

**PIRINÇ KABUĞU VE HAŞHAŞ KÜSPESİNİN KO-PIROLİZİNDE
DEĞİŞKEN PARAMETRELERİN BİYUYAĞ VERİMİ
VE FENOL İÇERİĞİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Demrenur ÖZÇATAL

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2021

Bu tez çalışması 20.FEN.BİL.46 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PİRİNÇ KABUĞU VE HAŞHAŞ KÜSPESİNİN KO-PIROLİZİNDE
DEĞİŞKEN PARAMETRELERİN BİYOYAĞ VERİMİ
VE FENOL İÇERİĞİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Demrenur ÖZÇATAL

Danışman

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2021

TEZ ONAY SAYFASI

Demrenur ÖZÇATAL tarafından hazırlanan “Pirinç kabuğu ve haşhaş küspesinin koprorolizinde değişken parametrelerin biyoyag verimi ve fenol içeriğine etkisinin incelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 12 / 07 / 2021 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 : Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi İmza

Üye : Prof. Dr. Meltem DİLEK

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

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.

12 / 07 / 2021



Demrenur ÖZCATAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİNÇ KABUĞU VE HAŞHAŞ KÜSPESİNİN KO-PIROLİZİNDE DEĞİŞKEN PARAMETRELERİN BİYOYAĞ VERİMİ VE FENOL İÇERİĞİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Demrenur ÖZÇATAL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem DİLEK

Bu çalışmada, potansiyel bir enerji kaynağı ve değerli bir yan ürün olan pirinç kabuğu küspesi ve Afyon Alkaloid Fabrikası'nın ana atık ürünü olan haşhaş küspesinin ko-pirolizi farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Biyoyağın özelliklerini iyileştirmek amacıyla katalizör kullanımı ve piroliz öncesi ısıl işlem yöntemleri uygulanmıştır. Farklı reaksiyon parametrelerinin biyoyağ verimi ve biyoyağın içerisindeki bileşenlere etkisi incelenmiştir. Elde edilen biyoyağların organik bileşen içerikleri Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), biyoyağlar içerisindeki fonksiyonel gruplar Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ve biyoyağın bileşimi Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) Spektroskopisi analizleriyle tespit edilmiştir. GC-MS analizleri sonucunda elde edilen tüm biyoyağlarda en çok bulunan kimyasal bileşiklerin fenoller, asitler ve ketonlar olduğu tespit edilmiştir. En yüksek biyoyağ verimi %75 pirinç kabuğu küspesi ve %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağının ağırlıkça %3'ü kadar H-β zeoliti kullanılarak, 550°C'de ko-pirolizi sonucunda elde edilmiştir. En yüksek fenol içeriği ise %75 pirinç kabuğu küspesi ve %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağının 250°C'de ön ısıl işlem gerçekleştirildikten sonra 550°C'de ko-pirolizi ile elde edilmiştir. Katalizör kullanımı ve ön ısıl işlemin biyoyağın kararlılığını arttırdığı ve asiditesini düşürdüğü tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda, katalizör kullanımı ve piroliz öncesi ısıl işlem uygulamalarının biyoyağın özelliklerinin iyileştirmesinde potansiyel yöntemler olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, elde edilen biyoyağ, MgO-C refrakter tuğla üretiminde fenol formaldehit reçinesi yerine bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Refrakter

malzemelere fiziksel, mekanik ve ısı şok testleri uygulanmış, testler sonucunda malzemenin ısı şok direncinin arttığı görülmüştür.

2021, xii + 89 sayfa

Anahtar Kelimeler: Atık Değerlendirme, Ko-Piroliz, Biyoyağ, Ön Isıl İşlem, Katalizör,
Isıl Şok Direnci

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF VARIABLE PARAMETERS ON BIO-OIL YIELD AND PHENOL CONTENT IN CO-PYROLYSIS OF RICE HUSK AND POPPY CAPSULE PULP

Demrenur ÖZÇATAL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

In this study, co-pyrolysis of rice husk, a potential energy source and valuable by-product, and poppy capsule pulp, the main waste product of the Afyon Alkaloid Factory, were carried out under different reaction conditions. In order to improve the properties of bio-oil, catalyst use and torrefaction methods were applied. The effects of different reaction parameters on bio-oil yield and components in bio-oil were investigated. The organic components in bio-oils were determined by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), the functional groups in bio-oils were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and the composition of the bio oils were determined by Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$) Spectroscopy analysis. According to GC-MS analysis the most common chemical compounds in all bio-oils were phenols, acids and ketones. The highest bio-oil yield was obtained with the co-pyrolysis of biomass source containing 75% rice husk and 25% poppy capsule pulp and 3% by weight H- β zeolite at 550°C. The highest phenol content was obtained by co-pyrolysis at 550°C after torrefaction at 250°C of the biomass source containing 75% rice husk and 25% poppy capsule pulp. It has been determined that the use of catalyst and torrefaction increase the stability of the bio-oil and reduce its acidity. As a result of the study, it has been shown that the use of catalyst and torrefaction applications are potential methods for improving the properties of bio-oil. Moreover, the obtained bio-oil was used as a binder in the production of MgO-C refractory bricks instead of phenol formaldehyde resin. Physical, mechanical and thermal shock tests were applied to refractory materials and it was observed that the thermal shock resistance of the material increased.

2021, xii + 89 pages

Keywords: Waste Utilization, Co-Pyrolysis, Bio-Oil, Torrefaction, Catalyst, Thermal Shock Resistance

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında anlayış ve desteğini üzerimden eksik etmeyen tez danışmanım sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK'e,

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bazı analizlerin gerçekleştirilmesinde bana destek olan Dr. Öğr. Üyesi Tuba BAHTLI'ya, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Bu tez çalışmasının gerçekleşebilmesine 20.FEN.BİL.46 nolu proje desteğiyle olanak sağlayan Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Doğduğum günden beri her zaman yolumu aydınlatan, beni sınırsız sevgi, şefkat ve destekleriyle saran, bugünlere gelmemdeki en büyük sebeplerim annem Dilek ÖZDEMİR ve babam Lütfi ÖZDEMİR'e,

Sevgi, destek ve ilgisini her zaman hissettiğim kardeşim Emre Can ÖZDEMİR'e,

Tanıştığım ik günden beri her zaman yanımda olan, tez çalışmam boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, vermiş olduğu destek ve güvenle beni cesaretlendiren, en yakın arkadaşım, sevgili eşim ve meslektaşım sayın Dr. Melih ÖZÇATAL'a,

Sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Demrenur ÖZÇATAL
AFYONKARAHİSAR 2021

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	6
2.1 Biyokütle	6
2.1.1 Biyokütle Kaynakları	7
2.1.2 Temiz Enerji Üretimi İçin Biyokütle Dönüşüm Yolları.....	8
2.1.2.1 Biyorafineri	8
2.1.2.2 Termokimyasal Dönüşüm Yolları.....	9
2.2 Piroлиз	12
2.2.1 Yavaş Piroлиз	13
2.2.2 Hızlı Piroлиз	13
2.2.3 Flaş Piroлиз.....	14
2.2.4 Piroлиз Ürünleri ve Uygulama Alanları	14
2.2.4.1 Biyoçar	14
2.2.4.2 Biyoyağ	15
2.2.4.3 Piroлитik Gaz	17
2.2.5 Piroлиз İşlemini Etkileyen Parametreler	18
2.2.5.1 Biyokütle Türü	18
2.2.5.2 Sıcaklık.....	18
2.2.5.3 Isıtma Hızı.....	19
2.2.5.4 Parçacık Boyutu	19
2.2.5.5 Reaksiyon Atmosferi.....	20
2.2.5.6 Buhar Alıkonma Süresi ve Basınç	20
2.2.5.7 Reaktör Tipi	21

2.2.6 Biyoyağ İyileştirme Yöntemleri	23
2.2.6.1 Katalizör Kullanımı	23
2.2.6.2 Ön Isıl İşlem (Torrefaction)	25
2.2.6.3 Ko-piroliz	25
2.3 Refrakterler	26
2.3.1 Kimyasal Bileşim	26
2.3.2 Refrakter Şekli	26
2.3.3 Refrakterlerde Kullanılan Bağlayıcılar	27
2.3.3.1 Bağlayıcı Olarak Kullanılan Fenolik Reçinenin Özellikleri	27
2.3.3.2 Bağlayıcı Olarak Fenolik Reçine Kullanımının Çevreye Etkisi	27
2.3.4 MgO-Karbon Refrakterleri	28
2.4 Litreatür Taraması	28
3. MATERYAL VE METOD	34
3.1 Deney Sistemi	34
3.2 Deneysel Yöntem	36
3.2.1 Piroliz Öncesi Isıl İşlem Deneyi	38
3.2.2 Katalizörün Etkisinin İncelenmesi	39
3.2.2.1 Katalizörün Hidrojen Formuna Dönüştürülmesi	39
3.2.2.2 Katalizör Miktarının Termogravimetrik Analiz ile Belirlenmesi	40
3.2.2.3 Hızlı Piroliz Cihazında Katalizör ile Piroliz İşlemi	41
3.2.3 Farklı Sıcaklıklarda Ko-piroliz	41
3.2.4 Hammadde İçeriğinin Etkisinin İncelenmesi	42
3.3 Biyoyağın Karakterizasyonu	42
3.3.1 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)	42
3.3.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)	43
3.3.3 Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H-NMR) Spektroskopisi	43
3.3.4 Viskozite Tayini	43
3.3.5 Termogravimetrik Analiz	44
3.4 Biyoyağın MgO-C Refrakter Tuğlalarda Bağlayıcı Madde Olarak Kullanılması	44
3.4.1 % Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü	45
3.4.2 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi	46

3.4.2.1 Soğuk Basma Mukavemet Testi.....	46
3.4.2.2 3 Nokta Eğme Testi.....	46
3.4.3 Isıl Şok.....	47
4. BULGULAR	48
4.1 Katalizör İçeren Biyokütle Kaynağının Termogravimetrik Analizi.....	48
4.2 Ürün Verimi	49
4.3 Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağın Analizi	51
4.3.1 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)	51
4.3.2 FT-IR Analizi	60
4.3.3 ¹ H-NMR Analizi.....	64
4.3.4 Termogravimetrik Analiz	67
4.3.5 Viskozite Tayini	67
4.4 MgO-C Refrakterlere Uygulanan Fiziksel ve Mekanik Testlerin Sonuçları.....	68
4.4.1 MgO-C Refrakter Malzemelerin % Açık Gözenek ve Yoğunluk Tayini....	68
4.4.2 MgO-C Refrakterlere Uygulanan Mekanik Testler.....	69
4.4.2.1 Isıl Şok Öncesi ve Sonrası Soğuk Basma Mukavemeti	69
4.4.2.2 Isıl Şok Öncesi ve Sonrası 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	75
6. KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Santigrat derece (celcius)
cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
GPa	Gigapaskal
K	Kelvin
kg	Kilogram
KN	Kilonewton
L	Litre
MJ	Megajul
mL	Mililitre
mm	Milimetre
MPa	Megapaskal
MW	Megawatt
N	Newton
pH	Hidrojen kuvveti
s	Saniye

