, kabak çekirdeklerinden yağ elde edilerek ilaç ve kozmetik sanayiinde kullanılmaktadır (Düzeltir ve Yanmaz 2004). Kabak çekirdeklerinden elde edilen yağın içeriği Çizelge 2.8’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Kabak çekirdeğinin içeriğinde bulunan yağ bileşimleri.

Yağ Türü	Kimyasal Adı	Oran (%)
Doymuş Yağ	Miristik Asit	0,12
	Palmitik Asit	11,77
	Margarik Asit	0,09
	Stearik Asit	6,89
Doymamış Yağ	Oleik Asit (Omega 9)	33,64
	Linoleik Asit (Omega 6)	46,51
	Linolenik Asit (Omega 3)	0,18
	Araşidik Asit	0,46
	Ekosenoik Asit	0,11
	Behenik Asit	0,12

Dünyada yıllık yaklaşık olarak 13 ile 16 milyon ton kabak üretimi gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde ise iki çeşit kabaktan biri olan; yazlık kabaktan 300

bin ton ve balkabağından 65 bin ton civarında üretim gerçekleştirilmektedir (Saraçoğlu 2007). Türkiye İstatistik Kurumu'ndan (TÜİK) alınan verilerde Türkiye'de yıllara göre çekirdek kabağının üretim miktarları ve üretim alanı Çizelge 2.9'de verilmiştir.

Çizelge 2.9'da görüldüğü gibi 2018 TÜİK verilerine göre 2004 yılında ülkemizde kabak çekirdeği üretim yapan il sayısı 23 iken 2017 yılında kabak çekirdeği üretim yapan il sayısı 27'ye yükselmiştir. Aynı çizelgede ülkemizde 2004 yılında toplam 159.230 da alanda 10.500 ton kabak çekirdeği üretilirken 2017 yılında ise 649.643 da alanda üretilen kabak çekirdeği miktarı yaklaşık dört kat artarak 41.326 tona ulaştığı görülmektedir.

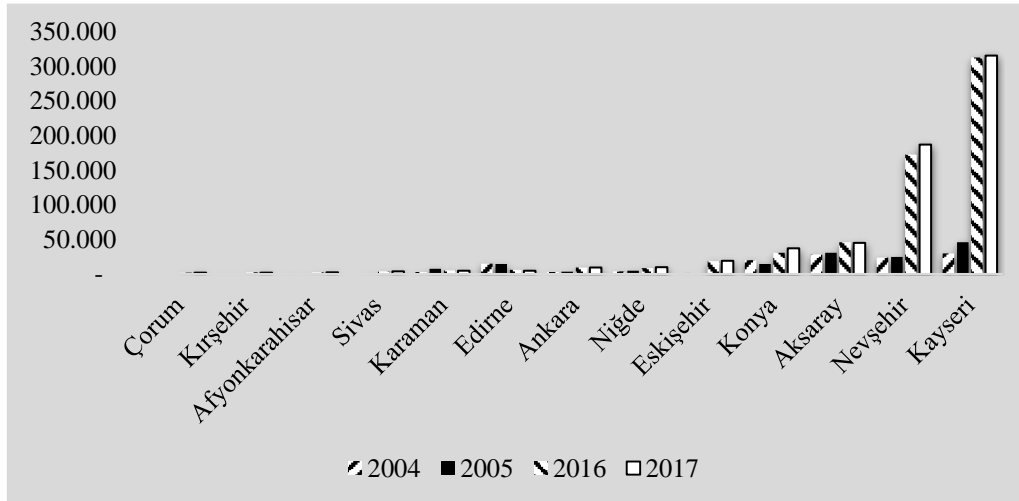
2018 TÜİK verilerine göre en fazla üretim yapan illerin yıllara göre üretim alanlarının değişimleri Şekil 2.7'de, üretim miktarlarının değişimi ise Şekil 2.8'de grafiksel olarak verilmiştir.

Çizelge 2.8 Türkiye'de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton) (TÜİK 2018).

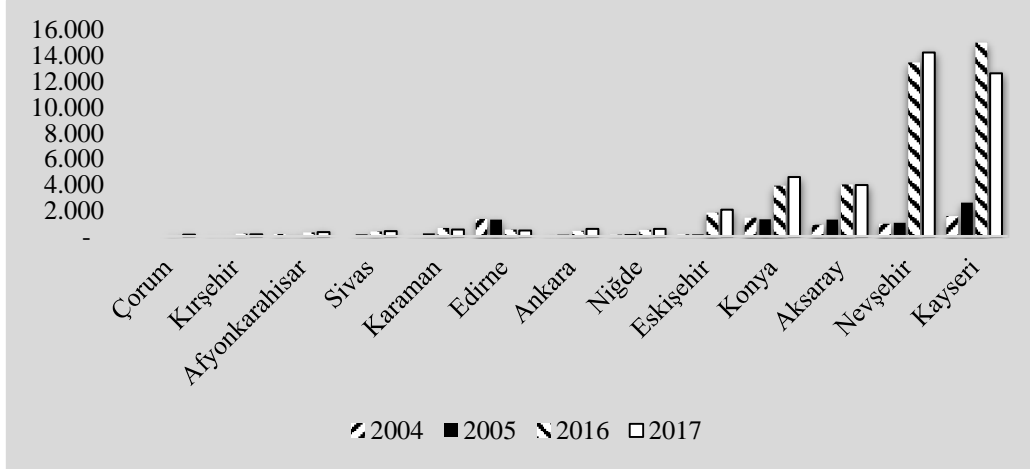
Yıllar İller	2004		2005		2016		2017	
	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim
Afyonkarahisar	1.370	175	940	120	2.610	320	2.735	336
Aksaray	28.700	894	31.000	1.298	45.960	4.028	44.950	3.977
Amasya			50	5				
Ankara	3.000	99	3.520	124	9.575	434	9.665	572
Balıkesir	500	75	300	50	195	29	195	30
Burdur	20	30	20	30				
Bursa	10	1	10	1				
Denizli			20	2				
Edirne	15.280	1.349	14.640	1.307	6.220	534	4.954	469
Elazığ					10	1	12	1
Erzincan					160	19	140	17
Eskişehir	1.760	170	1.360	153	18.926	1.842	19.212	2.069
Gaziantep					10	-	42	1
Kahramanmaraş					220	22		
Karaman	3.200	109	7.740	231	5.450	669	4.900	539
Kayseri	29.780	1.577	46.210	2.623	313.101	15.053	315.896	12.665
Kocaeli					30	5	50	8
Konya	20.060	1.460	14.660	1.328	30.620	3.928	37.259	4.600
Kütahya					459	48	549	69
Kırklareli	1.100	98	990	97	248	25	185	19
Kırıkkale					280	22	230	23

Çizelge 2.8 (Devam) Türkiye’de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton) (TUİK 2018).

Yıllar İller	2004		2005		2016		2017	
	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim
Kırşehir	650	60	550	55	2.610	206	2.190	160
Nevşehir	23.820	985	24.940	1.066	172.969	13.513	187.158	14.270
Niğde	4.130	137	4.750	191	8.540	499	9.810	576
Ordu	60	120	40	40				
Sakarya	21.080	2.817	15.520	2.303	1.650	219	1.220	167
Sivas	10	-	1.200	150	4.060	385	4.110	410
Tekirdağ	3.650	236	3.380	268	1.125	137	1.070	131
Uşak	20	6	20	6	20	2	11	1
Yozgat	20	-	10	1	899	76	645	58
Çanakkale	1.000	70	700	49	100	10	70	7
Çankırı					394	35	330	28
Çorum					2.000	120	2.055	123
Toplam	159.230	10.500	172.580	11.500	628.441	42.181	649.643	41.326
Trabzon	10	2	10	2				

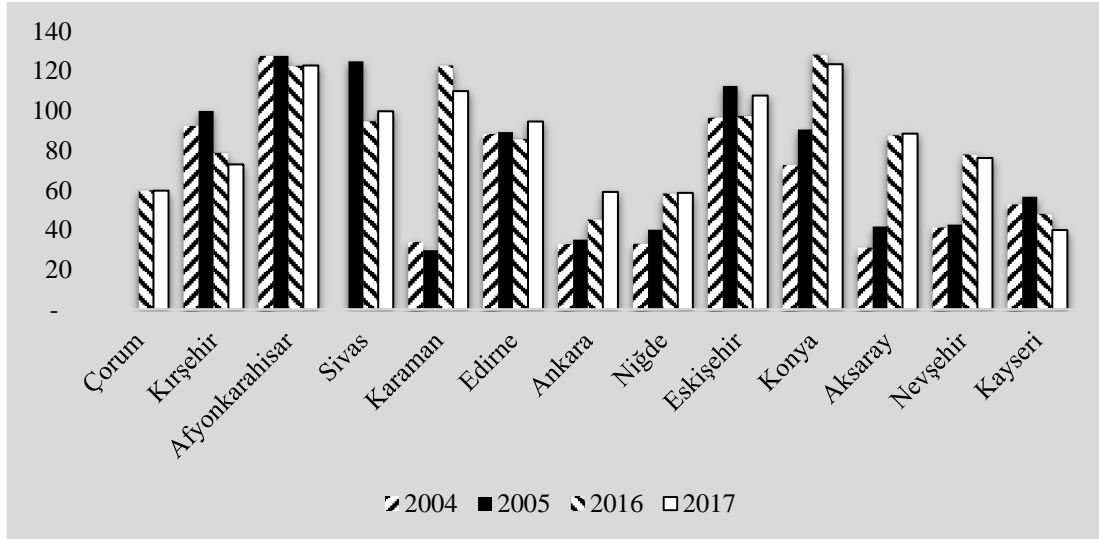


Şekil 2.7 Kabak çekirdeği üretim alanının yıllara ve illere göre dağılımı.



Şekil 2.8 Kabak çekirdeği üretim miktarlarının yıllara ve illere göre dağılımı.

Çekirdek kabağı yetiştiriciliğinin en önemli kriteri verimdir. Türkiye’de Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’de belirtilen seçilmiş (en çok üretim yapan) illerimizin 2017 yılında üretim/alan değerlerine göre verim 40-123 kg/da arasındadır. Ülkemizde en fazla üretim alanına ve üretime sahip il olan Kayseri’de verim 2004 yılında 53 kg/da iken 2017 yılında verim miktarı 40 kg/da civarına gerilemiştir. İllere ve yıllara göre verim değerleri Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9 Kabak çekirdeği üretiminde illere ve yıllara göre verim (kg/da) oranları.

2.5 Literatür Taraması

Tiftik (2006) tarafından yapılan çalışmada biyokütle olarak çay fabrikalarının atığı kullanılıp; piroliz işlemi akışkan yataklı piroliz reaktöründe yapılmıştır. Çay fabrikasından alınan atıklar ön analize tabi tutulmuştur. Uygulanan analizler; nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, lignin miktarı, selüloz miktar analizidir. Bu çalışmada piroliz sıcaklığının (300-900 °C), ısıtma hızının (10, 50 ve 90 °C/dk), parçacık boyutunun (0-75, 75-250 ve 250-500 µm) ve piroliz süresinin (40, 60 ve 80 dk) piroliz ürünlerine etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda verimi en yüksek sıvı ürün verimi 550 °C'de elde edilmiş olup ürün verimleri; katı ürün (char) %28,6 sıvı ürün (biyoyağ) %56,0 ve gaz ürün (biyogaz) %15,4 olarak bulunmuştur.

Keleş (2009) tarafından yapılan çalışmada biyokütle olarak fındık kupulası seçilip hızlı piroliz reaktöründe piroliz işlemi uygulanmıştır. Bu çalışma 200 °C/dk yüksek ısıtma hızında ve farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 600 ve 700 °C) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada en fazla sıvı ürünün elde edildiği sıcaklığın 600 °C olduğu görülmüş ve bu sıcaklıkta sıvı ürün verimi %52,52 olarak hesaplanmıştır.