Kısaltmalar

Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Ar	Argon
C ₂ H ₄	Etilen
C ₂ H ₆	Etan
C ₃ H ₈	Propan
CH ₄	Metan
CO ₂	Karbondioksit
DKM	Diklorometan
EDX	Elektron saçınımlı X-ışını
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
H ₂	Hidrojen
KBr	Potasyum bromür
MgO	Magnezyum oksit
N ₂	Azot
NH ₃	Amonyak
NO _x	Nitrojen Oksitler
Örn	Örneğin
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SiO ₂	Silisyum dioksit
TGA	Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Karbon döngüsü modeli (Srirangan vd. 2012).....	6
Şekil 2.2 Biyoenerji üretimi ve ilgili ürünler için termokimyasal işlemler (Zhang vd. 2010).	11
Şekil 2.3 Piroliz sonucu elde edilen ürünler (McKendry 2002).....	12
Şekil 2.4 Hızlı piroliz yoluyla biyoyağ üretiminin şematik kuruluşu (Hu ve Gholizadeh 2020).	16
Şekil 2.5 Hızlı piroliz için kullanılan reaktörlerin şematik çizimleri (Garcia-Nunez vd. 2017).	23
Şekil 2.6 Yerinde ve dışında katalitik hızlı piroliz konfigürasyonu (Chen vd. 2019)....	24
Şekil 3.1 Deneylede kullanılan yavaş piroliz cihazı.	34
Şekil 3.2 Deneylede kullanılan hızlı piroliz cihazı.	35
Şekil 3.3 Piroliz reaktörünün şematik gösterimi (Kasim vd. 2018).	36
Şekil 3.4 Ko-piroliz sonucu elde edilen biyoyağ.	37
Şekil 3.5 Sırasıyla deneyde kullanılan biyokütle kaynakları; a) pirinç kabuğu küspesi, b) haşhaş küspesi ve c) ko-piroliz sonucu elde edilen çar görselleri.	37
Şekil 3.6 Isıl işlem ile NH ₃ giderilmesi ve zeolitin H ⁺ formuna dönüştürülmesi (Szostak 1989).	40
Şekil 3.7 Kalsinasyon için kullanılan yüksek sıcaklık fırını.	40
Şekil 4.1 Ağırlıkça %3 H-β zeoliti içeren biyokütle kaynağının (%75 pirinç küspesi, %25 haşhaş küspesi) TG ve DSC eğrileri.....	48
Şekil 4.2 Ağırlıkça %5 H-β zeoliti içeren biyokütle kaynağının (%75 pirinç küspesi, %25 haşhaş küspesi) TG ve DSC eğrileri.....	49
Şekil 4.3 GC-MS ile tespit edilen kimyasal bileşik grupları.....	52
Şekil 4.4 1 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 4.5 2 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4.6 3 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 4.7 4 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.	63
Şekil 4.8 5 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.	64
Şekil 4.9 1 numaralı biyoyağın ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 4.10 3 numaralı biyoyağın ¹ H-NMR spektrumu.	65

Şekil 4.11 4 numaralı biyoyağın ¹ H-NMR spektrumu.	66
Şekil 4.12 1, 3 ve 4 numaralı biyoyağların ¹ H-NMR sonuçları.	66
Şekil 4.13 Refrakter yapımında bağlayıcı olarak kullanılan 4 numaralı biyoyağın TG ve DSC eğrileri.	67
Şekil 4.14 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait % açık gözenek test sonuçları.	68
Şekil 4.15 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait yoğunluk test sonuçları.	69
Şekil 4.16 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin soğuk basma mukavemeti.	70
Şekil 4.17 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası soğuk basma mukavemeti.	70
Şekil 4.18 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin 3 nokta eğme testi sonuçları.	71
Şekil 4.19 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin tokluk değerleri.	71
Şekil 4.20 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası 3 nokta eğme testi sonuçları.	72
Şekil 4.21 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası tokluk değerleri.	72
Şekil 4.22 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin elastik modülü değerleri.	73
Şekil 4.23 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası elastik modülü değerleri.	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Odunun farklı piroliz türleri ile elde edilen ürün ağırlığı verimleri (Bridgwater 2012).....	14
Çizelge 2.2 Farklı piroliz işlemleri için reaksiyon parametreleri aralıkları (Balat vd. 2009).....	14
Çizelge 2.3 Piroliz reaktörlerin özellikleri (Kan vd 2016).....	22
Çizelge 2.4 Kürlenme sırasında oluşan ana uçucular (Pilato 2010).....	27
Çizelge 3.1 Piroliz sonucu elde edilen biyoyağların numaralandırılmaları ve piroliz koşulları.	38
Çizelge 3.2 GC-MS analizinde kullanılan çalışma koşulları.	42
Çizelge 3.3 Refrakter tuğla üretiminde kullanılan bağlayıcılar.	44
Çizelge 3.4 Refrakter kompozisyon reçetesi (%).	45
Çizelge 4.1 Farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen ko-piroliz işlemleri sonucu elde edilen ağırlıkça % ürün verimleri.....	50
Çizelge 4.2 1 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.	53
Çizelge 4.3 2 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.	54
Çizelge 4.4 3 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.	55
Çizelge 4.5 4 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.	57
Çizelge 4.6 5 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.	58
Çizelge 4.7 4 ve 5 numaralı biyoyağların bekleme sonrası kinematik viskoziteleri.	68

1. GİRİŞ

Dünyada nüfus ve sanayileşmenin artması sonucu enerjiye olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Enerji kaynaklarına sahip olma, enerji üretimi, enerji ihraç edebilme, enerjiyi doğru kullanabilme veya alternatif enerji kaynakları üretebilme yeteneği, bir ülkenin ekonomisi ve kalkınma potansiyeli ile doğrudan ilişkilidir. Son yıllarda biyokütleyi termokimyasal dönüşüm metodları ile faydalı ürünlere dönüştürmek ve enerji sağlamak oldukça sık başvurulan bir yöntemdir.

Fosil yakıt kullanımına ilişkin çevresel kaygıların giderilmesinde yenilenebilir enerjinin önemi giderek artmaktadır (Bridgwater ve Peacocke 2000). 2112 yılına kadar kömür rezervlerinin, 2042 yılına kadar ham petrolün tükeneceği ve 2040 yılına kadar dünya enerji talebinin %56 artacağı tahmin edilmektedir. Son otuz yılda yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar biyokütle enerjisi üzerinde yoğunlaşmış olup (%56) bunu güneş enerjisi (%26), rüzgâr enerjisi (%11), jeotermal enerji (%5) ve hidroelektrik (%2) takip etmektedir. Ulaşılabilirlik, ekonomiye ve çevreye sağladığı yararlar doğru alternatif enerji kaynağının seçilmesinde göz önünde bulundurulmuş en önemli 3 faktördür. Bu bakımdan biyokütle; katı, sıvı ve gaz olmak üzere yakıtın her formuna dönüştürülebilmesiyle büyük bir potansiyele sahiptir (Dewangan vd. 2016). Biyolojik, kimyasal ve termokimyasal olmak üzere biyokütlenin yakıtlara ve kimyasallara dönüştürülebilmesi 3 farklı yolla gerçekleştirilmektedir. Bunlar arasında, esas olarak selüloz, hemiselülozlar ve ligninden oluşan lignoselülozik biyokütlenin termokimyasal dönüşümü büyük ilgi çekmektedir. Bunun sebebi lignoselülozik biyokütlenin, biyolojik bozunmaya karşı koyması ve bol miktarda bulunan bir biyokütle türü olmasıdır. Lignoselülozik biyokütleden biyoyağ, biyokömür (çar) ve gaz gibi değerli ürünlerin eldesinde piroliz işlemi kullanılmaktadır (Guzelciftci vd. 2020). Piroliz, oksijensiz atmosferde 300 ila 700°C sıcaklık aralığında çalışan basit bir termokimyasal işlemdir. Pirolizin ana ürünleri biyoyağ, biyokömür ve gaz halindeki bileşenler olup oluşan ürünlerin özellikleri sıcaklığa, alıkonma süresine, hammaddenin türüne, basınca ve diğer reaksiyon koşullarına bağlıdır. Bu parametrelerde değişiklikler yapılarak ana ürün ihtiyaca göre çeşitlendirilebilir (Sekar vd. 2021).

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen yağ, fosil yakıtların yerine kullanım için büyük bir potansiyele sahiptir. Fakat elde edilen yağın yüksek miktarda oksijen içermesi; düşük ısıl değere, korozyon sorunlarına, kimyasal kararsızlığa sebep olmakta ve bu sorunların giderilmesi gerekmektedir. Genel olarak, piroliz yağının iyileştirilmesi, yağın kendisinden daha pahalı olabilen bir katalizör, çözücü ve büyük miktarda hidrojenin eklenmesini içerir. Bu bağlamda, ko-piroliz tekniği, yüksek kaliteli bir piroliz yağı üretmek için basit ve etkin bir yöntemdir. Ko-piroliz, besleme stoğu olarak iki veya daha fazla malzemeyi içeren bir işlemdir. Pek çok çalışma yağ verimini arttırması, su içeriğini azaltması ve ısıl değeri yükseltmesiyle ko-piroliz işleminin piroliz yağının özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Bu tekniğin başarısı esas olarak işlem sırasında farklı malzemelerin reaksiyonundan kaynaklanan sinerjik etkiden kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu tekniğin kullanılması, üretim maliyetinin düşürülmesine ve atık yönetimi ile ilgili bazı sorunların çözülmesine de katkıda bulunmaktadır (Abnisa ve Daud 2014).

Çalıştırma koşullarına göre çok yavaş, yavaş, hızlı ve flaş olmak üzere piroliz işlemi dört gruba ayrılır. Hızlı piroliz işlemi sonucunda ağırlıkça; %60-65 biyoyağ, %15-25 çar ve %10-15 gaz elde edilir. Yavaş piroliz ise; hızlı piroliz ile benzer koşullar altında (oksijensiz ortamda) ancak daha düşük sıcaklıkta ve yavaş ısıtma hızında gerçekleştirilir. Yavaş pirolizin ana ürünleri genellikle biyokömür ve aktif karbon olarak kabul edilir (Heidari vd. 2019).

İki saniyeden daha az alıkonma süresiyle, basit ve düşük maliyetli olan hızlı piroliz; çeşitli hammaddeleri değerli biyoyağlara ve kimyasallara dönüştürmede tercih edilmektedir, fakat hızlı piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün bazı olumsuz özellikleri üründen değerli yakıtlar ve kimyasalların elde edilmesinde direk olarak kullanılmasına engel olmaktadır. Bunlardan en önemlisi yüksek oksijen içeriği (yaklaşık %40) sebebiyle piroliz biyoyağının yüksek aktiviteye sahip olmasıdır. Örneğin, asitler ve aldehitler gibi biyoyağ bileşenleri, esterleri ve diğer oligomerleri oluşturmak için çeşitli reaksiyonlara girebilmekte bu da yüksek molekül ağırlıklarına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, depolama sırasında biyoyağda viskozite artışı ve faz ayrılması meydana gelebilmektedir. Biyokütle besleme stoğunun oksijen içeriğinin azaltılmasında piroliz öncesi ısıl işlem potansiyel bir yöntemdir. Ön ısıl işlem 200-350°C arasında gerçekleşmekte olup,

biyokütlenin termokimyasal kalitesini iyileştirmenin etkili bir yolu olarak değerlendirilmektedir. En önemlisi ön ısıtma işlemi, biyokütle kaynağındaki su, karbon dioksit ve karbon monoksiti uzaklaştırarak oksijen içeriğini önemli ölçüde azaltmaktadır (Meng vd. 2012).

Biyoyağın kalitesini yükseltmek ve iyileştirmek için uygulanan yöntemlerden biri de, piroliz işleminde katalizör kullanılmasıdır. Katalizörlerin, piroliz ürünlerindeki ağır moleküllerin kırılma reaksiyonlarını artırarak daha az viskoz biyoyağ üretimine yol açmaları ve reaktif oksijenli türlerin uzaklaştırılmasını içeren reaksiyonları tetiklemeleri ile daha yüksek ısıtma değerlerine ve daha iyi stabiliteye sahip biyoyağ üretimine yol açtıkları bilinmektedir (Bakar ve Titiloye 2013). Zeolitlerin, 1980'lerin başından beri karbonhidratların aromatlara ve olefinlere doğrudan dönüşümünü katalize ettikleri ve oksijenli veya oksijensiz birçok besleme stoğunun aromatisasyonu için etkili katalizörler oldukları bilinmektedir. Bu sebeple biyokütle kaynaklarındaki oksijenli bileşiklerle aynı reaksiyonları vermeleri şaşırtıcı değildir (Foster vd. 2012).

Mikro gözenekli malzemeler olarak sınıflandırılan zeolitler, alkali elementlerin, nadir toprak elementlerinin veya diğer tek değerlikli veya çok değerlikli metallerin kristalin alüminosilikatlarıdır. Bu malzemeler; güçlü asidik merkezlerin varlığı, geniş özgül yüzey alanı, yüksek iyon değiştirme yeteneği, yüksek termal kararlılığı, kusursuz olarak tanımlanmış mikro gözenekleri ve kanalları ile seçici katalitik reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamalarıyla katalizör olarak birçok benzersiz özellik sergilemektedirler (Feliczak-Guzik 2018).

Fenolik bileşikler ligninin bozunmasından türetilmekte ve biyokütle rafinerilerinde büyük ilgi görmektedir. Biyoyağdaki fenolik bileşikler, monofenoller, difenoller ve polifenoller gibi basit fenollerini içermekte ve en basit fenolik bileşik olan fenol, endüstride çeşitli şekillerde değerlendirilmektedir. Örneğin bisfenol A sentezinde ve fenolformaldehit reçinelerinin üretiminde kullanılmaktadır. Günümüzde fenol, çoğunlukla fosil yakıtlardan türetilen benzen ve propeni hammadde olarak kullanılan kümen işlemiyle üretilmektedir. Biyokütleden yenilenebilir fenollerin üretiminin fosil

yakıtlardan elde edilen fenollerin yerini alması oldukça arzu edildiğinden, lignoselülozik biyokütlenin veya lignin artıklarının pirolizi dikkat çekmektedir (Guzelciftci vd. 2020).

Kabuk, pirinç öğütme endüstrisinin önemli bir yan ürünüdür ve değerlendirilmesi her zaman problem olmuştur. Çeşitli biyokütleler arasında pirinç kabuğunun potansiyel bir enerji kaynağı ve değerli bir yan ürün olduğu iyi bilinmektedir. Son zamanlarda pirinç kabuğundan elde edilen karbon içermeyen kül (beyaz kül), atıkların kazanımı ile ilgili yeni bir boyut açmıştır. Yüksek dereceli amorf silis kaynağı olan beyaz kül, silikon üretiminde kullanılmaktadır. Araştırmalar pirinç kabuğuna ilginin dünya çapında arttığını göstermektedir. Bazı ekolojik tehditlerin ortadan kaldırılması için büyük miktarda elde edilen bu atığın değerlendirmesi önem arz etmektedir. Bu sebeple pirinç kabuğunun biyolojik ve termokimyasal dönüşüm yoluyla kullanılması için çeşitli teknolojiler geliştirilmektedir (Vlaev vd. 2003).

Haşhaş küspesi, Afyon Alkaloid Fabrikası'nın ana atık ürünüdür. Bu fabrika 30 yıldır faaliyet göstermektedir. Biyokütle miktarı her gün artmakta ve şu anda fabrikada 200 000 ton haşhaş küspesi depolanmaktadır. Bu küspelerin kısıtlı bir miktarı Afyon Enerji tarafından biyogaz üretiminde tavuk gübresi ile birlikte kullanılmaktadır. Hopa vd. (2016) çalışmasında haşhaş küspesinden elde edilen biyoyağın petrol fraksiyonlarına yakın bir kalorifik değere sahip olduğunu gözlemlemiş ve gelecek vadeden bir alternatif enerji kaynağı olduğunu belirtmiştir. Ayrıca haşhaş küspesinden %42 fenol içeriğine sahip biyoyağ elde etmiştir.

Bu çalışmada pirinç kabuğu ve haşhaş küspesinin ko-pirolizi, hızlı ve yavaş piroliz cihazlarında farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiş ve piroliz öncesi ısıtma işlem ve katalizör kullanımının elde edilen biyoyağın özelliklerine etkileri incelenmiştir.

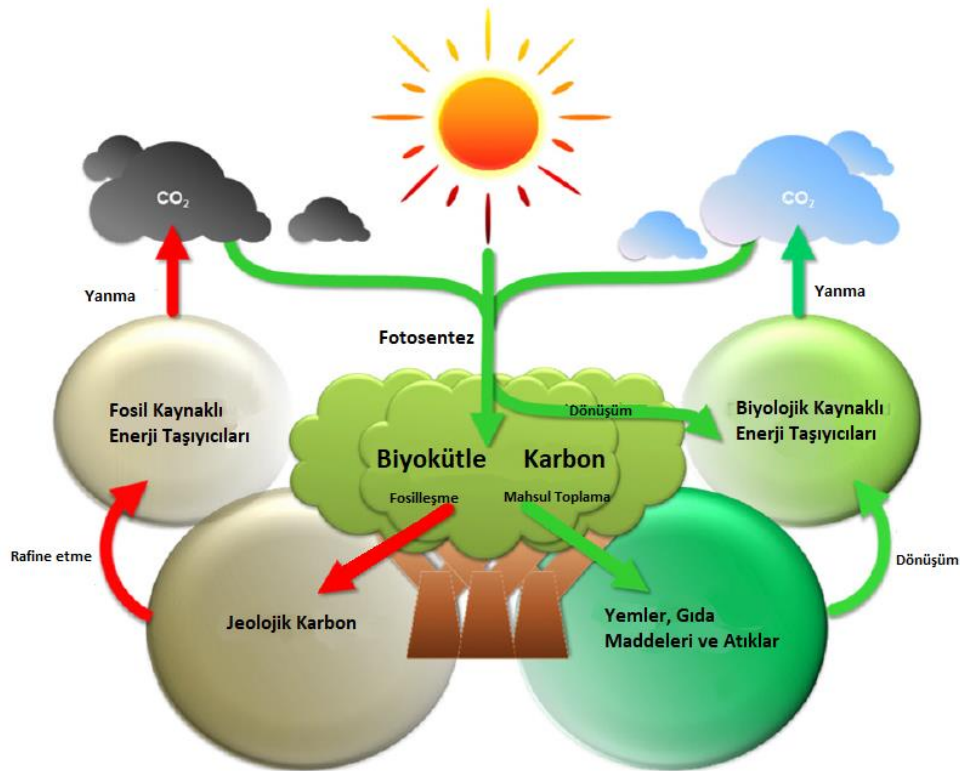
Literatürde pirinç kabuğu küspesinin pirolizi ile ilgili birçok çalışma bulunmasına rağmen pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin ko-pirolizine ilişkin yeterli çalışmaya rastlanmamaktadır. Bu sebeple çalışmada iki biyokütle kaynağının ko-pirolizi gerçekleştirilerek literatürdeki eksikliğe katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Ayrıca elde edilen biyoyağ, refrakter tuğla üretiminde çevreye zararlı olduğu bilinen fenol

formaldehit reçinesi yerine bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Refrakter tuğladaki denemeler Necmettin Erbakan niversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Biyokütle

Biyokütle bitkilerden (algler, ağaçlar ve mahsulleride içermek üzere) elde edilen tüm organik maddeler için kullanılan bir terimdir. Güneş ışığı, su ve havadaki karbondioksitin (CO_2) fotosentez yoluyla reaksiyona girmesiyle biyokütlenin yapı taşlarını oluşturan karbonhidratlar oluşur. Genellikle fotosentez depolanan güneş ışığının %1'inden azını kimyasal enerjiye dönüştürür. Fotosentezi tetikleyen güneş enerjisi, biyokütlenin yapısal bileşenlerinin kimyasal bağlarında depolanır. Eğer biyokütle kimyasal ve biyolojik olarak verimli bir şekilde işlenirse, biyokütlenin kimyasal bağlarında depolanan enerji ve sonradan elde edilen enerjinin oksijenle birleşmesiyle karbon, karbondioksit ve su oluşturmak üzere oksitlenir. Oluşan CO_2 biyokütle oluşumu için mevcut olduğundan süreç döngüselidir. Şekil 2.1'de karbon döngüsü gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Karbon döngüsü modeli (Srirangan vd. 2012).

Özetle biyokütle kaynağı güneş ışığı enerjisinin kimyasal bağlarda depolandığı organik madde olarak düşünülebilir. Çürüme, bozunma, yanma gibi durumlarda birbirine komşu karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar kırılır ve depolanan kimyasal enerji serbest kalır.

Biyokütle, yenilenebilir, sürdürülebilir ve nispeten çevreye zararsız bir enerji kaynağıdır. Eğer sürdürülebilir bir temelde yetiştirilir ve değerlendirilirse, biyokütle karbondioksit nötrdür. Dolayısıyla, enerji üretimi için fosil yakıtların yerine biyokütlenin kullanımı, sera gazı emisyonlarında net bir azalmaya sebep olacaktır. Sanayileşmiş ülkelerdeki birçok enerji üreticisi, sera gazı azaltma hedeflerini karşılamanın bir yolu olarak biyokütle enerjisini çözüm olarak görmektedir.

Biyokütle yakıtları ihmal edilebilir kükürt içeriğine sahiptir ve bu nedenle asit yağmuruna neden olan kükürt dioksit emisyonlarına katkıda bulunmazlar. Biyokütlenin yanması, kömürün yanmasından daha az kül üretmekte ve üretilen kül, tarımda toprak katkı maddesi olarak kullanılabilir. Tarım, ormancılık ve kentsel atıkların enerji üretimi için yakılması, özellikle belediye bölgelerindeki atık bertaraf sorununu önemli ölçüde azaltmaktadır. Özetle biyokütle, çevremizi, ekonomimizi ve enerji güvenliğimizi önemli ölçüde iyileştirebilecek temiz, yenilenebilir bir enerji kaynağı sağlar (Demirbaş 2001). Biyokütle, insanlık için her zaman önemli bir enerji kaynağı olmuştur ve şu anda dünyanın enerji ihtiyacının %10-14'üne katkıda bulunduğu tahmin edilmektedir (Vassilev vd. 2010).