Tophanecioğlu (2009) tarafından yapılan çalışmada tarımsal atıklara (yulaf samanı ve mısır koçanı) sabit yataklı ince borusal hızlı piroliz reaktöründe piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz sonucunda sıvı üründe en yüksek verimi elde etmek için deney parametrelerinde değişiklikler yapılmıştır. Bu parametreler; ısıtma hızı (100, 300, 500 ve 700 °C/dk), sürükleyici gazı akış hızı (50, 100, 200, 400 ve 800 cm³/dk) ve piroliz sıcaklığıdır (300, 400, 500, 600, 700, 800 °C). Bu çalışma sonucunda sıvı üründe en yüksek verim 600 °C piroliz sıcaklığı, 200 cm³/dk sürükleyici gazı akış hızı ve 700 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. Aynı parametreler kullanılarak yulaf samanı ve mısır koçanı pirolizinde sıvı ürün verimi sırası ile %34,38 ve %37,85 olarak hesaplanmıştır. Çalışmada elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ve FT-IR analiz sonuçları incelenmiş ve elde edilen sıvının sentetik sıvı ürün ya da kimyasal hammadde olarak kullanılabilmesi öngörülmüştür.

Ertay (2010) tarafından yapılan çalışmada biyokütle olarak; tesbih ağacı meyvesi, Avrupa melezi kereste artığı, akyumak (*crambe*) bitkisi ve Akdeniz defnesi artığı kullanılmıştır. Piroliz işlemi sabit yataklı reaktörde yapılmıştır. Çalışmada ısıtma hızı (10 °C/dk) sabit tutulup; piroliz sıcaklığı (350-600 °C), parçacık boyutu (0,250-0,420, 0,420-0,850 ve 0,850-1,600 mm), sürükleyici gaz akış hızı (50-400 mL/dk) ve katalizör (doğal zeolit ve alümina) parametreleri değiştirilmiştir. Çalışmada piroliz parametreleri değiştirilerek sıvı ürün verimini en yüksek oranda elde etmek amaçlanmıştır. Tesbih ağacı meyvesi, Avrupa melezi kereste artığı, akyumak (*crambe*) bitkisi ve Akdeniz defnesi artığı pirolizinde sıvı ürününün en yüksek olduğu çalışma koşullarında piroliz sıcaklığının 500 °C, sürükleyici gaz akış hızının 100 mL/dk, ve parçacık boyutunun 0,420-0,850 mm olduğu tespit edilmiştir. Aynı parametreleri kullanarak tesbih ağacı meyvesi, Avrupa melezi kereste artığı, akyumak (*crambe*) bitkisi ve Akdeniz defnesi artığı biyokütelleri ile ayrı ayrı çalışıldığında sırası ile sıvı ürün verimleri; %21,91, %23,38, %21,14 ve %22,47 olarak hesaplanmıştır.

Alkaşı (2013) tarafından yapılan çalışmada biyokütle kaynağı olarak mısır koçanı seçilmiştir. Bu çalışmada bekleme süresi sabit tutularak (5 dakika) 350, 400 ve 450 °C sıcaklıklarda piroliz denemeleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda toplam dönüşüm verimleri sıra ile %32, %41 ve %66 olarak hesaplanmıştır.

Bahadır (2013) tarafından yapılan çalışmada akçağaç meyvesi biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Çalışmada ısıtma hızı (200 °C/dk) sabit tutularak; piroliz sıcaklığı (400, 500, 600 ve 700 °C), parçacık boyutu (1-2 mm, 0,425-1 mm, 0,425 mm, 0,250 ve 0,125 mm) ve sürükleyici gaz hızı (100, 200, 300 ve 400 cm³/dk), parametrelerinde değişiklik yapılmıştır. Çalışmada en yüksek sıvı ürün verimi %50,2 olarak; 600 °C sıcaklıkta, 0,125-0,250 mm parçacık boyutunda ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz hızında elde edilmiştir.

Budak (2017) tarafından yapılan çalışmada biyokütle kaynağı olarak odun talaşı kullanılmıştır. Isıtma hızının ve piroliz sıcaklığının etkilerini tespit etmek için deneyler hızlı ve yavaş piroliz reaktöründe yapılmıştır. Hızlı ve yavaş piroliz reaktöründe 300 °C ve 650 °C'lerde sıvı ürün verimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda ısıtma hızının ve

piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürün veriminin arttığı katı ürün veriminin ise düştüğü tespit edilmiştir.

Ulusal (2016) tarafından yapılan çalışmada meşe ağacı talaşının pirolizi ile elde edilen charın miktarına farklı piroliz sıcaklıklarının (400, 500 ve 600 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinin (15, 30, 60 ve 120 dk) etkisi araştırılmıştır. Çalışmada sonucunda piroliz sıcaklığının artışı ile char veriminin düştüğü tespit edilmiştir. 400 °C’de %30,82 char verimi elde edilirken, 600 °C’de %26,35 oranında char verimi elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada reaksiyon sürelerinin artışının verime fazla bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Özçifçi ve Özbay (2013) biyokütle kaynağı olarak sarıçam odun talaşı ile sabit yataklı piroliz reaktöründe katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz reaksiyonunu gerçekleştirmiştir. Çalışmalarda; piroliz sıcaklığı (400, 500 ve 600 °C), ısıtma hızı (5 °C/dk), sürükleyici gaz hızı (300 mL/dk) ve parçacık boyutunun (0,850-1,60 mm) ürün verimine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada katalizörün gaz ürün ve katı ürün verimini arttırdığı, sıvı ürün verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi; 600 °C’de katalizörsüz olarak yapılan deneyde %56,4 olarak bulunmuştur.

Pütün *et al.* (2006) pamuk çekirdeği küspesi ile piroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmadaki değişkenler; piroliz sıcaklığı (400, 500, 550 ve 700 °C), katalizör (zeolit) oranı (%1, 5, 10 ve 20) ve sürükleyici gaz akış hızıdır (50, 100, 200 ve 400 cm³/dk). Çalışma sonucunda sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu piroliz sıcaklığının 500 °C, sürükleyici gaz hızının 100 cm³/dk ve katalizör oranının ise %20 olduğu tespit edilmiştir.

Gerçel (2002) tarafından yapılan bir çalışmada; preslenmiş ayçiçeği posasının sabit yataklı borusal piroliz reaktöründe pirolizi yapılmıştır. Piroliz reaksiyonuna; piroliz sıcaklığının (400, 500, 550 ve 700 °C) ve sürükleyici gaz akış hızının (25, 50, 100, 200 ve 400 mL/dk) etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerin değişikliği sonucunda elde edilen ürünlerin verimi kıyaslandığında en yüksek sıvı ürün verimi; 550 °C piroliz

sıcaklığında ve 50 mL/dk sürükleyici gaz hızında elde edilmiştir. Bu parametrelerde sıvı ürün verimi %52,10 olarak bulunmuştur.

Kang *et al.* (2006) yaptığı çalışmada biyokütle kaynağı olarak radiata çam tozu kullanmışlardır. Radiata çam tozunun pirolizinde; piroliz sıcaklığının (474, 502, 562 ve 661 °C) ve parçacık boyutunun (0-1 ve 1-2 mm) sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 1-2 mm parçacık boyutu ve 474 °C'de sıvı ürün verimi %67 olarak bulunmuştur.

Uzun *et al.* (2006) soya küspesini piroliz işlemine tabi tutup piroliz ürün verimine etki eden parametreleri araştırmışlardır. Piroliz parametresi olarak; piroliz reaksiyon sıcaklığı (400, 500, 550 ve 700 °C), ısıtma hızı (5, 100, 300 ve 700 °C/dk), sürükleyici gaz hızı (50, 100, 200 ve 400 cm³/dk) ve parçacık boyutu (0,224-0,425, 0,425-0,85, 0,85-1,25 ve 1,25-1,8 mm) denenmiştir. Çalışma sonucunda en yüksek sıvı ürün %42,83 olarak; 550 °C piroliz reaksiyon sıcaklığında, 200 cm³/dk sürükleyici gaz hızında, 700 °C/dk ısıtma hızında ve 0,425-0,85 mm parçacık boyutunda elde edilmiştir.

Şensöz (2003) tarafından yapılan piroliz reaksiyonunda biyokütle kaynağı olarak çam kabukları kullanılmıştır. Çalışmada piroliz ürün verimine etki eden parametrelerden; piroliz reaksiyon sıcaklığı ve ısıtma hızının etkileri çalışılmıştır. Piroliz reaksiyon sıcaklığı; 300, 350, 400, 450, 500 °C olarak, ısıtma hızı ise; 7 ve 40 °C/dk olarak denenmiştir. Çalışmada sonuç olarak sıvı ürün verimi en yüksek 500 °C piroliz reaksiyon sıcaklığı ve 40 °C/dk ısıtma hızında %32,79 olarak bulunmuştur.

Tsai *et al.* (2007) yaptıkları çalışmada pirinç kabuğunun pirolizine piroliz reaksiyon sıcaklığının (400, 500, 600, 700 ve 800 °C), ısıtma hızının (100, 200, 300, 400 ve 500 °C/dk) ve piroliz reaksiyon süresinin (1, 2, 4 ve 8 dk) etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen en yüksek sıvı ürün verimi 500 °C piroliz reaksiyon sıcaklığı, 400 °C/dk ısıtma sıcaklığı ve 2 dk bekleme süresinde yaklaşık %41 civarında elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan çekirdek kabağı Afyonkarahisar ilinin Sinanpaşa ilçesine bağlı Taşoluk köyünden temin edilmiştir. Çekirdek kabağının pirolizi işleminde Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarından yararlanılmıştır.

Çalışmada kullanılan ekipmanlar aşağıda sıralanmıştır.

- a. Hassas terazi (Sartorius)
- b. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı (Dragonlab)
- c. Etüv (Nüve)
- d. Fırın (Mikrotest)
- e. Desikatör
- f. Cam ve porselen (mezür, beher, erlen vb.) malzemeler
- g. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopi) (Zeiss)
- h. Elek (UTEST)
- i. Döner buharlaştırıcı (Heidolph)
- j. Piroliz reaktörü (Defne Mühendislik)

Çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıda sıralanmıştır.

- a. H₂SO₄ (Merk)
- b. NaOH (Merk)
- c. Aseton (Merk)
- d. n- Hekzan (Teknik)
- e. Diklorometan (Teknik)

3.1 Kullanılan Hammadde ve Hazırlanması

Bu çalışmada çekirdek kabağının (kabak çekirdeği üretmek için yetiştirilen kabak) çekirdekleri alındıktan sonra kalan kısımları kurutularak elde edilen biyokütle kaynağından piroliz reaktöründe sıvı ürün (biyoyağ) eldesi araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan çekirdek kabağı Ekim 2016 tarihinde Afyonkarahisar ilinin Sinanpaşa

ilçesine bağlı Taşoluk Köyü'nden temin edilmiştir. Çekirdek kabakları ilk olarak küçük parçalara ayrılarak güneşte kurutulmuş daha sonra kalan nemi uzaklaştırmak için etüvde 105 °C'de kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutulan çekirdek kabağı örnekleri kırılarak boyut küçültme işlemi uygulanmıştır. Kırılmış biyokütle örnekleri 6,25 mm boyutunda elekten elenerek 0-6,25 ve >6,25 mm olarak iki ayrı boyuta ayrılmıştır.

3.1.1 Hammaddeye Uygulanan Analizler

3.1.1.1 Nem Miktar Tayini

Kurutularak hazırlanmış çekirdek kabağından saat camının üzerine, %0,1 duyarlılıkta 3 g tartılarak, 105±2 °C' a ayarlanmış etüvde bekletildi. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar iki saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlandı. Nem miktarı, çekirdek kabağını numunesinin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = [(m_1 - m_2)/m_2] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

m_1 = Başlangıç numune miktarı (g)

m_2 = Kurutulduktan sonraki numune miktarı (g)

3.1.1.2 Kül Miktar Tayini

Boş bir porselen kroze 580 °C'deki fırına konulup, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutularak ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlandı. Daha önceden kurutularak hazırlanan çekirdek kabağından, yaklaşık 5 g sabit tartıma getirilmiş kroze konularak tartıldı. Daha sonra numune, sıcaklığı 100-105 °C ye ayarlanmış bir etüvde kurutuldu. İki saat sonra etüvden çıkartılan kroze, desikatörde soğutularak tartıldı. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edildi. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve numunenin, nem

almamasına dikkat edildi. Kroze ve numunenin beraber tartımından krozenin ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru numune ağırlığı hesaplandı.