2.1.1 Biyokütle Kaynakları

Araştırmacılar, çeşitli biyokütle türlerini farklı şekillerde karakterize etmektedirler. Biyokütle kaynakları 4 ana grupta tanımlanmakta olup bunlar;

- Odunsu bitkiler
- Otsu bitkiler/otlar
- Su bitkileri
- Gübreler

Bu sınıflandırma içinde, otsu bitkiler ayrıca yüksek ve düşük nem içerikli olarak alt gruplara ayrılabilir. Spesifik uygulamaların veya ihtiyaçların yanı sıra, çoğu ticari faaliyet daha düşük nem içerikli türlere, odunsu bitkilere ve otsu türlere yöneliktir. Su bitkileri ve gübreler doğası gereği yüksek nemli malzemelerdir ve bu nedenle "ıslak" işleme tekniklerine daha uygundur. Öncelikle biyokütle nem içeriğine bağlı olarak seçilen biyokütle türü, daha sonra en olası enerji dönüştürme işlemi biçimini belirlemektedir (McKendry 2002, Easterly ve Burnham 1996).

2.1.2 Temiz Enerji Üretimi İçin Biyokütle Dönüşüm Yolları

2.1.2.1 Biyorafineri

Petrol bazlı rafinerilere benzer şekilde, biyo bazlı rafineriler, ulaşım yakıtları, doğrudan güç, yüksek değerli kimyasallar ve diğer faydalı ürünleri minimum atık ve emisyonla üretmek için biyokütle hammaddesinin kullanımına dayalı dönüşüm süreçlerini entegre eden tesislerdir. Gelecekte biyorafinerinin ürün paletinin önemli ölçüde genişletilmesi beklenmektedir. Tipik bir biyorafineri prosesine genellikle üç ana dönüşüm türü dahil edilir; bunlar termokimyasal ve mekanik dönüşümler, biyokimyasal ve biyolojik dönüşümler ve fizikokimyasal dönüşümlerdir. Tüm bu dönüşüm yolları, sonraki dönüşümler için monomerik şekeri serbest bırakmak için biyokütle besleme stoğunu eşzamanlı olarak oksijensizleştirmeyi ve depolimerize etmeyi amaçlamaktadır. Biyorafineriler faz I, faz II ve faz III olmak üzere üç grupta incelenmektedir. Faz I biyorafinerileri, tek bir ürünün üretimi için tek bir hammadde kullandıklarından sınırlı değere sahiptir. Faz II biyorafineride ise yine tek bir hammadde işlenir, ancak hammadde birden fazla ürün üretmek için çeşitli dönüştürme işlemlerinden geçirilir. Faz III biyorafinerisinde bir hammadde seçimi (örneğin, tam mahsul biyorafineri) kullanılarak çok sayıda ürün üretmek amacıyla çok sayıda dönüştürme süreci kullanılır ve en gelişmiş olanıdır. Bununla birlikte, mevcut biyorafineri operasyonlarında, biyokütle hammaddelerinin maliyetleri ve bunların taşınması ve işlenmesi ham petrole kıyasla son derece yüksek olduğundan, geleneksel petrol bazlı rafinerilerle maliyet açısından rekabetçi değildir (Srirangan vd. 2012).

2.1.2.2 Termokimyasal Dönüşüm Yolları

Termokimyasal dönüşüm, biyokütlenin yapısal bozunmasını desteklemek için oksijenli veya oksijensiz koşullarda yüksek sıcaklıklarla işlemden geçirilmesidir. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü 4 ana başlıkta incelenmektedir. Bunlar yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her bir işlem sıcaklık, ısıtma hızı ve işlem sırasındaki oksijen seviyesiyle birbirinden farklılık göstermektedir (Srirangan vd. 2012).

Yanma

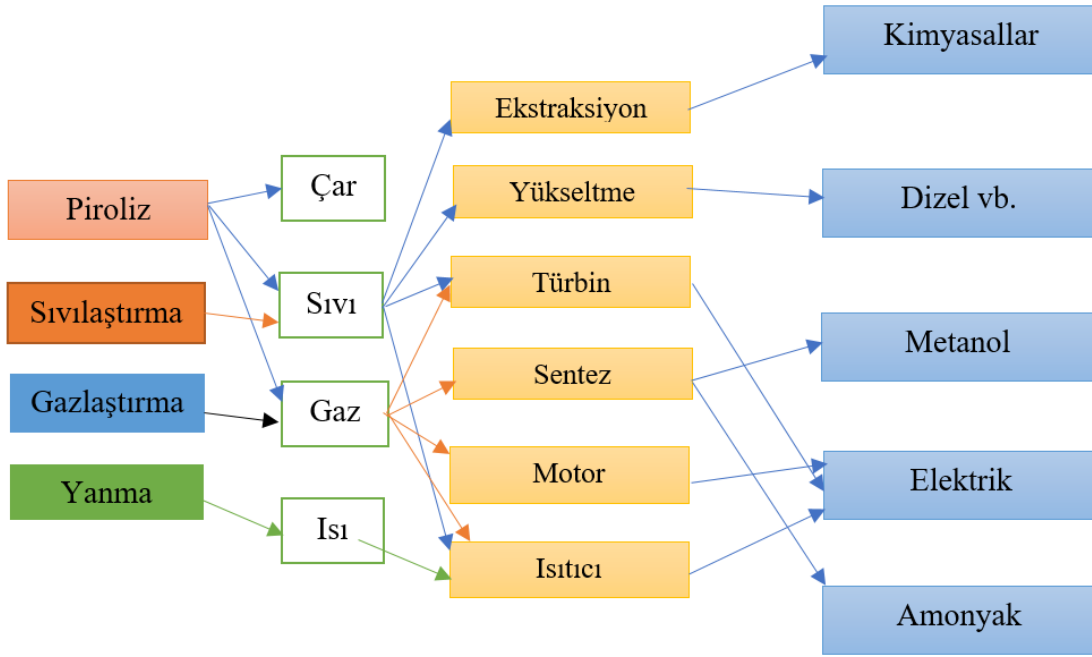
Biyokütlenin oksijen açısından zengin bir ortamda yakılması, bir buhar döngüsü (örneğin yanma kazanları, buhar türbinleri, enerji santralleri) yardımıyla biyokütleden ısı (ve/veya elektrik) elde etmek için geleneksel yöntemlerden biri olmuştur (Srirangan vd. 2012). Biyokütlenin yanması ile 800-1000°C civarındaki sıcaklıklarda gazlar üretilir. Her tür biyokütleyi yakmak mümkündür, ancak pratikte yanma, biyokütle önceden kurutulmadığı sürece, yalnızca nem içeriği <%50 olan biyokütle kaynakları için uygulanabilir. Yüksek nem içerikli biyokütleler, biyolojik dönüşüm süreçlerine daha uygundur (McKendry 2002). Günümüzde, ızgaralı kazanlar ve alttan beslemeli stokerler gibi farklı yakma sistemleri, büyük ölçekli endüstriyel kullanım (100-3000 MW) veya bölgesel ısıtma (<100 MW) için mevcuttur. Hem ısı hem de elektrik talep edebilecek bölgelerde, buhar türbinlerinin kullanımıyla kojenerasyon sistemleri de bulunmaktadır. Akışkan yataklı yakma sistemleri gibi daha gelişmiş teknolojilerin ortaya çıkmasıyla, azaltılan emisyonlar ve farklı biyokütle türlerine artan tolerans ile enerji üretiminin verimliliği büyük ölçüde artırılabilir. Gelişmiş yanma sistemleri, geleneksel karbonlu yakıtlara benzer güç çıktılarını sunabilsede, dağıtım ağlarında ve yüksek nem içerikli biyokütlenin işlenmesinde yer alan maliyetler nedeniyle bu teknoloji şu anda ekonomik olarak uygulanabilir değildir. Ayrıca, belirli kontamine atıklardan (örn. belediye katı atıklarından) toksik emisyonlar salındığından, doğrudan yakma sistemleri tek başına temiz bir teknoloji değildir. Bu konuda, gelecekteki araştırma ve geliştirme çalışmaları, enerji çıktılarını iyileştirmeye, kullanılabilir hammadde çeşitliliğini genişletmeye ve zararlı kirletici maddelerin salınımını azaltmaya yönelik olmalıdır (Srirangan vd. 2012).

Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (genellikle 800-900°C aralığında) kısmi oksidasyonu ile yanıcı bir gaz karışımına dönüştürülmesidir (McKendry 2002). Günümüzde ticari kullanım için sabit yatak (karşı akım ve ortak akım), akışkan yatak ve sürüklenmiş akış olmak üzere dört tip gazlaştırıcı bulunmaktadır. Gazlaştırma işlemlerinin performansı, biyokütle akış hızı, biyokütle özellikleri, gazlaştırma maddesi akış hızı ve gazlaştırma sıcaklık profili gibi farklı çalışma koşullarından etkilenmektedir (Srirangan vd. 2012, Kirubakaran vd. 2009).

Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta ve yüksek basınçta sıvı faz altında, biyokütlenin katalitik olarak hidrojen varlığında hafif molekül parçalarına bölündüğü bir dönüştürme işlemidir (Srirangan vd. 2012). Kararsız ve reaktif olan bu hafif moleküller, daha sonra çeşitli moleküler ağırlık aralıklarına sahip yağlı bileşikler haline yeniden polimerize olabilmektedirler. Sıvılaştırma, hedef ürün (sıvı ürün) açısından piroliz ile bazı benzerliklere sahiptir, ancak çalışma koşulları açısından farklıdırlar. Sıvılaştırma işlemi piroliz işleminden daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilirken daha yüksek basınçlar gerektirmektedir (sıvılaştırma için 5-20 MPa ve piroliz için 0.1-0.5 MPa). Buna ek olarak, besleme stoğunun kurutulması sıvılaştırma için gerekli bir adım değildir, ancak piroliz için oldukça önemlidir. Ayrıca, katalizörler sıvılaştırma için her zaman gereklidir, ancak piroliz için kritik değildirler. Piroliz ile karşılaştırıldığında sıvılaştırma teknolojisi daha zordur çünkü daha karmaşık ve pahalı reaktörler ve yakıt besleme sistemleri gerektirmektedir (Zhang vd. 2010). Şekil 2.2’de biyoenerji üretimi ve ilgili ürünler için termokimyasal işlemler gösterilmektedir.

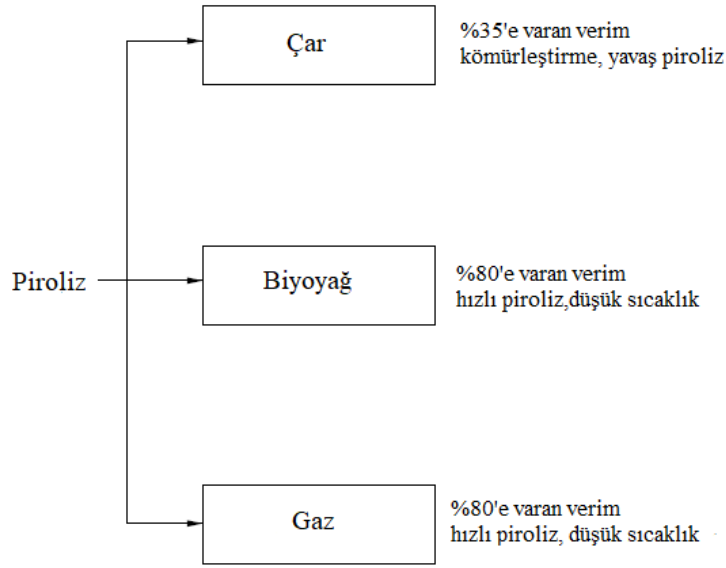


Şekil 2.2 Biyoenerji üretimi ve ilgili ürünler için termokimyasal işlemler (Zhang vd. 2010).

Piroliz

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda yaklaşık 500°C'ye ısıtılmasıyla sıvı (biyoyağ), katı ve gaz halindeki fraksiyonlara dönüştürülmesidir (McKendry 2002). Şekil 2.3'te piroliz sonucu elde edilen ürünler verilmektedir. Piroliz ile yüksek yakıt-besleme oranlarına sahip enerji yakıtları üretilmektedir. Bu durum piroliz işlemi biyokütle dönüşümü için en verimli süreç ve yenilenemeyen fosil yakıt türleriyle rekabet edebilecek bir yöntem haline getirmektedir (Demişbaş 2001). Isıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu ve alıkonma süresi gibi işlem parametrelerine bağlı olarak üç tip piroliz metodu bulunmaktadır; bunlar yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş pirolizdir (Srirangan vd. 2012).

Termokimyasal dönüşüm yolları arasında, oksijensiz ortamda organiklerin termal ayrıştırılması işlemi olan piroliz, çeşitli biyokütle türlerinden yakıtlar ve kimyasallar üretmek için umut verici bir platform olarak kapsamlı bir şekilde geliştirilmektedir (Wang vd. 2017).



Şekil 2.3 Piroliz sonucu elde edilen ürünler (McKendry 2002).

2.2 Piroliz

Piroliz, 350 ila 800°C arasında değişen sıcaklıklarda oksijensiz ortamda biyokütlenin ayrıştırılması için gerçekleştirilen termal bir işlemdir. Sıcaklık ve alıkonma süresi, piroliz ürünlerinin bileşimini kontrol etmek için etken faktörlerdir. Biyokütlenin termal gravimetrik analiz (TGA) sonuçlarına göre, tipik bir piroliz işlemi için üç aşama vardır. İlk aşama, 120 ile 200°C arasında gerçekleşen ön pirolizdir. Bu aşamada bağların kırılması, serbest radikallerin ortaya çıkması ve karbonil gruplarının oluşumu gibi bazı olaylar sonucunda az miktarda su (H₂O), karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) salınımı gerçekleşir ve hafif bir ağırlık kaybı meydana gelir. İkinci aşama katı maddenin dekompozisyonunun gerçekleşmesiyle, beslenen biyokütleden önemli bir ağırlık kaybının yaşandığı ana piroliz aşamasıdır. Son aşama ise, C-H ve C-O bağlarının daha fazla bölünmesinin neden olduğu sürekli kömür devolatilizasyonudur. Isıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu ve alıkonma süresi gibi işlem parametrelerine bağlı olarak yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olmak üzere üç tip piroliz uygulanmaktadır (Srirangan vd. 2012, Zhang vd. 2010).

2.2.1 Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz düşük ısıtma hızlarında gerçekleşen piroliz olarak tanımlanır ve bu durum daha az sıvı ve gaz ürün elde edilmesine yol açarken daha çok miktarda çar eldesine neden olmaktadır. Binlerce yıldır odun kömürü üretmek için nispeten uzun bir alıkonma süresine ve düşük ısıtma hızına sahip yavaş piroliz işlemi kullanılmaktadır. Ürün olarak elde edilen odun kömürü, kimyasalların, aktif karbonun, havai fişeklerin, adsorbanların, toprak düzenleyicilerin ve ilaçların üretiminde hammadde olarak, ev tipi pişirme ve ısıtmadan metalurjik veya kimyasal kullanıma kadar çok çeşitli alanlarda kullanılabilir (Zhang vd. 2010, Goyal vd. 2008).

2.2.2 Hızlı Piroliz

Hızlı piroliz malzemelerin (biyokütle gibi) oksijen yokluğunda hızla yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı işlemdir. Amaç esas olarak sıvı veya gaz ürün elde etmek ise hızlı piroliz önerilmektedir. Elde edilen sıvı ürün verimini üst düzeye çıkarmak amacıyla biyokütlenin hızlı pirolizi son yıllarda ilgi çekmektedir. Hızlı piroliz işleminde kullanılan besleme stoğuna bağlı olarak ağırlıkça %60-75 sıvı biyoyağ, %15-25 katı kömür ve %10-20 yoğunlaşmayan gazlar elde edilir. Çizelge 2.1, farklı piroliz işlemlerinden elde edilen ürün dağılımını göstermektedir. Amaç, biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimini arttırmak ise, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı, kısa alıkonma süresi koşullarında işlem gerçekleştirilmelidir. Eğer amaç, elde edilen gaz verimini arttırmak ise, yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı, uzun alıkonma süresi tercih edilmektedir (Balat vd. 2009).

Hızlı piroliz işleminde sıvı verimini en üst düzeye çıkarmak için ince parçacık boyutu (1mm'den küçük), uygun sıcaklık seçimi (literatürde yüksek verimle biyoyağ elde edilmesi için optimum sıcaklığın 450 ile 550°C arasında olması gerektiği belirtilmiştir), yüksek ısıtma hızı (>200°C/s), daha kısa sıcak buhar alıkonma süresi ve buharların hızlı bir şekilde soğutulması gibi çeşitli faktörlerin dikkate alınması gerekmektedir. Kabarcıklı akışkan yatak, dolaşimli akışkan yatak, ablatif, dönen koni ve vakumlu reaktörler hızlı piroliz için yaygın olarak kullanılan reaktörlerdir (Zhang vd. 2010).

Çizelge 2.1 Odunun farklı piroliz türleri ile elde edilen ürün ağırlığı verimleri (Bridgwater 2012).

Piroliz Türü	Parametreler	Sıvı	Katı	Gaz
Flaş	~500 °C, kısa sıcak buhar alıkonma süresi, ~1 s	%75	%12	%13
Hızlı	~500 °C, sıcak buhar alıkonma süresi, ~10-30 s	%50	%25	%25
Kömürleşme (Yavaş)	~400 °C, uzun buhar alıkonma saatleri	%30	%35	%35

2.2.3 Flaş Piroliz

Flaş piroliz, reaksiyon süresinin sadece birkaç saniye veya daha az olduğu piroliz işlemidir. Isıtma hızı oldukça yüksektir (Goyal vd. 2008). Biyokütlenin flaş pirolizi, olası alternatif enerji kaynakları olarak katı, sıvı (biyoyağ veya biyo-ham petrol) ve gaz ürünlerin üretimi açısından ümit verici bir işlemdir. Flaş piroliz ile biyokütlenin ham petrole dönüştürülmesi %70'e varan verimlerle gerçekleştirilebilmektedir (Balat vd. 2009). Farklı piroliz türlerindeki reaksiyon koşulları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Farklı piroliz işlemleri için reaksiyon parametreleri aralıkları (Balat vd. 2009).

Piroliz Türü	Alıkonma Süresi(s)	Isıtma Hızı (K/s)	Parçacık Boyutu (mm)	Sıcaklık (K)
Yavaş	450-550	0.1-1	5-50	550-950
Hızlı	0.5-10	10-200	<1	850-1250
Flaş	<0.5	>1000	<0.2	1050-1300

2.2.4 Piroliz Ürünleri ve Uygulama Alanları

2.2.4.1 Biyoçar

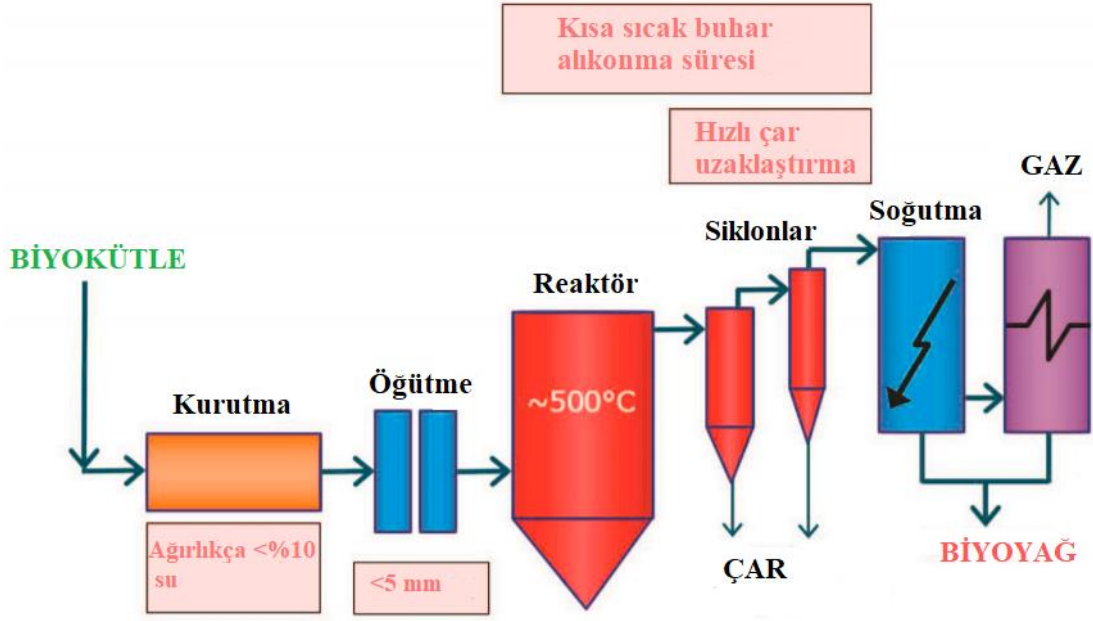
Biyoçar, bitki ve hayvan bazlı biyokütlenin pirolizi yoluyla sentezlenen, karbon açısından zengin kararlı bir yan üründür. Elde edilen çarın fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri kullanılan besleme stoğu türüne ve piroliz çalışma koşullarına bağlıdır. 300 ile 800°C arasında değişen piroliz sıcaklıklarında çalışan yavaş piroliz (tipik ürün verimleri:

ağırlıkça %30 biyoyağ, ağırlıkça %35 biyoçar ve ağırlıkça %35 gaz), biyoyağ verimini azaltarak biyoçar üretimini kolaylaştırmaktadır (Kan vd. 2016, Ahmad vd. 2014).

Son yıllarda, biyoçar ve geniş uygulama yelpazesi, dünya çapındaki araştırmacılar tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Uluslararası Biyoçar Girişimi (International Biochar Initiative) biyoçarı; biyokütlenin ve biyolojik olarak parçalanabilen atıkların pirolizi yoluyla elde edilen, yüksek organik karbon içeriği ve düşük bozunma duyarlılığı ile karakterize edilen ince taneli bir karbonizasyon ürünü olarak tanımlamaktadır. Biyoçar, çevre koruma ve tarımla alakalı alanlarda enerji ile ilgili amaçlar için kullanılabilir. Toprak katkısı olarak kullanılabilmesi, yem ve silaja katılabilmesi veya su arıtımında uygulanabilirliği ile geniş biyoçar uygulamaları yelpazesi, özellikle sanayi, tarım ve doğal çevre ile ilgili alanlarda sürekli olarak genişlemektedir. Biyoçar ayrıca topraktan kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında ve kanalizasyon arıtımında da kullanılmaktadır (Saletnik vd. 2019).