Krozenin içindeki numune, tüm karbon giderilinceye kadar fırında 600 °C’de yakıldı. Isıtma işlemi sırasında yakılan numunenin alev almamasına dikkat edildi. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan kroze, desikatörde soğutuldu. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlandı. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = (m_1/m_2) \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

$$m_1 = \text{Kül miktarı (g)}$$

$$m_2 = \text{Başlangıç numune miktarı (g)}$$

3.1.1.3 Uçucu Madde Miktarı Tayini

Sabit tartıma getirilmiş krozenin içine, kurutulmuş çekirdek kabağından 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 g tartıldı. Krozenin ağzı kroze kapağı ile örtülerek 950±20 °C deki kül fırınına konuldu. Bu işlem sırasında çekirdek kabağının yanmamasına dikkat edildi. Kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutularak tartıldı. Çekirdek kabağının uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [((m_1 - m_2)/m_1) \times 100] - M \quad (3.3)$$

Burada;

$$m_1 = \text{Kullanılan örneğin ağırlığı (g)}$$

$$m_2 = \text{Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)}$$

$$M = \text{Kullanılan örneğin nem yüzdesi}$$

3.1.1.4 Sabit Karbon Tayini

Biyokütle örneğinin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Sabit karbon miktarı (\%)} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (3.4)$$

3.1.1.5 Ekstraksiyon Analizi

Çekirdek kabağı numunesinden yaklaşık 12 g tartılarak aseton ile birlikte geri soğutucu altında 3 saat süre ile karıştırıldı. Aseton ile muamele gören numunenin kalıntısı 105-110 °C sıcaklıktaki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutularak tartımı alınıp ekstrakte edilen madde miktarı hesaplandı.

Ekstrakte edilen madde miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$W_1 (\%) = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

W_1 = Ekstrakte edilen madde miktarı

m_1 = Başlangıç deney numune miktarı (g)

m_2 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı miktarı (g)

3.1.1.6 Hemiselüloz Analizi

Ekstraksiyon sonucunda kalan kalıntıdan yaklaşık 5 g balona konularak üzerine 0,313 N NaOH çözeltisinden 230 mL ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı ve 4 saat sonra atık süzüldü. Daha sonra saf su ile yıkandı. Sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutulup tartıldı.

Hemiselüloz miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$W_2 (\%) = [(m_2 - m_3)/m_1] \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

W_2 = Hemiselüloz miktarı

m_1 = Başlangıç deney numunesi (g)

m_2 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalıntıdan alınan numune miktarı (g)

m_3 = Sabit tartımdan sonra kalan kalıntı miktarı (g)

3.1.1.7 Lignin Analizi

Ekstraksiyon işlemi sonucunda kalan kalıntıdan yaklaşık 1 g alınarak bir balona konuldu. Numune üzerine daha sonra yavaş olarak %96'lık 22,5 mL H_2SO_4 çözeltisi ve 7,5 mL saf su eklendi. Bu karışım yaklaşık 12,5 °C sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra 300 mL saf su ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatılarak karışım soğuduktan sonra saf su ile yıkandı. Kalıntı etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra desikatörde soğutularak tartıldı.

Lignin miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$W_3 (\%) = (m_1/m_2) \times 100 \quad (3.7)$$

Burada;

W_3 = Lignin miktarı

m_1 = Başlangıç deney numunesi (g)

m_2 = Lignin analizi sonucu sabit tartımdan sonra kalan kalıntı miktarı (g)

3.1.1.8 Selüloz Analizi

Selüloz miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı:

$$W_4 (\%) = 100 - (Ad + W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.8)$$

Burada;

W_4 = % Selüloz miktarı

W_1 = % Ekstrakte edilen madde miktarı

W_2 = % Hemiselüloz miktarı

W_3 = % Lignin miktarı

Ad = % Kül miktarı

3.1.1.9 Yağ Analizi

Çekirdek kabağı numunesi mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütüldü. Öğütülmüş olan örnekten 5 g alınarak, kartuşun içine yerleştirildi. Kartuşun ağzı cam pamuğu ile kapatılarak soxhlet cihazına konuldu. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-Hekzan çözücüsü eklendi. Dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü + yağ karışımı alınarak çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı.

Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\text{Yağ miktarı (\%)} = (m_1/m_2) \times 100 \quad (3.9)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücünden uzaklaştırılmış yağ miktarı (g)

m_2 = Başlangıç deney numunesi (g)

3.1.1.10 Çekirdek Kabağının SEM ve EDX Analizleri

Çekirdek kabağının yüzey yapısını incelemek ve elementel bileşimini belirlemek amacıyla SEM ve EDX analizleri Adaçal Endüstriyel Mineraller Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında bulunan Zeiss Evo LS10 SEM cihazında alındı.

3.1.1.11 Çekirdek Kabağının Termogravimetrik Analizi

Çekirdek kabağının termal davranışını değerlendirmek ve hangi sıcaklıkta bozunmanın başladığını belirlemek için Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM (Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) laboratuvarında termogravimetrik analizi yapılmıştır. Analiz için numune Linseis Thermowaage L81 cihazı kullanılarak 20 °C/dk ısıtma hızında oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar argon atmosferinde (20 mL/dk) ısıtıldı.

3.1.2 Hammaddenin Pirolizi

Çekirdek kabağının pirolizi borusal sabit yataklı yavaş ve hızlı piroliz reaktörlerinde yapıldı. Yavaş piroliz reaktörü olarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarı'nda yer alan cihaz kullanılmıştır. Yavaş piroliz cihazına ait görüntü Resim3.1'de gösterilmiştir. Hızlı piroliz reaktörü olarak ise Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında yer alan cihaz kullanılmıştır. Hızlı piroliz reaktörüne ait görüntü Resim 3.2'de gösterilmiştir.

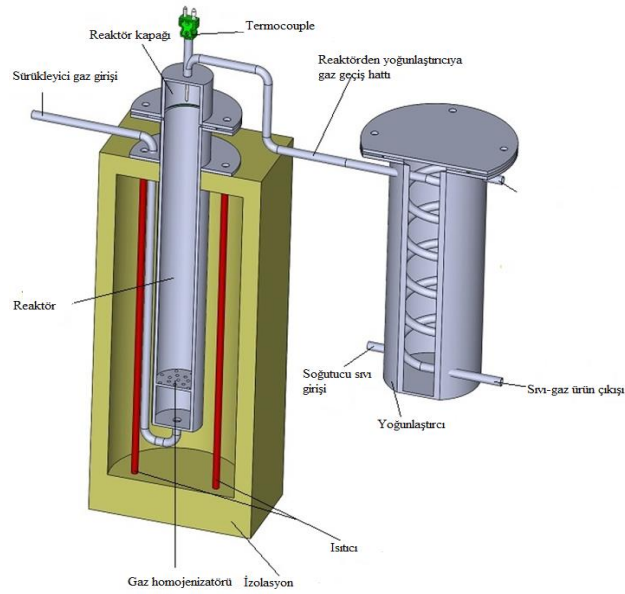


Resim 3.1 Yavaş piroliz reaktörünün görünümü.



Resim 3.2 Hızlı piroliz reaktörünün görünümü.

Her iki piroliz reaktöründe de ısıtma hızı haricinde çalışma prensibi ve ölçüm ekipmanları aynıdır. Piroliz işlemi esnasında sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Reaksiyon esnasında sıcaklık kontrolü PID kontrolle, sürükleyici gaz akışı rotametre ile sıcaklık ölçümleri ise termokupl ile yapılmıştır. Piroliz reaktörünün şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Piroliz reaktörünün şematik görünümü.

Piroliz işlemi sonrasında toplama kaplarında biriken sıvı ürün (organik faz + su) diklormetan ile yıkanarak toplandı. Ayırma hunisi ile organik faz içerisinde bulunan su ayrılarak miktarı belirlendi. Organik fazdaki diklormetan döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Organik sıvı ürünün miktarı belirlenerek verimi hesaplandı. Piroliz reaktörü içerisinde kalan katı ürünün (char) miktarı belirlenerek verimi hesaplandı. Gaz ürün verimi her iki reaktörde de gaz toplama sistemi olmadığından kütle denkliğinden hesaplandı. Çalışmada sürükleyici gaz akış hızı (1 Lt/dk) sabit tutuldu. Piroliz işleminde numune miktarı yavaş pirolizde 50 g, hızlı pirolizde ise reaktör hacminin küçük olması nedeniyle 30 g biyokütle numunesi alınarak kullanıldı.

Çekirdek kabağı pirolizinde piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün (biyoyağ) verimine etkisini incelemek için farklı koşullarda piroliz işlemi gerçekleştirildi. İlk olarak 10 °C/dk ısıtma hızında ve 350, 400, 450, 500, 550 °C’de çalışıldı. İkinci aşamada ise 25 °C/dk ısıtma hızında ve 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C’de çalışıldı. Yapılan tüm deneylerde sıvı ürün (biyoyağ), katı ürün (char), gaz ürün (biyogaz) ve su verimleri hesaplandı. Sıvı ürüne (biyoyağ) ve katı ürüne (char) ait resimler Resim 3.3’de ve Resim 3.4’de verilmiştir.



Resim 3.3 Sıvı ürün (biyoyağ) görünümü.



Resim 3.4 Katı ürün (char) görünümü.

3.2 Sıvı Ürüne (Biyoyağ) Uygulanan Analizler

Sabit yataklı reaktörde yapılan piroliz işlemi sonunda sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu biyoyağın karakterizasyonu amacıyla, GC-MS ve spektroskopik yöntemler uygulandı.

3.2.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)

10 °C/dk ısıtma hızı (yavaş piroliz) ve 550 °C sıcaklıkta elde edilen en yüksek verimin elde edildiği çalışmanın sıvı ürününün (biyoyağ) GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi) analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır. Biyoyağın bileşiminde bulunan organik bileşenler ve bağlı oranları tespit edilmiştir.

3.2.2 FT-IR Spektrometresi

10 °C/dk ısıtma hızı (yavaş piroliz) ve 550 °C sıcaklıkta elde edilen en yüksek verime ait çalışmanın sıvı ürününün (biyoyağ) yapısındaki bileşenlerin fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazında yapılmıştır.

Biyoyağ örneğinin FT-IR spektrumunun alınmasında spektroskopik saflıkta ve kuru KBr ile pelet hazırlanmıştır. Peletin üzerine 1 damla biyoyağ numunesi damlatılarak spektrum alınmıştır.

3.2.3 Kalorimetrik Analiz

10 °C/dk ısıtma hızı (yavaş piroliz) ve 550 °C sıcaklıkta elde edilen en yüksek verime ait çalışmanın sıvı ürününün (biyoyağ) kalorimetrik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan IKA WERKE kalorimetre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

3.2.4 ¹H-NMR Analizi

10 °C/dk ısıtma hızı (yavaş piroliz) ve 550 °C sıcaklıkta elde edilen en yüksek verime ait çalışmanın biyoyağının ¹H-NMR analizi Anadolu Üniversitesi AUBİBAM (Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi) Laboratuvarında bulunan Bruker Ascend 400 MHz Spektrometre ile yapıldı. Çözücü olarak CDCl₃ kullanıldı. ¹H-NMR analizi sıvı ürünün (biyoyağ) kompozisyonunu belirlemek için gerçekleştirildi. Spektrum alifatik, alkoksi, olefinik ve aromatik olmak üzere 4 kısma bölündü.

3.3 Katı Ürünün (Char) SEM Görüntüsü

Katı ürünün (char) yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Adaçal Endüstriyel Mineraller Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında bulunan “Zeiss EVO LS10 Scanning Electron Microscope” cihazında alındı. Biyokütle numunesi altın kaplanarak iletken hale getirildi. Altın kaplanmış biyokütle numunesi yüksek vakum ortamına getirilip 100 ve 1500 kez büyütülerek SEM görüntüleri alındı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

Deneyde kullanılan biyokütle kaynağı olan çekirdek kabağının nem, kül, uçucu madde miktarını belirlemek için kısa analizler, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarını belirlemek için komponent analizi ve ayrıca TG-DTA yapılmıştır.