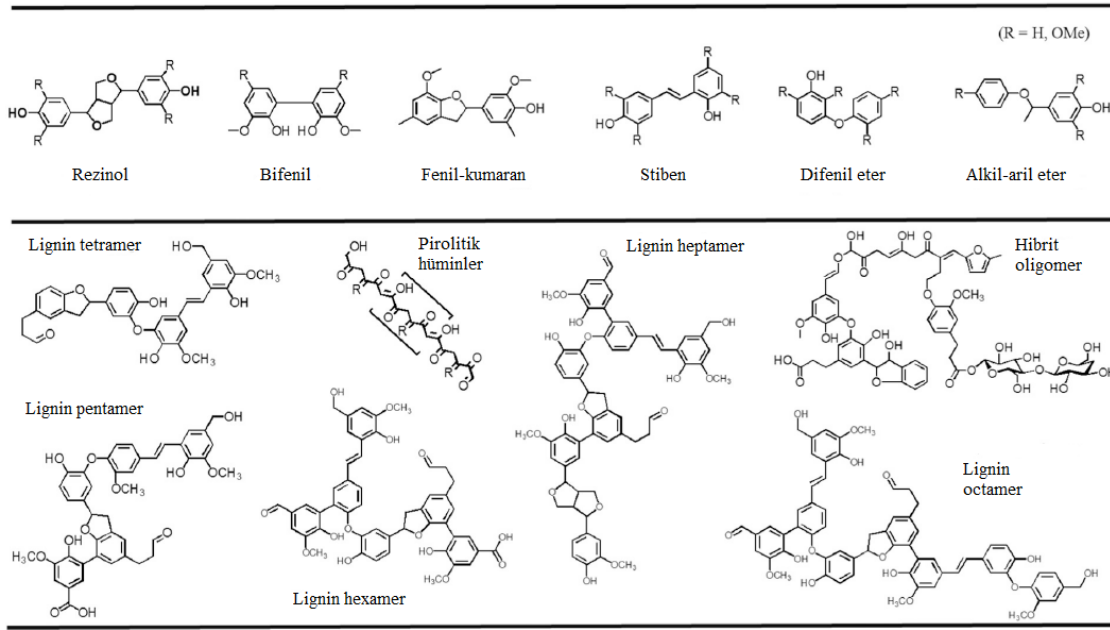
2.2.4.2 Biyoyağ

Biyoyağ, selüloz, hemiselüloz ve ligninin pirolitik parçalarının (gazlar, buharlar ve aerosoller) hızlı bir şekilde soğutulmasından elde edilen oldukça oksijenli koyu kahverengi bir organik sıvıdır. Kimyasal olarak biyoyağ, çok çeşitli moleküler ağırlıkları ve işlevleri olan binlerce benzersiz bileşik içermektedir (Han vd. 2019). Piroliz sonucu elde edilmek istenilen birincil ürün biyoyağ olduğunda, verimin en üst düzeylerde elde edildiği hızlı veya flaş piroliz tercih edilmektedir (Kan vd. 2016). Hızlı piroliz yoluyla biyoyağ üretimi Şekil 2.4’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Hızlı piroliz yoluyla biyoyağ üretiminin şematik kurulumu (Hu ve Gholizadeh 2020).

Karbon, hidrojen ve oksijen içeren karmaşık bir karışım olan biyoyağın %99.7'si asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, gayakoller, siringoller, furanlar, ligninden türetilen fenoller ve ekstrakte edilebilir terpenden oluşur (Zhang vd. 2007). Biyoyağın detaylı organik içerik analizi Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS) ile gerçekleştirilmektedir fakat GC-MS tarafından saptanabilir bileşikler nadiren tüm piroliz yağının ağırlıkça %30'unu aşar. Oligomerik fraksiyon GC-MS tarafından gözlenemez. Pirolitik yağ içerisindeki başlıca hafif bileşenler Şekil 2.5'de verilmiştir. Genel olarak biyoyağ, su (ağırlıkça %19–30), GC-MS ile tespit edilebilir organik bileşikler (ağırlıkça %20–30), suda çözünür oligomerler (ağırlıkça %28-36) ve suda çözünmeyen oligomerlerden (pirolitik lignin olarak bilinir) (ağırlıkça %15-23) oluşan bir karışım olarak tanımlanabilir (Han vd. 2019).



Şekil 2.5 Hızlı piroliz yoluyla biyoyağ üretiminin şematik kurulumu (Hu ve Gholizadeh 2020).

Piroliz sonucu elde edilen biyoyağın istenmeyen bazı özellikleri fosil türevi yakıtların yerine kullanılmasında birçok engel oluşturmaktadır (Zhang vd. 2007). Asetik asit gibi bol miktarda karboksilik asitlerin varlığı, biyoyağı korozif hale getirmektedir. Biyoyağdaki su içeriği, kullanılan biyokütle kaynağının yapısına ve reaksiyon parametrelerine göre ağırlıkça %20 ila %30 arasında değişmekte ve biyoyağın ısıl değerini düşürürken aynı zamanda viskozitesini de düşürmektedir. Biyoyağdaki organik maddeler genellikle, bu organik maddeleri polimerizasyona karşı reaktif hale getiren ve biyoyağın ısıl değerini düşüren oksijenli bileşikler içerir. Bunların yanısıra biyoyağı birçok uygulama için potansiyel haline getiren benzersiz özellikleri de bulunmaktadır. Isıtıcı kazanlarda düşük dereceli yakıt olarak doğrudan kullanımı, özelliklerinde iyileştirmeler yapıldıktan sonra otomobil motorlarında yüksek dereceli yakıt olarak kullanımı, katma değerli kimyasallar, bağlayıcılar ve işlevsel karbon malzemelerin kaynağı olarak kullanımı biyoyağın ana uygulamalarındandır (Hu ve Gholizadeh 2020).

2.2.4.3 Pirolitik Gaz

Biyokütle pirolizinden salınan gazlar karbondioksit (CO₂), karbonmonoksit (CO), hidrojen (H₂), düşük karbon sayılı hidrokarbonlar (metan (CH₄), etan (C₂H₆) ve etilen (C₂H₄) gibi) ve çok az miktarda propan (C₃H₈), amonyak (NH₃), nitrojen oksitler (NO_x),

sülfür oksitler (SO_x) ve düşük karbon sayılı alkoller gibi diğer gazları içermektedir. Piroliz gazı doğrudan, ısı veya elektrik üretiminde, doğrudan veya kömürle birlikte yakılarak CH_4 , H_2 ve diğer uçucuları içeren gaz bileşenlerinin ayrı ayrı üretiminde veya sentez yoluyla sıvı biyoyakıt üretiminde kullanılmasıyla birden fazla potansiyel uygulamaya sahiptir. Bazı uygulamalarda ise, sıcak pirolitik gaz, inert süpürme gazını önceden ısıtmak için kullanılmakta veya taşıyıcı gaz olarak piroliz reaktörüne geri döndürülebilmektedir (Kan vd. 2016).

2.2.5 Piroliz İşlemini Etkileyen Parametreler

2.2.5.1 Biyokütle Türü

Selüloz, hemiselüloz ve lignin, ekstraktlar (genellikle daha küçük organik moleküller veya polimerler) ve mineraller (inorganik bileşikler) gibi diğer bileşenlerle birlikte farklı biyokütle türlerinde farklı oranlarda bulunmakta ve bu oranlar piroliz sonucu elde edilen ürün dağılımlarını etkilemektedir (Sharma vd. 2015). Her bir bileşenin pirolizi, benzersiz reaksiyon yollarına ve termokimyasal özelliklere sahiptir ve bu sayede farklı ürünler üretilmektedir. Selüloz ve hemiselülozlar, biyoyağ üretim verimine katkıda bulunurken, lignin ile daha yüksek oranda çar elde edilir. Yüksek lignin içeriği ortalama moleküler ağırlığı ve viskoziteyi arttırabilirken, biyoyağların su konsantrasyonunu azaltabilmektedir. Bileşenlerin yapısal kombinasyonu genellikle biyokütleden biyokütleyle farklılık göstermekte olup, bu da bileşenler arasındaki etkileşimlerin biyokütle türleriyle değişmesine neden olmakta ve piroliz performansını etkilemektedir. Ek olarak, biyokütle türlerindeki mineral madde bileşimi ve içeriği, biyokütle pirolizi sırasında katalitik etkisinden dolayı ürünlerin dağılımını ve özelliklerini etkileyen faktörlerdendir (Kan vd. 2016).

2.2.5.2 Sıcaklık

Sıcaklığın piroliz işlemindeki temel rolü, biyokütle bağlarını parçalamak için gerekli ayrışma ısısını sağlamaktır. Düşük sıcaklıkta ($< 300^\circ C$), ayrışma esas olarak biyokütle yapısı içersindeki heteroatom bölgelerinde meydana gelir ve bu da yoğun katran

üretimiyle sonuçlanır. Yüksek sıcaklıkta ise ($> 550^{\circ}\text{C}$), biyokütle kaynağının çok fazla parçalanması, yüksek moleküler düzensizliğe neden olmakta ve bu durum çok sayıda bileşik türünün üretimiyle sonuçlanmaktadır (Akhtar ve Amin 2012).

Piroliz sıcaklığı, ürünlerin dağılımını ve özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Genel olarak, biyoyağ verimleri 400 ile 550°C arasındaki sıcaklıklarda en yüksek konsantrasyonlarına ulaşmakta ve ısıtılmaya devam edildiğinde biyoyağ konsantrasyonunda azalma görülmektedir. 600°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, biyoyağ ve kömür ürünleri baskın ikincil parçalanma reaksiyonları nedeniyle gaza dönüşmektedir. Biyoyağlardaki polar, alifatik ve aromatik fraksiyonlar, $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ 'den $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ 'ye yükselen sıcaklıklarla artmaktadır (Kan vd. 2016).

2.2.5.3 Isıtma Hızı

Biyokütle ısıtma hızı, oluşan ürünlerin türlerini tanımlayan bir diğer önemli faktördür. Hızlı pirolizde, ısıtma hızları yavaş pirolize göre daha yüksektir. Hızlı ısıtma oranları, biyokütlenin hızlı parçalanmasına sebep olur ve daha fazla gaz ürün elde edilirken daha az çar üretilir. Biyoyağ üretimi de, kütle ve ısı transferi sınırlamalarının azalması ve ikincil reaksiyonlar için kısa süre olması nedeniyle yüksek ısıtma hızlarında artar (Akhtar ve Amin 2012, Kan vd. 2016).

2.2.5.4 Parçacık Boyutu

Parçacık boyutu, piroliz işleminde ısı ve kütle transferi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Basitçe daha büyük parçacık daha büyük termal gradyan demektir ve akışkan alıkonma süreleri ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine olanak sağlayacak uzunluktadır. 800 K 'den yüksek sıcaklıklarda artan parçacık boyutu ikincil reaksiyonların aktivitesine bağlı olarak gaz veriminde artışa sebep olmasıyla sıvı veriminde azalmaya neden olmaktadır (Sharma vd. 2015).

Genel olarak, daha hızlı ve homojen ısıtılmaları nedeniyle piroliz için daha küçük parçacıklar tercih edilmektedir. Fakat çok küçük parçacıklar işlem tamamlanmadan

reaksiyon bölgesinden çıkabilmektedir. Bu sebeple optimum parçacık boyutu kullanılan biyokütle türüne, piroliz işlemine, reaktöre, istenilen ürüne ve diğer koşullara dikkat edilerek seçilmelidir (Guedes vd. 2018).

2.2.5.5 Reaksiyon Atmosferi

Piroliz işleminde reaksiyon ortamı, ürünlerin türünü ve bileşimini etkileyebilmektedir. Dışarı çıkan piroliz buharlarının, etrafını çevreleyen katı ortamlarla etkileşimi, çar oluşumuna yol açan ikincil ekzotermik reaksiyonları tetiklemektedir. Vakumlu piroliz, piroliz buharlarının hızlıca uzaklaştırılması, sıcak buharların hızlıca soğutulması ve küçük besleme boyutu gibi hızlı kütle transferini destekleyen piroliz koşulları bu reaksiyonları en aza indirmek için faydalıdır. Azot (N_2) ve Argon (Ar) gibi inert gazların kullanımı, sıcak piroliz buharlarının ve su buharlarının hızlı bir şekilde uzaklaştırılması için yaygın bir uygulamadır. Çalışmaların çoğunda ucuz olması nedeniyle N_2 gazı inert gaz olarak kullanılmaktadır. Sistemden N_2 gazının geçirilmesiyle piroliz buharlarının alıkonma süresi azalmaktadır. Böylece N_2 akışı, buharların yeniden polimerizasyonunu engellemekte ve sıvı verimini en üst düzeye çıkarmaktadır. Azot dışında su buharı da piroliz işlemlerinde inert gaz olarak kullanılmaktadır. Su buharının piroliz gazları ve çar ile reaksiyona girmesiyle elde edilen sıvı verimi artmaktadır (Akhtar ve Amin 2012).

2.2.5.6 Buhar Alıkonma Süresi ve Basınç

Piroliz işleminde sıvı ürün elde etmek için genellikle kısa alıkonma sürelerinin uygun olduğu kabul edilmektedir. Piroliz koşullarında, buharlar ikincil çatlama veya yeniden polimerizasyon reaksiyonlarına karşı hassastır. Katranın ayrışmasını ve kömürleşmesini en aza indirmek için, düşük sıcaklıklar ve düşük alıkonma süreleri tercih edilmektedir. Piroliz işlemiyle optimum biyoyağ verimi elde etmek için genellikle birkaç saniye ile birkaç dakika arasında buhar alıkonma süreleri önerilmektedir. Bununla birlikte, çok kısa alıkonma sürelerinde, parçacık yüzeyindeki ısı transferi zorlukları nedeniyle biyokütlenin tam dönüşümünün gerçekleşip gerçekleşmediği şüphelidir. Piroliz sırasında biyokütlenin dönüşümü, elde edilen yağın verimi ve kalitesi gibi faktörler göz önünde bulundurulması gerektiğinden alıkonma süresinin optimizasyonu zorlaşmaktadır (Akhtar ve Amin 2012).

Piroliz işlemi, aynı zamanda, çalışma basıncından da önemli ölçüde etkilenmekte olup, basınç arttığında uçucu bileşenlerin spesifik hacmi azalmaktadır. Bu durum parçacık içi alıkonma süresini arttırır ve biyokütleden ayrılırken parçacıkların ayrışmasına neden olur. Bu aynı zamanda daha yüksek uçucu konsantrasyonuna (kısmi basınç) yol açar, böylece ikincil reaksiyonlar yoluyla ayrışma reaksiyon hızını artırır. Yüksek basınç ile çalışmanın daha yüksek çar elde edilmesine yol açtığı bilinmektedir (Sharma vd. 2015).

2.2.5.7 Reaktör Tipi

Biyokütle pirolizi için modern reaktör konfigürasyonları temel olarak sabit yatak, akışkan yatak, sıcak hava fırınlı, dönen koni, ablatif, auger ve vakumlu piroliz reaktörlerinden oluşmaktadır. Literatürde piroliz işlemi için çeşitli reaktör konfigürasyonları denenmiştir (Kan vd. 2016). Çizelge 2.3'te piroliz reaktörlerinin özellikleri ve mevcut durumları gösterilmektedir. Sabit yataklı reaktörler, düşük ısı transfer katsayısının bir sonucu olarak düşük ısıtma hızları ile karakterize edilmektedir. Bu nedenle, büyük bir numune kütlesi test edildiğinde, numunenin içindeki sıcaklık dağılımı eşit değildir ve besleme stoğu aynı anda farklı sıcaklıklarda ayrıştırılır. Sabit yataklı reaktörler, esas olarak piroliz ürünlerini etkileyen reaksiyon parametrelerini belirlemek için kullanılmaktadır (Chen vd. 2014). Reaktör seçimini etkileyen en önemli faktör, bozunma işlemi sırasında reaktör içindeki biyokütle parçacıklarının ısı transferi ortamıdır. Ablatif reaktörlerde ısı transferi biyokütle parçacıklarının sıcak yüzey ile temasından kaynaklanmaktadır. Isı transfer gazı veya taşıyıcı gaz gerekli değildir, ancak yüksek ısı kayıpları nedeniyle biyokütle ısı sağlamakta sorun yaşanmaktadır. Bu konfigürasyonun en büyük zorluğu, biyokütle partiküllerinin yüksek derecede dönüşümüne, daha yüksek derecede çar aşınmasına ve piroliz sıvı ürününe daha yüksek karbon taşınmasına izin vermek için uzun alıkonma sürelerinin elde edilmesidir (Sharma vd. 2015). Vakumlu pirolizde ısı, sıcak yüzey ile doğrudan temas yoluyla aktarılır. Bu teknoloji, zayıf ısı ve kütle aktarım oranlarından muzdariptir ve daha büyük ölçekli donanım gerektirmektedir (Scott vd. 1999). Dolaşimli akışkan yataklı reaktörler ısıyı hem konveksiyon hem de iletim yoluyla biyokütle parçacıklarına aktarmak için ısı kaynağı (akışkanlaştırıcı veya taşıyıcı gaz ve katı kum gibi) kullanmaktadır. Bu işlemin ısı transferi sınırlamaları vardır ve yüksek sıvı verimleri elde etmek için yaklaşık 3 mm'den küçük parçacık boyutları ile çalışmak gerekmektedir

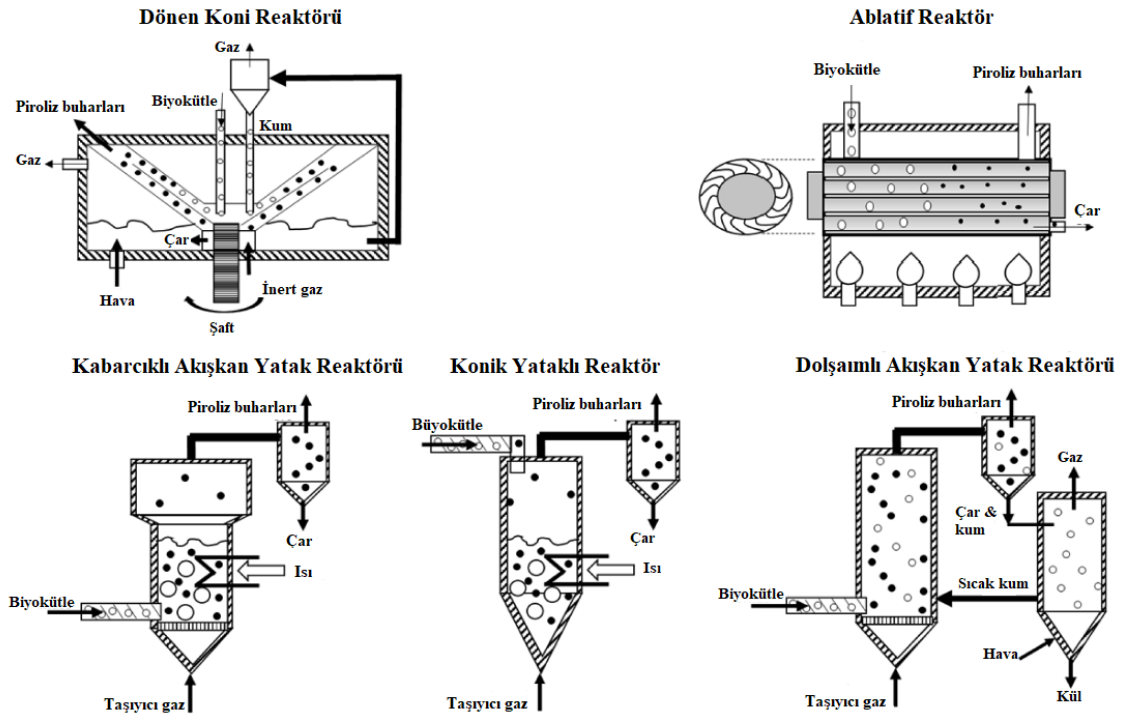
(Sharma vd. 2015). Bu teknolojinin temel dezavantajlarından bazıları şunlardır: pirolitik gazların seyrelmesine neden olan ve biyoyağ geri kazanımını çok zorlaştıran büyük hacimlerde inert taşıyıcı gazların kullanılması; kumun birçok hızlı piroliz reaktöründe ısı taşıyıcı olarak kullanılması; karmaşık hidrodinamik; daha yüksek aşınmaya yol açan yüksek hızlara duyulan ihtiyaç ve çar ve kumun bir "siklon" ile buharlardan ayrılması; yakından entegre yanmanın dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ve yatağa büyük ölçekli ısı transferi ihtiyacı ve çar ve kum aşınması (Garcia-Nunez vd. 2017).

Çizelge 2.3 Piroliz reaktörlerin özellikleri (Kan vd 2016).

Reaktör Tipi	Hammadde parçacık boyutu	Biyoyağ verimi	Ölçek	Ürün Kalitesi	Avantaj ve Dezavantajlar
Kabarcıklı akışkan yatak	<2mm	%75	2-20 ton/saat	Yağlarda su, yüksek oranda kül ve kömür parçacıkları.	Hızlı kömür giderimi önemlidir; sıcaklık ve konsantrasyon gradyanlarını en aza indirmek için özel tasarımlar gereklidir.
Dolaşımli akışkan yatak	<6mm	%75	2-20 ton/saat	Yağlarda su, yüksek oranda kül ve kömür parçacıkları.	Dolaşan katılarda kül oluşumu biyoyağ veriminde azalmaya neden olmaktadır.
Dönen koni	<0.2-6mm	%70	200-2000 kg/saat	Yağlarda su, kül ve kömür parçacıkları.	Yatağa ısı transferi henüz büyük ölçeklerde kanıtlanmamıştır.
Ablatif	<20mm	%75	1-20 kg/saat	Yağlarda su ve biraz kül ve kömür parçacıkları.	Sıcak reaktör duvarında yüksek ısı transferi ve biyokütle partiküllerinin yüksek basıncı; uçucu maddelerin hızlı bir şekilde uzaklaştırılması.
Auger	5-50 mm	%60	20-200 kg/saat	Oluşan gaz partiküller ve katran içerebilir. Besleme pirolizden önce kurutulmazsa gaz ve / veya yağda yüksek nem içeriği.	Daha düşük proses sıcaklıkları (400 ° C); büyük ölçeklerde ısı transferi bir sorun olabilir.
Vakum	5-50mm	%60	200-2000 kg/saat	Zor	İspat

Kabarcıklı akışkan yatak reaktörlerde, biyokütle partiküllerine dolaşımli akışkan yatak ile aynı ısı transferi modu uygulanmaktadır, ancak konvektif ve iletken ısı transferinin

katkısında farklılıklar vardır. Bu işlemde, piroliz yağı kalitesi, istenen kimyasalların yüksek konsantrasyonu ve sıvı ürüne minimum çar (mikro-karbon) taşınması ile arttırılmaktadır (Sharma vd. 2015). Bu tip reaktörlerin birkaç ana özelliği; sıcaklığı doğru bir şekilde kontrol etme yeteneği, kömürün ayrılması için sürüklemenin kullanılması, siklon ayırma kullanımı, kolay ölçekleme, iyi bilinen ve anlaşılabilir teknoloji, küçük parçacıkların gerekliliği ve yatağa büyük ölçekli ısı transferi ihtiyacıdır. Şekil 2.6’da hızlı piroliz için kullanılan reaktörlerin şematik çizimleri verilmiştir (Garcia-Nunez vd. 2017).