Bu çalışmada yavaş ve hızlı piroliz yönteminin çekirdek kabağında elde edilen biyoyağ miktarına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızlarının etkisi araştırılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen biyoyağı karakterize etmek için kalorifik değer analizi, GC-MS analizi, FT-IR analizi ve ¹H-NMR analizi yapılmıştır.

4.1 Hammaddenin Ön Analiz Sonuçları

Çekirdek kabağı biyokütlesine yapılan ön analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Biyokütleyle ait ön analiz sonuçları.

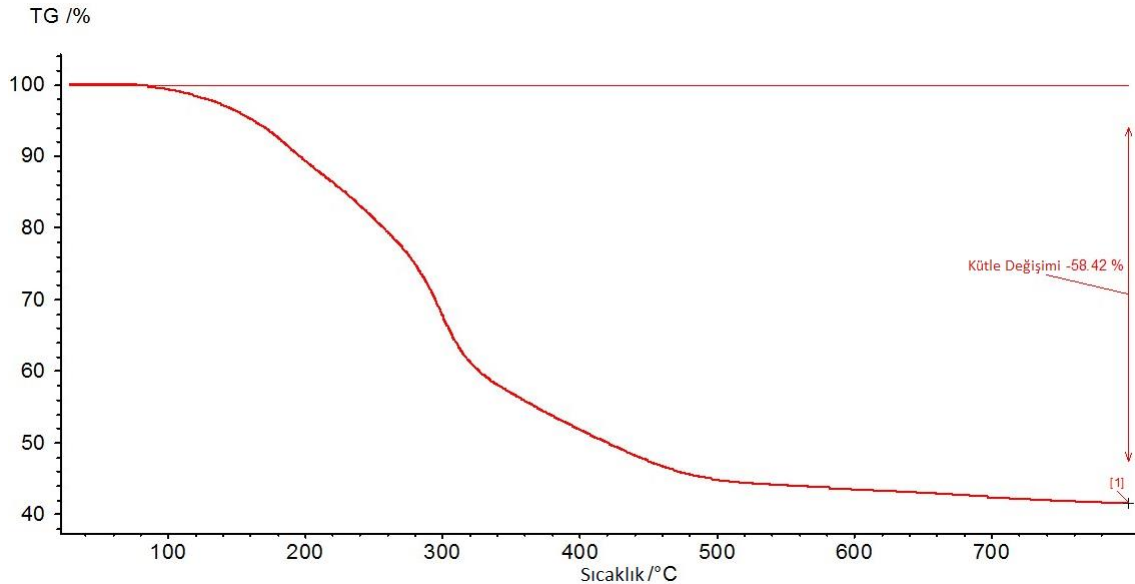
Yapılan Analizler	Sonuçlar
Nem Miktar Tayini	%7,55
Kül Miktar Tayini	%12,49
Uçucu Madde Miktar Tayini	%69,07
Sabit Karbon Miktarı	%10,89
Ekstraksiyon Analizi	%8,52
Hemiselüloz Analizi	%43,64
Lignin Analizi	%21,05
Selüloz Analizi	%4,30
Yağ Analizi	%7,81

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi nem miktarı %7,55, kül miktarı %12,49 ve uçucu madde miktarı ise %69,07 olarak bulunmuştur. Biyokütle kaynaklarında nem miktarı %10’dan az, uçucu madde miktarı ise %65’ten fazla olması gerekmektedir (Şensöz ve Angın 2008). Çekirdek kabağının nem miktarı ve uçucu madde miktarının ideal seviyelerde olduğu bulunmuştur. Nem içeriğinin yüksek olması hammaddenin piroliz dönüşümü ve sıvı ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Agrawalla *et al.* 2011). Biyokütlerde uçucu madde miktarının yüksek olması piroliz sırasında daha fazla uçucu

madde oluşumu sağlayacağından piroliz için olumlu bir özelliktir (Prasad and Mohanty 2014). Kül içeriği piroliz işlemi sonrası geriye kalan inorganik bileşenlerden oluşmaktadır. Kül içeriğinin artışı piroliz işlemi sonrası geriye kalan katı ürünün artışına sebep olmaktadır (Biswas *et al.* 2017). Tophanecioğlu (2009) tarafından yapılan çalışmada kullanılan yulaf samanı biyokütlesinin kül miktarı %17,5 bulunmuştur. Ertaş (2010) tarafından yapılan çalışmada kullanılan Akdeniz defnesi ve tesbih ağacı biyokütlesinin kül miktarları sırası ile %10,53 ve %4,09 olarak bulunmuştur. Çekirdek kabağının diğer analiz sonuçları ise; ekstraktif madde miktarı %8,52, hemiselüloz miktarı %43,64, lignin miktarı %21,05 ve selüloz miktarı %4,3 olarak bulunmuştur. Biyokütle içerisinde Hemiselüloz miktarının yüksek oluşu alifatik yapının olduğunu, lignin miktarının düşük oluşu ise yapıda aromatik yapının alifatik yapıya göre daha az olduğunu göstergesidir (Bahadır 2013).

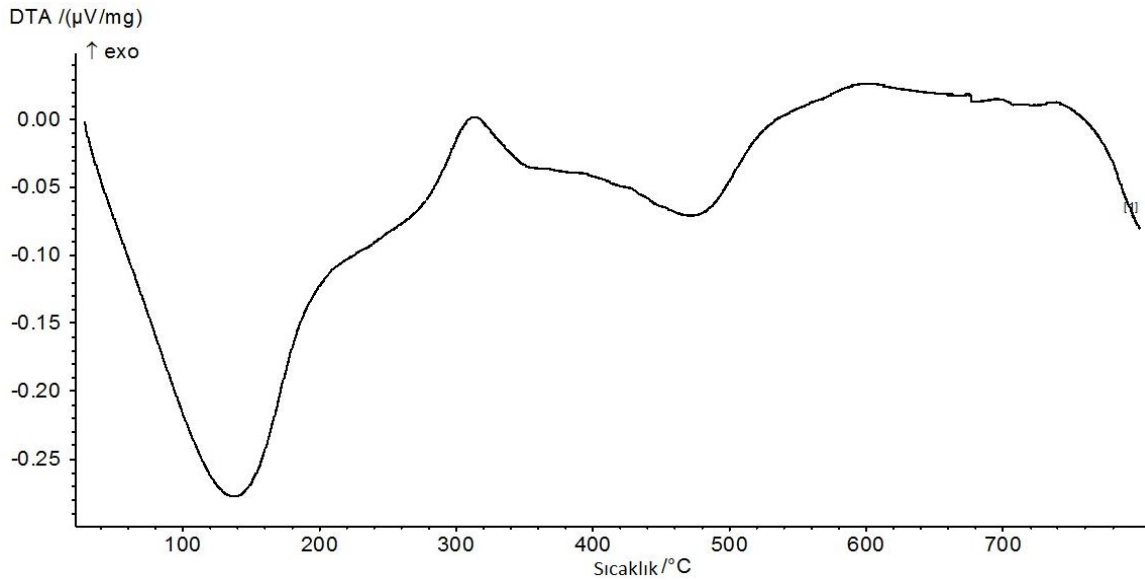
4.1.1 Hammaddenin Termogravimetrik Analizi

Çekirdek kabağının ısıl davranışının belirlenmesi ve piroliz sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla hammaddeye TG-DTA analizi uygulanmıştır. Şekil 4.1’de TG analizi sonucu elde edilen termogram görülmektedir.



Şekil 4.1 Çekirdek kabağının termogravimetrik (TG) analiz eğrisi.

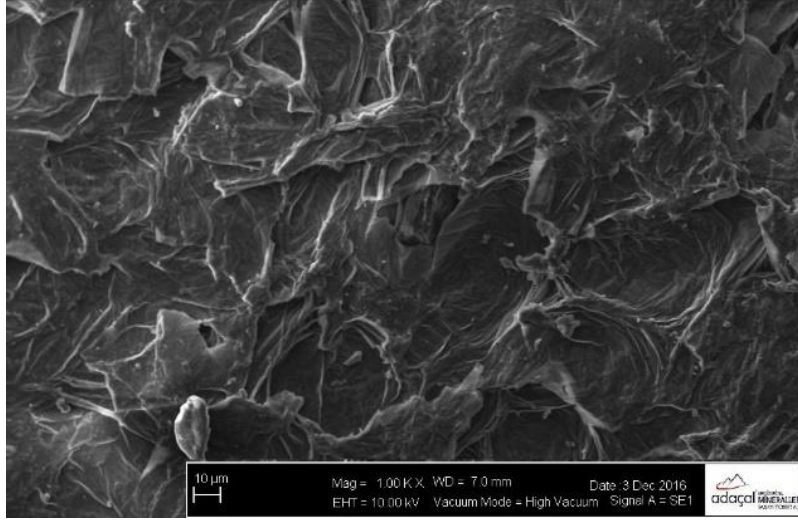
Çekirdek kabağının termal bozunması sonucu kütle kaybı %58,42'dir. Çekirdek kabağında kül miktarı %12,49 olarak bulunmuştur. Kül miktarı ile karşılaştırıldığında termal bozunmanın biraz düşük olduğu görülmektedir. Haşhaş kapsülü küspesinde kül miktarı %12,8 iken termal bozunma yüzdesi %70 bulunmuştur (Hopa *et al.* 2016). Çekirdek kabağının TG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak 3 bölgede termal değişim kaydedilmiştir. Birinci basamak 100-200 °C arasında olup biyokütlenin nem kaybı ve düşük kaynama noktalı bileşenlerin bozunmasından oluşmaktadır. İkinci basamak bozunma 225-500 °C civarında olup asıl bozunmanın meydana geldiği bölümdür. Genellikle bu sıcaklıklarda hemiselüloz, selüloz ve lignin türevi maddeler bozunmaktadır. Üçüncü basamak termal bozunma ise 500 °C'nin üzerinde gerçekleşmektedir. Biyokütlenin DTA'sı Şekil 4.2'de verilmiştir. İlk pik endotermik olup 140 °C civarında görülmektedir. Hemiselülozun bozunması sonucu oluşan ikinci pik 320 °C'de görülmekte olup ekzotermiktir. Üçüncü pik endotermik olup 480°C civarında görülmektedir. Selülozun termal bozunması sonucu oluşmaktadır. Dördüncü pik ise ekzotermik olup 600 °C ile 750 °C'ler arasında görülmektedir. Char oluşumuna ait piktir (Biswas *et al.* 2017, Chen *et al.* 2014, Boumanchar *et al.* 2017).



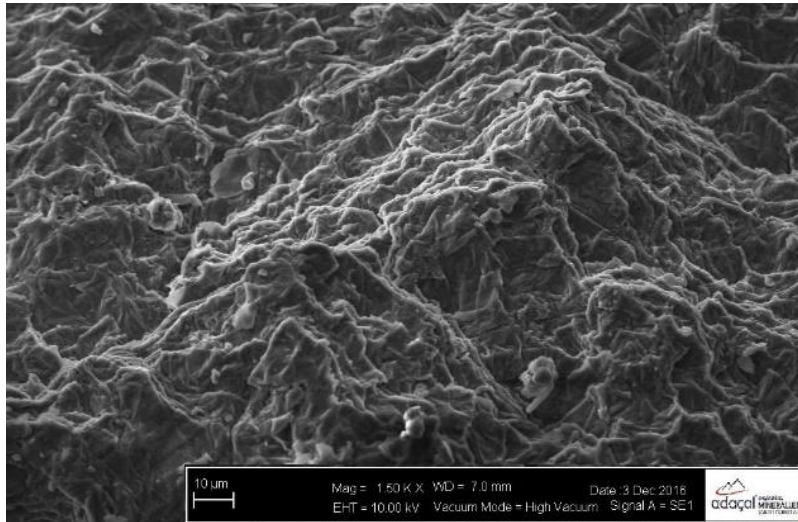
Şekil 4.2 Çekirdek kabağının diferansiyel termogravimetrik (DTA) analiz eğrisi.

4.1.2 Hammaddenin SEM ve EDX Analiz Sonuçları

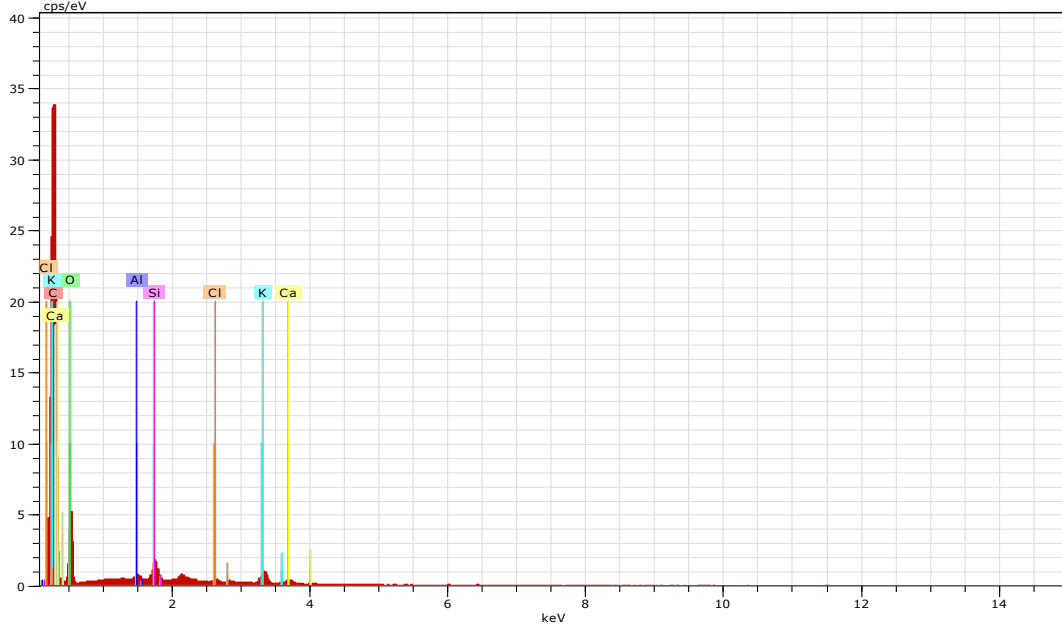
Çekirdek kabağı biyokütlesinin SEM görüntüleri Resim 4.1 ve Resim 4.2’de verilmiştir. Hammaddenin 1000 ve 1500 defa büyütülmüş SEM görüntüleri alınmıştır. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde hammaddenin öğütülmesinden kaynaklanan kesikli yapılar dikkat çekmektedir. SEM analiz sonucunda çekirdek kabağının orta gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Alınan görüntü üzerindeki bir noktadan EDX analizi yapılarak element içeriği belirlenmiştir. EDX analizine ait spektrum Şekil 4.3’te spektrumdan elde edilen bileşen içerik sonuçları ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.



Resim 4.1 Çekirdek kabağı numunesinin SEM görüntüsü (100X).



Resim 4.2 Çekirdek kabağı numunesinin SEM görüntüsü (1500X).



Şekil 4.3 Çekirdek kabağına ait EDX spektrumu.

Çizelge 4.2 Çekirdek kabağının EDX sonuç bileşen dağılımı.

Element	Bileşim (%)
C	68,80
O	26,90
K	1,65
Si	1,48
Ca	0,67
Al	0,28
Cl	0,21

Resim 4.1'deki SEM görüntüsünden yapılan EDX analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde %68,8 oranında karbon (C) ve %26,9 oranında oksijen (O) olduğu ve bunların dışında bulunan bileşenlerin oranlarının çok düşük olduğu saptanmıştır.

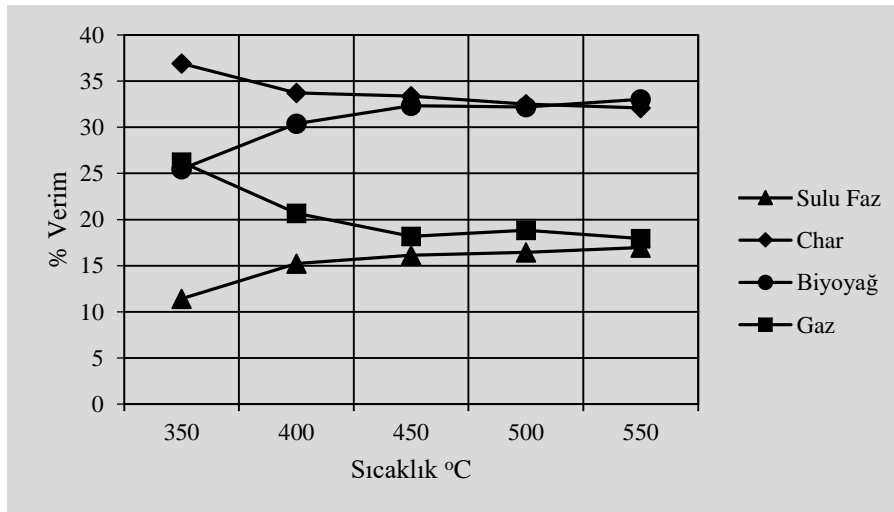
4.2 Hammaddenin Pirolizi

Piroliz parametrelerinin piroliz ürün verimine etkileri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aynı koşullarda tekrarlanan iki deney sonucunun ortalamasıdır.

Piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının piroliz ürün verimine etkilerini incelemek amacı ile 0-6,25 mm parçacık boyutundaki çekirdek kabağı numunesine yavaş piroliz cihazında 10 °C/dk ısıtma hızı, 1 Lt/dk sürükleyici gaz (azot) hızı, 10 dakika bekleme süresi ve 350, 400, 450, 500, 550 °C sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır. Hızlı piroliz cihazında ise 25 °C/dk ısıtma hızı, 1 Lt/dk sürükleyici gaz (azot) hızı, 10 dakika bekleme süresi ve 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C sıcaklıklarında piroliz işlemi uygulanmıştır.

İlk olarak 10 °C/dk ısıtma hızı ve 350, 400, 450, 500, 550 °C piroliz sıcaklığında elde edilen katı (char), sıvı (biyoyağ), gaz (biyogaz) ve suya ait yüzde verim değerleri Şekil 4.4’de verilmiştir.

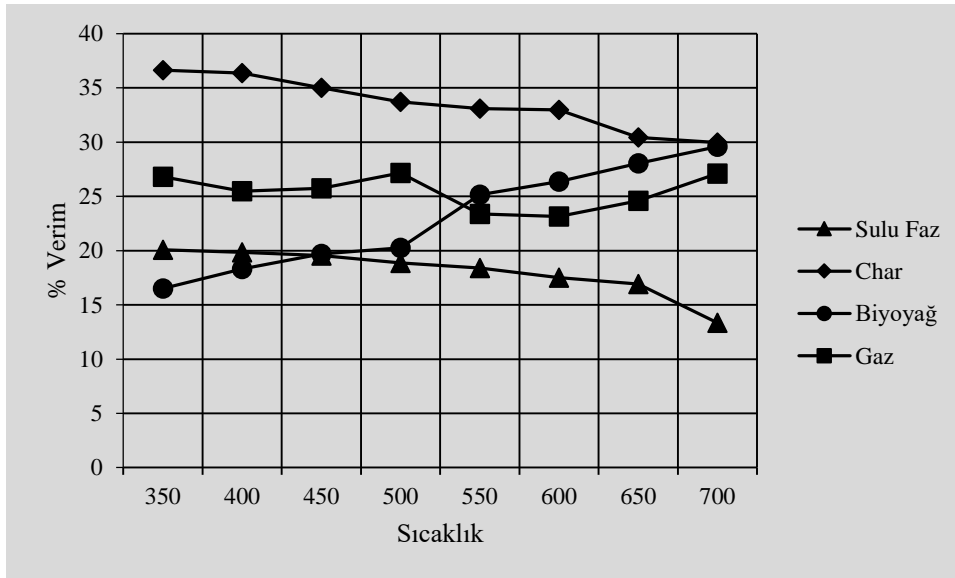
Çekirdek kabağı ile yavaş piroliz cihazında 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri biyoyağ verimi açısından değerlendirildiğinde; Şekil 4.4’den de görüldüğü gibi biyoyağ verimi 350 °C’de %25,46 değerinde iken, sıcaklık 550 °C çıkarıldığında biyoyağ verimi de %33,02 değerlerine yükselmektedir. 350 °C’de katı ürün (char) verimi %36,90 iken sıcaklık 550 °C’ye çıkarıldığında katı ürün (char) veriminin biyoyağ verimi ile ters orantılı olarak %32,08 değerine kadar düştüğü gözlenmiştir. Gaz ürün verimi ise biyoyağ verimi ile birlikte ters orantılı olarak azalma göstermiştir. Gaz ürün (biyogaz) verimi 350 °C’de %26,23 iken 550 °C’de %17,95 değerine düşmüştür.



Şekil 4.4 Piroliz ürün verimine sıcaklığın etkisi (Isıtma hızı: 10 °C/dk).

Hızlı piroliz reaktöründe yapılan deneylerde (25 °C/dk ısıtma hızında) 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C piroliz sıcaklığında elde edilen katı (char), sıvı (biyoyağ), gaz (biyogaz) ve suya ait veriler Şekil 4.5’de gösterilmiştir.

Şekil 4.5 incelendiğinde biyoyağ veriminin sıcaklık artışı ile birlikte artış gösterdiği görülmektedir. 350 °C de biyoyağ verimi %16,50 iken 700 °C’de %29,57’ye yükselmiştir. Ancak bu verimlerin yavaş piroliz reaktöründe (10 °C/dk ısıtma hızında) yapılan piroliz işlemleri sonucu elde edilen verimlerine göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Çekirdek kabağı pirolizinde ısıtma hızınının 10 °C/dk’dan 25 °C/dk ya yükseltilmesi biyoyağ veriminin düşmesine neden olmuştur.



Şekil 4.5 Piroliz ürün verimine sıcaklığın etkisi (Isıtma hızı: 25 °C/dk).

550 °C’de her iki reaktörde elde edilen verim değerlerine bakıldığında özellikle % gaz veriminde bir artış olduğu görülmektedir (yavaş piroliz; %8,89, hızlı piroliz; %7,03). Bu artışın muhtemelen hızlı piroliz cihazının yoğunlaştırucu kısmının işlevinin yetersiz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Hızlı piroliz reaktöründe % su veriminde 550 °C’de bir miktar artış olduğu tespit edilmiştir (yavaş piroliz; %16,95, hızlı piroliz; %18,38).

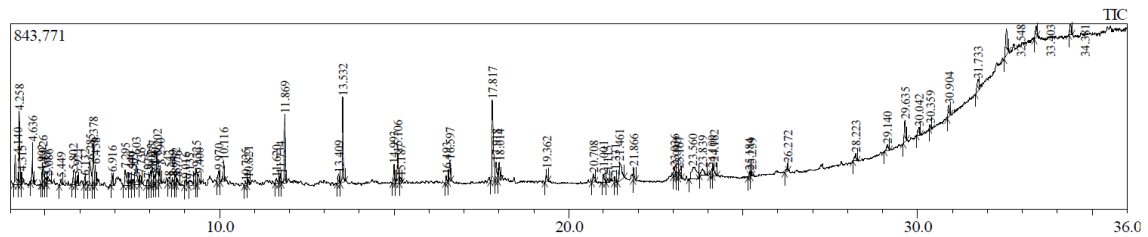
Her iki reaktörde 550 °C’de elde edilen char verimleri karşılaştırıldığında hemen hemen sabit olduğu bulunmuştur. Ancak hızlı piroliz reaktöründe sıcaklık arttıkça char veriminde beklenildiği gibi düşme kaydedilmiştir.

Her iki ısıtma hızında da (10 °C/dk ve 25 °C/dk) sıcaklık artışı biyoyağ verimini artırmaktadır. Ancak ısıtma hızı artışı ile biyoyağ verimi yüzdesi düşmektedir. Uzun ve arkadaşlarının soya kekinin hızlı pirolizi ile ilgili çalışmasında piroliz sıcaklığı 400 °C’den 550 °C’ye yükseltildiğinde sıvı ürün veriminin arttığı 550 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda düştüğü tespit edilmiştir (Uzun *et al.* 2006). Çekirdek kabağının pirolizinde ise sıcaklık 700 °C’ye kademeli olarak yükseltilirken biyoyağ veriminde artış kaydedilmiştir.

4.3 Biyoyağa Uygulanan Analizler

4.3.1 GC-MS Spektroskopisi Sonuçları

10 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C piroliz sıcaklığında sıvı ürün (biyoyağ) veriminin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple GC-MS analizi sıvı ürün (biyoyağ) veriminin en yüksek olduğu numuneye uygulanmıştır. Analiz sonucunda elde edilen GC-MS spektrumu Şekil 4.6’de görülmektedir. Yapılan GC-MS analizine göre doğruluk oranı %80 ve üzeri ve pik alanı %0,1’in üzerinde olan 55 bileşen Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Çizelge 4.3 Çekirdek kabağında elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucu elde edilen bileşenler.

No	Bileşik	RT	Alan	Kapalı Formül
1	1,2-Dimetil benzen	4,140	8,57	C ₈ H ₁₀
2	1-Metoksi-2-propil asetat	4,315	0,65	C ₆ H ₁₂ O ₃
3	2-Bütoksi etanol	4,902	0,51	C ₆ H ₁₄ O ₂
4	2-Metil-2-siklopenten-1-on	4,926	1,77	C ₆ H ₈ O
5	Bütrolakton	5,086	0,92	C ₄ H ₆ O ₂
6	1-Etil-3-metil benzen	5,802	0,96	C ₉ H ₁₂
7	1,3,5-Trimetil benzen	5,921	0,60	C ₉ H ₁₂
8	1-Etil-2-metil toluen	6,132	0,57	C ₉ H ₁₂
9	Fenol	6,285	2,32	C ₆ H ₆ O
10	1,2,3-Trimetil benzen	6,378	3,65	C ₉ H ₁₂
11	n-Dekan	6,438	1,18	C ₁₀ H ₂₂
12	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	7,295	1,56	C ₇ H ₁₀ O
13	1-Metil-3-propil benzen	7,440	0,45	C ₁₀ H ₁₄
14	2-Metil fenol	7,603	2,51	C ₇ H ₈ O
15	2-Etil-1,4-dimetil benzen	7,925	2,06	C ₁₀ H ₁₄
16	3-Metil fenol	8,023	1,51	C ₇ H ₈ O
17	1-Dekanol	8,140	0,64	C ₁₀ H ₂₂ O
18	n-Undekan	8,290	1,04	C ₁₁ H ₂₄
19	1,2,3,4-Tetrametil benzen	8,649	1,06	C ₁₀ H ₁₄
20	3-Etil-2-metil-1,3-hekzadien	9,016	0,54	C ₉ H ₁₆
21	3-Etil fenol	9,135	0,88	C ₈ H ₁₀ O
22	n-Dodekanol	9,970	0,89	C ₁₂ H ₂₆ O
23	n-Dodekan	10,116	1,31	C ₁₂ H ₂₆
24	4-Etil-2-metoksi fenol	11,620	0,65	C ₉ H ₁₂ O ₂
25	1-Trideken	11,734	0,48	C ₁₃ H ₂₆
26	n-Tridekan	11,869	3,83	C ₁₃ H ₂₈
27	1-Tetradekanol	13,409	0,50	C ₁₄ H ₃₀ O
28	n-Tetradekan	13,532	4,91	C ₁₄ H ₃₀
29	1-Heptadeken	14,993	1,10	C ₁₇ H ₃₄
30	n-Pentadekan	15,106	1,99	C ₁₅ H ₃₂
31	1-Nonadeken	16,493	0,49	C ₁₈ H ₃₆

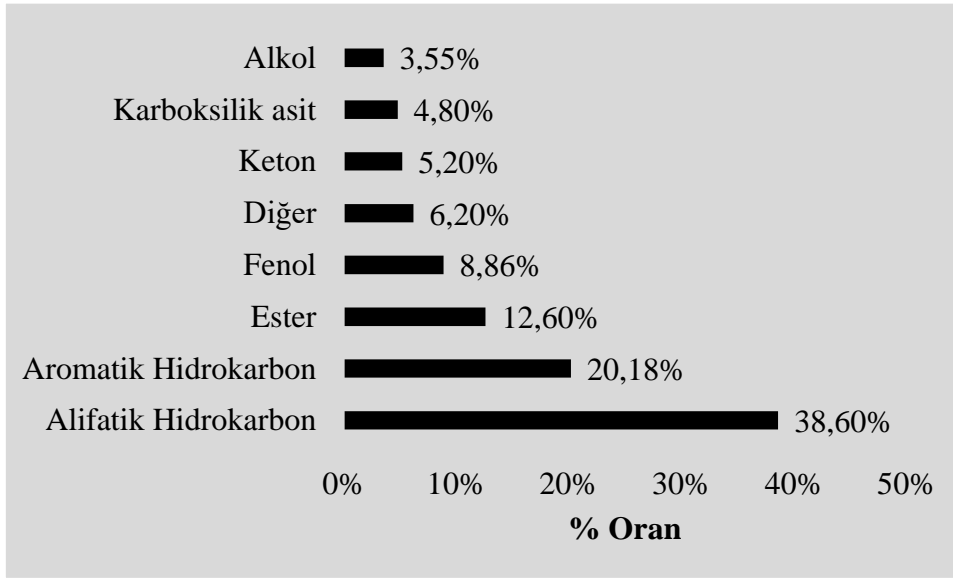
Çizelge 4.3 (Devam) Çekirdek kabağında elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucu elde edilen bileşenler.

No	Bileşik	RT	Alan	Kapalı Formül
32	n-Oktadekan	16,597	1,16	C ₁₈ H ₃₈
33	n-Hekzil salisilat	17,817	7,64	C ₁₃ H ₁₈ O ₃
34	1-Nonadekan	17,918	1,86	C ₁₉ H ₃₈
35	n-Heneikosan	18,014	1,38	C ₂₁ H ₄₄
36	n-Oktadekan	19,362	0,80	C ₁₈ H ₃₈
37	Hekzadekan nitril	20,708	0,80	C ₁₆ H ₃₁ N
38	Hekzadekanoik asit metil ester	21,001	0,77	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
39	8-Oksasikloheptadeken-2-on	21,115	0,37	C ₁₆ H ₂₈ O ₂
40	n-Hekzadekanoik asit	21,461	3,14	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
41	n-Eikosan	21,866	0,81	C ₂₀ H ₄₂
42	2-Metil tetrakosan	23,036	0,63	C ₂₅ H ₅₂
43	9-Oktadekanoik asit metil ester	23,090	0,60	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
44	Oktadekannitril	23,167	0,73	C ₁₈ H ₃₅ N
45	9-Hekzadekenal	23,560	3,97	C ₁₆ H ₃₀ O
46	Stearik asit	23,839	1,12	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
47	n-Tetrakosanol	24,109	0,61	C ₂₄ H ₅₀ O
48	n-Tetrakosan	24,162	1,64	C ₂₄ H ₅₀
49	2,6,10,14-Tetrametil hekzadekan	25,239	0,32	C ₂₀ H ₄₂
50	n-Dokosan	28,223	0,76	C ₂₂ H ₄₆
51	n-Hekzatrikontan	29,140	1,53	C ₃₆ H ₇₄
52	Bis(2-etilhekzil) izoftalat	29,635	1,53	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
53	n-Dotrikontan	30,042	4,15	C ₃₂ H ₆₆
54	n-Nonakosan	31,733	1,25	C ₂₉ H ₆₀
55	n-Pentatriakontan	33,403	1,11	C ₃₅ H ₇₂

Çizelge 4.3'ye bakıldığında biyoyağın çok farklı fonksiyonel gruplar taşıyan organik bileşenlerden oluşan kompleks bir karışım olduğu görülmektedir. Çizelge 4.3'de görülen bu 55 bileşen içerisinde oksijenli olan bileşenlerin oranlarının oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Biyoyağın içeriğinde en fazla olan maddenin %9,65 ile 1,2-dimetil benzen olduğu bulunmuştur bunu %7,64 ile n-hekzil salisilat takip etmektedir. Çekirdek kabağında elde edilen biyoyağda bileşim oranı yüksek olan diğer

bileşenler ise %4,91 n-tetradekan, %4,15 n-dotrikontan, %3,97 9-hekzadekenal, %3,83 n-tridekan, %3,14 n-hekzadekanoik asit gelmektedir.

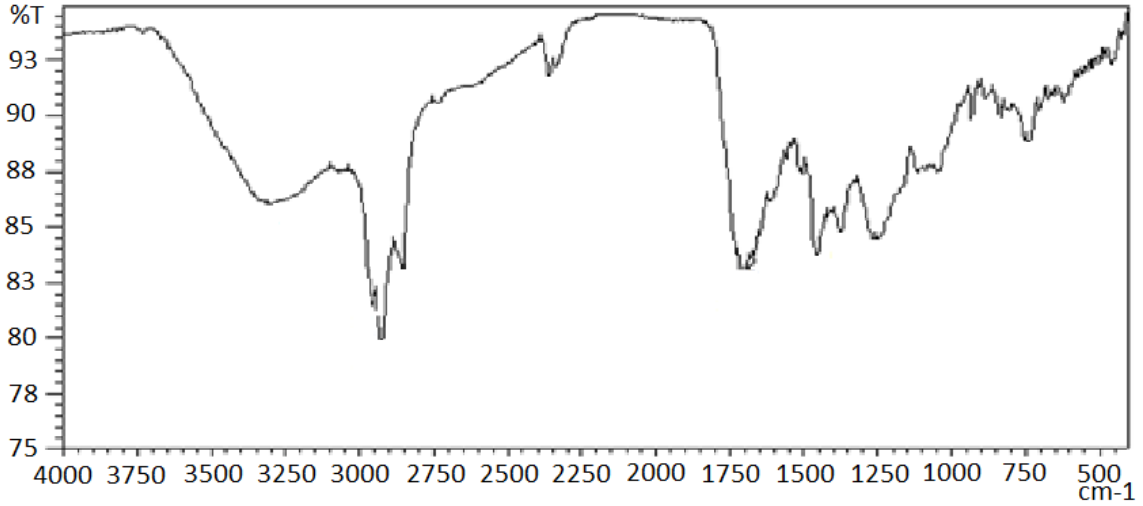
Şekil 4.7’de GC-MS analizinde bileşiklerin dağılımı gösterilmiştir. Sıvı üründe en fazla bulunan bileşik türünün alifatik hidrokarbonlar (%38,60) olduğu ve alifatik hidrokarbonları aromatik hidrokarbonlar (%20,18) ve esterlerin (%12,60) takip ettiği görülmektedir.



Şekil 4.7 Sıvı ürünün (biyoyağ) GC-MS analizi sonucu bileşik dağılımı.

4.3.2 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektroskopisi Sonuçları

10 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C sıcaklıkta piroliz işlemi ile elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu Şekil 4.8’de verilmiştir. Spektrumda 3700-3050 cm^{-1} ’deki geniş bant O-H gerilme titreşimine aittir. Bu bölgede geniş bant görülmesi biyoyağın yapısında alkol, fenol ve karboksilik asit gibi oksijen taşıyan fonksiyonel grupların olabileceğini göstermektedir. 3040, 2959 ve 2855 cm^{-1} ’de alifatik, olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1713-1670 cm^{-1} ’de C=O gruplarına ait pikler görülmektedir. Bu bölgede pik olması yapıda aldehit, keton, karboksilik asit, ester gibi grupların olduğunu göstermektedir. 1650 cm^{-1} ’de görülen pik C=C gerilme titreşim pikidir. Alken ve aromatik grupların varlığını gösterir. 1454 ve 1377 cm^{-1} ’de görülen pikler -CH₂- eğilme ve -CH₃ eğilme titreşim pikleridir.



Şekil 4.8 Çekirdek kabağında elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu.

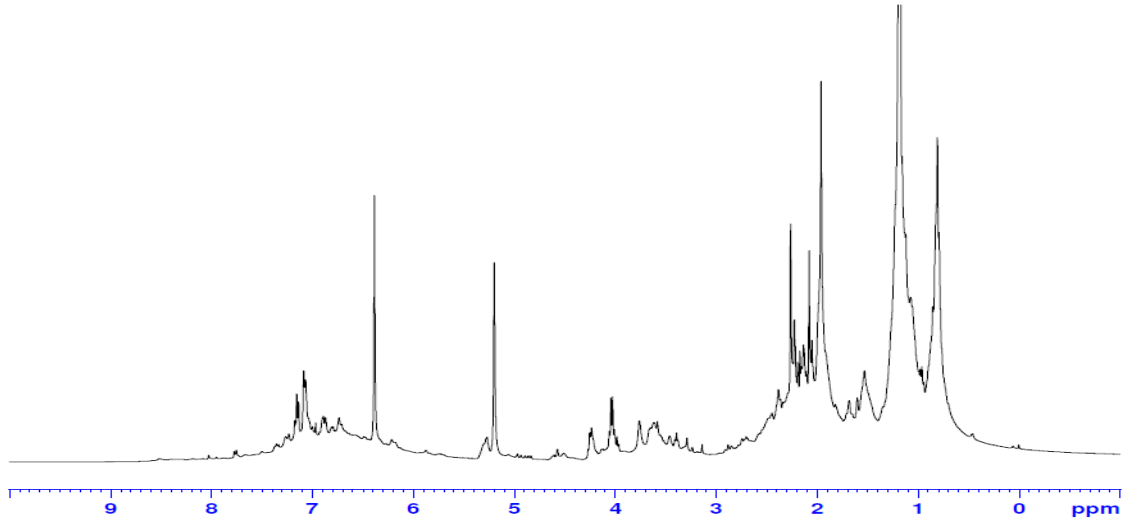
4.3.3 Biyoyağın Kalorifik Değer Analizi

Biyoyağ veriminin en yüksek olduğu numuneye kalorifik değer analizi yapılmıştır. Alt ısı değeri 30,22 MJ/kg olduğu bulunmuştur. Fuel oilin ısı değeri 40,19 MJ/kg'dır. Bu değer ile kıyaslandığında çekirdek kabağının pirolizi ile elde edilen biyoyağın ısı değerinin fuel oilin ısı değerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Hopa ve arkadaşlarının haşhaş kapsülü küspesinin pirolizi ile elde edilen biyoyağın kalorifik değerine çok yakın olduğu tespit edilmiştir (Hopa *et al.* 2016). Bulunan kalorifik değer göz önüne alındığında çekirdek kabağında elde edilen biyoyağın belirli oranlarda yakıtlarla karıştırılarak ya da alternatif yakıt kaynağı olarak kullanılabilir olduğu görülmektedir.

Çekirdek kabağında elde edilen biyoyağın fenol içeriği düşüktür. Genel olarak fenol içeriği düşükçe kalorifik değerleri artmaktadır (Uzun *et al.* 2006).

4.3.4 ¹H-NMR Analizi

Şekil 4.9'da optimum koşullarda elde edilen (550 °C piroliz sıcaklığı ve 10 °C/dk ısıtma hızında) biyoyağın ¹H-NMR spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.9 ¹H-NMR analiz spektrumu.

Çizelge 4.4’de optimum koşullarda (550 °C piroliz sıcaklığında ve 10 °C/dk ısıtma hızında) elde edilen biyoyağın ¹H-NMR spekturumunun yorumlanması sonucu elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.4 10 °C/dk ısıtma hızı ve 550 °C sıcaklıkta piroliz işleminde elde edilen biyoyağ ¹H-NMR analiz sonuçları.

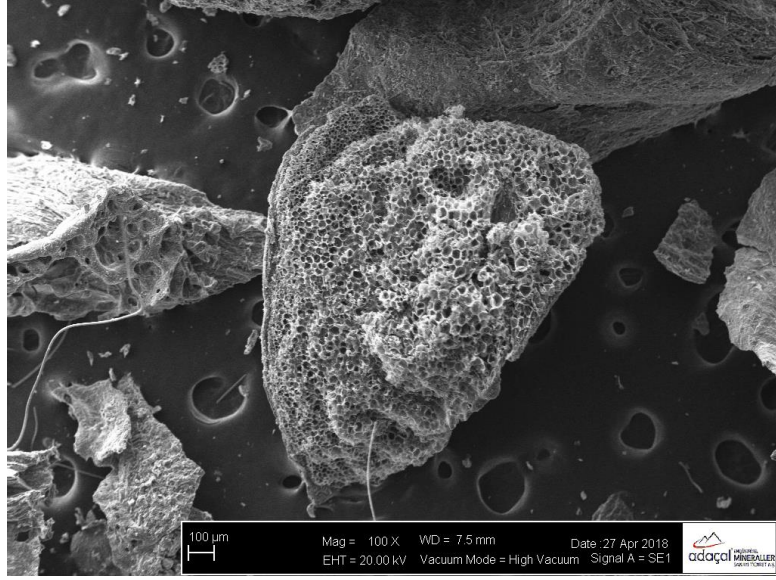
Bileşenler	%
Alifatik	70
Olefinik	6
Alkoksi	5
Aromatik	19

Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi ¹H-NMR sonuçlarının GC-MS sonuçları ile uyumlu olduğu görülmektedir. Biyoyağ bileşiminde alifatik bileşenlerin diğerlerine göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Alifatik bileşenleri aromatik, olefinik ve alkoksi bileşenleri takip etmektedir. ¹H-NMR spekturumunda elde edilen sonuçlar Kumar et al. (2017), Uzun et al. (2006) tarafından yapılan çalışmalarda elde sonuçlarla uyumludur.

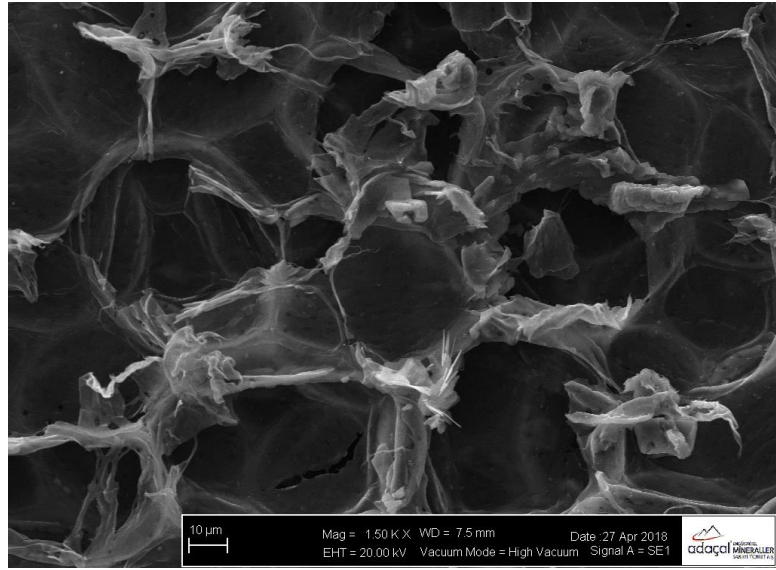
4.4 Katı Ürünün (Char) SEM Görüntüsü

Katı ürünün yüzey yapısını, şeklini, gözenekliliğini karakterize etmek için 10 °C/dk ısıtma hızında ve 550 °C piroliz sıcaklığında elde edilen katı ürünün farklı

kisimlarından SEM görüntüleri alınmıştır. Katı ürünün SEM görüntüleri Resim 4.2 ve Resim 4.3'de verilmiştir.



Resim 4.3 Katı ürünün SEM görüntüsü (100X).



Resim 4.4 Katı ürünün SEM görüntüsü (1500X).

Piroliz işlemi esnasında çeşitli uçucu bileşikler aşamalı olarak hammadde içerisinde sıcaklık artışı ile uzaklaşmaktadır. Piroliz sıcaklığı hammaddenin parçacık boyutu ve şekline göre değişiklik gösterebilir. Piroliz sıcaklığının artışı ile katı üründe

oluşan boşlukların boyutlarında ve boşluk oranlarında artış gerçekleşirken hücre duvarlarında incelmeler meydana gelmektedir (Onay 2007).

Elde edilen optimum koşullardaki katı ürünün yüzey ve yan kesit SEM görüntüsüne bakıldığında hammaddeye kıyasla daha fazla gözeneğe sahip olduğu görülmektedir.

Resim 4.2'ye bakıldığında charın yüzeyinin görüntüsünün bal peteğine benzediği tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar;

- Çekirdek kabağına uygulanan ön analizde %7,55 nem, %12,49 kül ve %69,07 uçucu madde miktarı tespit edilmiştir.
- Çekirdek kabağına uygulanan bileşen analizinde %8,52 ekstraktif madde, %43,64 hemiselüloz, %21,05 lignin, %4,3 selüloz ve %7,81 yağ miktarı tespit edilmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 10 °C/dk ısıtma hızında 350, 400, 450, 500, 550 °C; 25 °C/dk ısıtma hızında ise 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 °C piroliz sıcaklıkları denenmiştir. Bu denemeler sonucunda piroliz sıcaklığının artışının biyoyağ verimini artırdığı, katı ürün verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir.
- Piroliz işleminde ısıtma hızının ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 10 °C/dk ve 25 °C/dk ısıtma hızlarında yapılan deneylerde ısıtma hızının artışının biyoyağ verimini azalttığı gözlemlenmiştir.
- Optimum koşullarda elde edilen biyoyağın GC-MS analizi sonucunda biyoyağ yapısında en fazla alifatik hidrokarbonlar, ikinci sırada aromatik hidrokarbonlar ve üçüncü sırada ise esterlerin bulunduğu tespit edilmiştir.
- FT-IR spektrumundan elde edilen verilere göre biyoyağın yapısında alkol, fenol, karboksilik asit, aldehit, keton ve ester bileşiklerine ait fonksiyonel grupların olduğu tespit edilmiştir.
- Çekirdek kabağından optimum piroliz koşullarında (550 °C - 10 °C/dk) elde edilen biyoyağın kalorifik değeri 30,22 MJ/kg olarak tespit edilmiş ve fuel oil'e yakın değer elde edilmiştir.
- Optimum koşullarda (550 °C piroliz sıcaklığı ve 10 °C/dk ısıtma hızında) elde edilen biyoyağın ¹H-NMR analizi sonucu biyoyağın yüksek oranda alifatik bileşenlerden oluştuğu ve bunu sırası ile aromatik, olefinik, alkoksi grupları taşıyan bileşenler takip etmektedir.
- Çekirdek kabağından optimum koşullarda (550 °C piroliz sıcaklığı ve 10 °C/dk ısıtma hızında) elde edilen charın 100 ve 1500 kez büyütülmesi ile elde edilen

SEM görüntülerinde ham ürüne göre, daha gözenekli yapıların bulunduğu ve bu nedenle çarın ilerleyen çalışmalarda adsorban olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Sonuçlar göz önüne alındığında çekirdek kabağında elde edilen biyoyağın fuel oil ile karıştırılarak yakıt katkı maddesi olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Ayrıca bu biyoyağdan farklı kimyasalların üretiminde yararlanılabileceği öngörülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abak, K., Sarı, N. ve Çetiner, B. (1997). Changes of protein, fat content and fatty acid composition in naked pumpkin seeds influenced by sowing time. *Acta Horticulturae*, **492**: 187-189.
- Acaroğlu, M. ve Ültanır, M.O. (2000). Türkiye’de Biyokütle (Biomass) Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi için Öneriler. Türkiye 8. Enerji Kongresi, WECTNC, ODTU, Ankara.
- Acaroğlu, M. (2003). Alternatif enerji kaynakları. *Biyokütle Enerjisi*, 74-107.
- Açıkgöz, C., Onay, O. and Koçkar, O.M. (2004). Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **71**: 417–429.
- Adam, J. (2005). Catalytic Conversion of Biomass to Produce Higher Quality Liquid Bio-Fuels. PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Engineering Science and Technology, Norway.
- Adıyaman, Ç. (2012). Türkiye’nin Yenilenebilir Enerji Politikaları. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Niğde.
- Agrawalla, A., Kumar, S. and Singh, R.K. (2011). Pyrolysis of groundnut de-oiled cake and characterization of the liquid product. *Bioresource Technology*, **102**: 10711–10716.
- Alkaşı, D. (2013). Mısır Koçanının Piroliz Davranışının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2006). Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **18 (4)**: 535-542.
- Antal, M.J. (1983). Biomass pyrolysis: A review of the literature part 1-carbohydrate pyrolysis. In: Boer, K.W., Duffie, J.A. (Eds.), *Advances in Solar Energy*, Springer, New York, 61-109.
- Ateş, F. (2001). Euphorbia Rigida’nın Sabit Yatak Reaktörde Katalitik Pirolizi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Avcı, Ö. (2009). Türkiye-Avrupa Birliği Enerji Üretim ve Tüketiminin Karşılaştırmalı olarak Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

- Bahadır, A. (2013). Hızlı Piroлиз Yöntemi ile Akçaağaç (Acer Platanoides) Meyvesinden Sıvı Ürün Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Basu, P. (2010). Biomass Gasification and Pyrolysis, Elsevier, 1. edition, Halifax, Canada.
- Becidan, M., Skreiberg, Q. and Hustad, J.E. (2007). Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **78**: 207-213.
- Beis, S.H., Onay, Ö. and Koçkar, Ö.M. (2002). Fixed-bed pyrolysis safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy*, **26**: 21-32.
- Benedict, M., Pigford, T.H. and Levi H.W. (1981). Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, 2. edition, USA.
- Bilgen, S., Keleş, S., Kaygusuz, A., Sarı, A. and Kaygusuz, K. (2008). Global warming and renewable energy sources for sustainable development: A case study in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**: 372-396.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar J. and Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of agricultural biomass residues: comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresourcetechnology*, **237**: 57-63.
- Boumanchar, I., Chhiti, Y., M'hamdi Alaoui, F.E., Ouinani, A.E., Sahibed-Dine, A., Bentiss, F., Jama, C. and Bensitel, M. (2017). Effect of materials mixture on the higher heating value: case of biomass, biochar and municipal solid waste. *Waste Management*, **61**: 78–86.
- Bridgwater, A.V. (1990). Biomass Pyrolysis Technology, Biomass For Energy and Industry (G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos editors). 5th E.C. Conference, Elsevier Applied. Sci., London and New York, 2: 489-496.
- Bridgwater, A.V. and Peacocke, G.V.C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Sustainable Energy Reviews*, **4(1)**: 1-73.
- Bridgwater, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, **91 (2-3)**: 87-102.
- Bridgwater, A.V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, **8 (2)**: 21-49.

- Bridgwater, T. (2006). Review biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**: 1755-1768.
- Budak N., Bayındır H. ve Yücel L.H. (2009), Dizel motorlarda biyodizel kullanımının performans ve egzoz emisyonları açısından değerlendirilmesi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 123-130.
- Budak, M.S. (2017). Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Chen, D., Zhou, J. and Zhang, Q. (2014). Effects of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo. *Bioresource Technology*, **169**: 313–319.
- Czernik, S. and Bridgwater, A.V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, **18**: 590-598.
- Demirbaş, A. (2004). Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**: 803-815.
- Demirbaş, A. Pehlivan, E. and Altun, T. (2006). Potential evolution of turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**: 613-620.
- Düzeltir, B. (2004). Çekirdek Kabağı (*Cucurbita pepo* L.) Hatlarında Morfolojik Özelliklere Göre Tanımlama ve Seleksiyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Düzeltir, B. ve Yanmaz, R. (2004). Kabak çekirdeğinin besin değeri ve sanayide kullanım olanakları, *Popüler Bilim Dergisi*, **16**: 19-24.
- Ertaş, M. (2010). Bazı Artık Biyokütlelerin Yavaş Piroliz ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- Gerçel, H.F. (2002). Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse, *Bioresource Technology*. **85**: 113-117.
- Gerçel, H.F. ve Pütün, E. (2002). Fast pyrolysis of sunflower-pressed bagasse: Effect of sweeping gas flow rate, *Energy Sources*, **24**: 451-460.
- Gezer, E.H. (2013). Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Türkiye. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

- Gökçöl, C., Dursun, B., Alboyacı, B. and Sunan E. (2009). Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey. *Energy Policy*, **37**: 424-431.
- Harkes, J.H. and Backhurst, J.R. (1981). Fuel and Energy, Academic Press, London.
- Haykırı-Açma, H., Yaman, S. and Küçükbayrak, S. (2006). Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. *Renewable Energy*, **31**: 803-810.
- Hopa, D.Y., Yılmaz, N., Alagöz O., Dilek, M., Helvacı, A. and Durupınar, Ü. (2016). Pyrolysis of poppy capsule pulp for bio-oil production. *Waste Management and Research*, **34**: 1316-1321.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E.V., Papazisi, K.M., Lappas, A.A. and Attanassiou, C. (2009). Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**: 750-762.
- Kang, B.S., Lee, K.H., Park, H.J., Park, Y.K. and Kim, J.S. (2006). Fast pyrolysis of radiata pine in a bench scale plant with a fluidized bed: Influence of a charseparation system and reaction conditions on the production of bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **76**: 32-37.
- Karalı, Ş. (2017). Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye ve Dünya Ekonomisine Katkısı, Yüksek Lisans Tezi, Bahçeşehir Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Karaosmanoğlu, F. ve Tetik, E. (1999). Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk. *Energy Sources*, **21**: 503-510.
- Keleş, S. (2009). Hızlı Piroлиз Yöntemi ile Fındık Kupulasının Katalitik Piroлиз ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Klass, D.L. (1998). Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA.
- Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. and Pütün, E. (2000). Fix-bed pyrolysis of hazelnut shell: a study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil. *Energy Sources*, **22**: 913-924.
- Kumar, P., Rao, P.V.C., Choudary, N.V. and Sriganesh, G. (2017). Saw dust pyrolysis: effect of temperature and catalysis. *Fuel*, **199**: 339-345.

- Kural, O. (1991). Linyit ve Kullanım Alanları, Kömür Kitabı, 12. Bölüm (Ed. Cihan Kural 294-332).
- Lim, J.S. (2012). A review on utilization of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**: 3084-3094.
- Loy, J.B. (1990). Hull-less seeded pumpkins: a new edible snack seed crop, in: Janick and J.E. Simon (eds.), *Advances in new crops*. Timber Press, Portland, 403-407.
- Martinez, A.T., Camerero, S., Gutierrez, A., Bocchini, P. and Galletti, G.C. (2001). Studies on wheat lignin degradation by pleurotus species using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **59**: 401-411.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, **83**: 37-46.
- Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, **20**: 848-889.
- Onay, O. ve Koçkar O.M. (2003). Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. *Renewable Energy*, **28**: 2417-2433.
- Onay, Ö. (2007). Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, **88**: 523-531.
- Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E. (2006). Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yields and compositions, *International Journal of Energy Research*. **30**: 501-510.
- Özçifçi, A. ve Özbay, G. (2013). Mobilya endüstrisi atıklarından katalitik piroliz yöntemi ile biyoyakıt üretimi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **28**: 473-479.
- Paris, H.S., (2001). History of the cultivar-groups of Cucurbita pepo. In: Janick J., (Eds.), John Wiley and Sons Inc., New York 71-170.
- Prasad, S.K. and Mohanty, K. (2014). Comparison of yield and fuel properties of thermal and catalytic mahua seed pyrolytic oil. *Fuel*, **117**: 372-380.
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E. (1983). *Synthetic Fuels*. McGraw Hill, New York 381-400.

- Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F. and Pütün, E. (2001). Production of biocrudes from biomass in a fix-bed tubular reaktor: product yields and compositions. *Fuel*, 1371-1378.
- Pütün, A.E., Apaydın, E. and Pütün, E. (2004). Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, **29**: 2171-2180.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. and Pütün, E. (2005). Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Prosessing Technology*, **86**: 1207-1219.
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Pütün, A.E., 2006. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effect of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate. *Bioresource Technology*, **97**: 701-710.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S. and Sommariva, S. (2008). Chemical kinetics of biomass pyrolysis, *Energy & Fuels*, **22**: 4292-4300.
- Sadaka, S. (2008). Pyrolysis, Associate Scientist, Center of Sustainable Enviroment Technologies, Departman of Agricultural and biosystems Engineering, Iowa State Universty, Nevada.
- Saraçoğlu, N. (2007). The Importance of Bioenergy and Energy Forestry for Turkey. TUBITAK– JRC Zero Emissions Workshop, Gebze, Türkiye.
- Schniewind, A.P. (1989). Concise Encyclopedia of Wood & Wood-Based Materials. Pergamon, 1. Edition, USA.
- Soltes, E.J. and Elder, T.J. (1981). Pyrolysis, Organic Chemicals from Biomass (I.S. Goldstein editor). CRC Pres. Inc., Florida, 63-101.
- Şensöz, S. (2003). Slow Pyrolysis of Wood Barks from *Pinus brutia* Ten. and Product Compositions, *Bioresource Technology*, **89**: 307-311.
- Şensöz, S. ve Angın, D.(2008). Pyrolysis of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) seed pres cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the products yields, *Bioresource Technology*, **99**: 5492-5497.
- Tiftik, B.E. (2006). Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tophanecioğlu, Ö.S. (2009). Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M. (2007). Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, **98**: 22-28.
- TUİK (2018). Türkiye İstatistik Kurumu.
- Ulusal, A. (2016) Biyokütleden Piroliz Yöntemi ile Üretilen Biyocharın Çevresel Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. and Pütün, E. (2006). Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, *Bioresource Technology*, **97**: 569-576.
- Vigouroux, R.Z. (2001). Pyrolysis of Biomass. Royal Institute of Technology, Chemical Technology, Stockholm, Sweden, 113.
- Williams, P.T. and Chishti, H.M. (2000). Two stage of oil shale using a zeolite catalyst, *Journal of Analytical and Applied Science*, **55**: 217-234.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks. *Energy Conversion & Management*, **45**: 651-671
- Younis, Y.M.H., Ghirmay, S. and Al-Shihry, S.S. (2000). African *Cucurbita pepo* L.: Properties of seed and variability in fatty acid composition of seed oil. *Phytochemistry*, **54 (5)**: 71-75
- Yücel, F.B. (1994). Enerji Ekonomisi, 1. Basım, Febel Ltd. Şti., Ankara.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. and Xiao, G. (2008). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet BÜYÜK
Doğum Yeri ve Tarihi : Kadınhanı-10.05.1989
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) :0506 718 16 94/ametbuyuk@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Sarayönü Anadolu Lisesi, (2003-2007)
Ön Lisans : Selçuk Üniversitesi, Şeker Teknolojisi, (2008-2010)
Lisans : Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, (2011- 2014)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2015-2018)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Konya Laboratuvar ve Depoculuk (Stajer)	06.2008-07.2008
Konya Laboratuvar ve Depoculuk (Büro Memuru)	06.2008-09.2008
Konya Laboratuvar ve Depoculuk(Stajer)	06.2009-07.2009
Konya Laboratuvar ve Depoculuk (Büro Memuru)	06.2009-10.2009
Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş (Stajer)	08.2013-09.2013
Adaçal Endüstriyel Mineraller A.Ş. (Üretim Mühendisi)	06.2014-Devam ediyor

Diğer konular :

Partikül Boyutu Analiz Metotları ve Teknolojileri Eğitimi (2017)
XRD Rietveld Analiz Metodunun Kullanılması ve Uygulama Teknikleri Eğitimi (2017)
Sera Gazı Emisyonu İzleme Planı ve Emisyon Raporlama Eğitimi (2017)
İlk Yardımcı Sertifikası (2017)
Boya Reolojisi Semineri (2016)
İngilizce (Orta ve İleri Seviye) (2015)
Bilgisayar Kullanımı Sertifikası (2011)
İngilizce (Temel Seviye) Sertifikası (2011)
Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi Temel Eğitimi (2009)