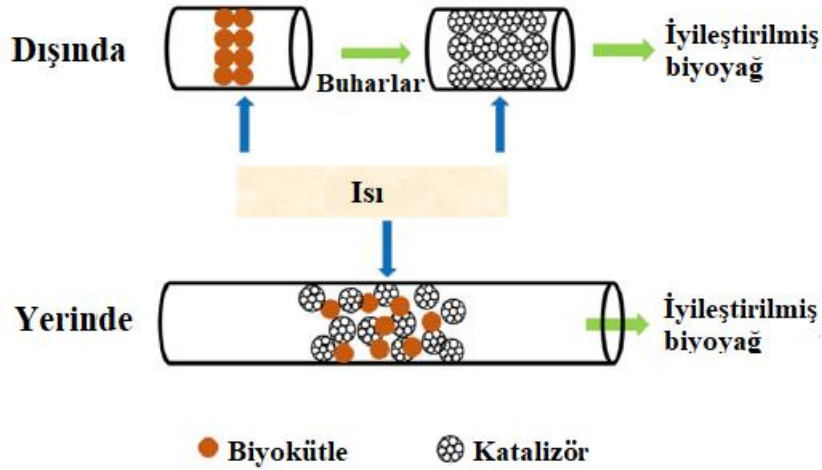
Şekil 2.5 Hızlı piroliz için kullanılan reaktörlerin şematik çizimleri (Garcia-Nunez vd. 2017).

2.2.6 Biyoyağ İyileştirme Yöntemleri

2.2.6.1 Katalizör Kullanımı

Hızlı pirolizden elde edilen biyoyağ, çoğunlukla doğrudan kullanılamaz ve iyileştirilmesi gerekir (Hu ve Gholizadeh 2019). Biyokütlenin hızlı pirolizindeki en büyük zorluklarından biri, elde edilen biyoyağın içerisindeki oksijenli ürünlerin ve karboksilik asitlerin miktarını sınırlamaktır. Buna ek olarak, günümüzde hidrokarbon verimini artırarak biyoyağın kalitesini iyileştirmeye odaklanılmaktadır. Literatürde, belirli

katalizör türlerinin hidrokarbon oluşumunu desteklediği, biyoyağın özelliklerini iyileştirdiği ve bunun sonucunda fosil yakıtlarla karşılaştırılabilir ürünler elde edildiği belirtilmektedir (Bhoi vd. 2020). Şimdiye kadar, zeolitler, metal oksitler, inorganik tuz katkı maddeleri ve karbon bazlı katalizörler dahil olmak üzere çeşitli katalizörler katalitik hızlı piroliz işleminde uygulanmıştır. Şekil 2.7’de de görüldüğü gibi katalitik konfigürasyona göre, katalizör biyokütle parçacıklarıyla ya doğrudan karıştırılır (yerinde) ya da akış yönüne yerleştirilerek sadece piroliz buharlarıyla temas eder (dışında). Hem yerinde hem de dışında katalitik hızlı piroliz teknikleri biyoyağ kalitesini artırmakta kullanılmaktadır (Chen vd. 2019).



Şekil 2.6 Yerinde ve dışında katalitik hızlı piroliz konfigürasyonu (Chen vd. 2019).

Katalizörün rolü, istenen ürünün seçiciliğini sağlamak için, katalitik reforming prosesi ile aktif bölgeleri ve uygun alanı sağlamaktır (Dai vd. 2020). Zeolit bazlı katalizörler (ZSM-5), hidrokarbon üretimine karşı yüksek seçicilikleri ve karboksilik asitler ve oksijenli bileşikler gibi istenmeyen ürünlerin oluşumunu sınırlama kabiliyetleri nedeniyle en çok tercih edilen katalizörlerdir. Biyokütlenin hızlı pirolizi yoluyla hidrokarbon yakıtlarının üretimi için gelişmiş ve düşük maliyetli katalizörlerin geliştirilmesi, son zamanlarda önemli bir araştırma konusudur (Bhoi vd. 2020).

2.2.6.2 Ön Isıl İşlem (Torrefaction)

Termal bir süreç olan ön ısıl işlem, biyokütlenin fiziksel ve kimyasal bileşimini önemli ölçüde değiştiren, uygulanabilir bir teknolojidir. Ön ısıl işlem, inert bir ortamda, 200–300°C sıcaklık aralığında biyokütlenin ısıtılması işlemidir. Bu süreç, biyokütlenin fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal bileşimini iyileştirerek daha iyi performans göstermesini sağlamaktadır (Shankar vd. 2011). Sıcaklık gradyanına bağlı olarak ön ısıl işlem süreci hafif (200–235°C), orta (235–275°C) ve şiddetli (275–300°C) olarak sınıflandırılabilir. Ön ısıl işlem sırasında, biyokütlerdeki su uzaklaştırılır ve CO ve CO₂ formunda büyük miktarda düşük moleküler ağırlıklı oksijenatların salınımı gerçekleşir. Bu nedenle, ön ısıl işlem, biyokütle kütle verimini düşürmesine rağmen enerji yoğunluğunu üst ısıl değeri ve karbon içeriğini iyileştirebilmektedir (Dai vd. 2020). Kimyasal olarak bakıldığında, ön ısıl işlemin temel prensibi oksijenin uzaklaştırılmasıdır, böylece işlenmiş biyokütlenin O/C oranı düşük olur (Dai vd. 2019). Genel olarak ön ısıl işlem sırasında kütlelerin %70'i katı ürün olarak tutulurken %30'u yoğunlaşabilen ve yoğunlaşamayan ürünlere dönüşmektedir. Sistemin enerji verimliliği, ön ısıl işlem sırasında kaybedilen ürünün ısı kaynağı olarak sisteme yeniden tanıtılmasıyla iyileştirilebilmektedir. Ön ısıl işlem biyokütle kaynağının öğütülebilirlik, parçacık şekli, boyutu ve dağılımı gibi fiziksel özelliklerini, aynı zamanda, karbon ve hidrojen içeriği, kalorifik değeri gibi özelliklerini geliştirmektedir. Ham biyokütle ile karşılaştırıldığında, işlenmiş biyokütlenin karbon içeriği ve kalorifik değeri ağırlıkça %15–25 artarken, nem içeriği < %3'e düşmektedir (Shankar vd. 2011). Ön ısıl işlem ve pirolizin entegre edilmesi ile biyoyağ üretiminin tekno-ekonomik fizibilitesinin iyileştirilmesi ve biyoyağın tam olarak ticarileştirilmesininin kolaylaşması beklenmektedir (Dai vd. 2020). Günümüzde biyokütlenin ön ısıl işlemi hala deneysel bir teknolojidir fakat elde edilen ürünlerin özelliklerine göre gelecek vadeden bir teknoloji gibi görünmektedir (Ribeiro vd. 2018).

2.2.6.3 Ko-piroliz

İdeal sıvı yakıt üretmek için teknik geliştirmede basitlik ve etkinlik en önemli faktörlerdir. Bu bağlamda, biyokütlenin ko-pirolizi, bu iki kriteri karşılayarak umut vadeden bir tekniktir. Ko-piroliz, hammadde olarak iki veya daha fazla farklı malzemeyi içeren bir

işlemdir. Literatürde birçok çalışmada, biyokütlenin ko-pirolizinin, sistem üzerinde herhangi bir iyileştirme olmaksızın yağ miktarını ve kalitesini başarılı bir şekilde iyileştirdiği gösterilmiştir. Ko-piroliz cazip performans/maliyet oranları nedeniyle endüstrideki uygulamalar için umut vadetmektedir. Bu tekniğin başarısı esas olarak işlem sırasında farklı malzemelerin reaksiyonundan kaynaklanan sinerjik etkide yatmaktadır (Abnisa ve Daud 2014).

2.3 Refrakterler

Refrakterler, genellikle 1000°C'yi aşan yüksek sıcaklıklarda kullanılan, inorganik, metalik olmayan malzemelerdir. Refrakter malzemeler çoğunlukla çelik, cam eritme fırınları, yakma fırınları ve çimento fırınlarında kullanılmaktadır. Refrakterler kimyasal bileşenlerine ve şekillerine göre sınıflandırılmaktadır.

2.3.1 Kimyasal Bileşim

Refrakterler yüksek alümina, şamot, düşük alümina, silikat malzemeler vb. içermektedir ve bu bileşenler Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ve CaO gibi bileşenlerin miktarına bağlıdır. Ayrıca, karbon ile birlikte yukarıda bahsedilen metal oksit bileşenleri içeren karbon refrakterler bulunmaktadır. Bu karbon içeren refrakterler, düşük ısıl genleşme ve düşük cüruf geçirgenliği özelliklerine sahiptir. Eklenen karbon ayrıca yüksek korozyon direnci, termal şoka karşı yüksek direnç ve yüksek fiziksel darbe direnci sağlamaktadır.

2.3.2 Refrakter Şekli

Refrakterler, şekillendirilmiş refrakterler veya şekillendirilmemiş refrakterler olarak sınıflandırmaktadır. Şekillendirilmiş refrakterler ayrıca, kullanılan imalat işlemine bağlı olarak ayrıntılı olarak sınıflandırılmaktadır. Şekillendirilmemiş refrakterler ise yapım yöntemine göre detaylı olarak sınıflandırılmaktadır.

2.3.3 Refrakterlerde Kullanılan Bağlayıcılar

Refrakterlerde bağlayıcı olarak inorganik ve organik maddeler kullanılmaktadır. İnorganik bağlayıcılar genellikle $MgCl_2$ ve diğer tuzlar, sodyum fosfat ve alüminyum oksit çimentosudur. Esas olarak karbon içermeyen refrakterler ve şekillendirilmemiş refrakterler için bağlayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Kullanılan organik bağlayıcılar arasında ise melas, polivinil alkol, fenolik reçine, furan reçinesi, zift bulunmaktadır (Pilato 2010).

2.3.3.1 Bağlayıcı Olarak Kullanılan Fenolik Reçinenin Özellikleri

Diğer refrakter bağlayıcılarına göre fenolik reçinelerin yapışkanlığı ve yaş dayanımı yüksektir. Termoset reçine olarak kürlendiğinde yüksek yaş gövde dayanımı sağlar. Sabit karbon oranı yüksektir ve karbonlaşma yüksek olduğunda dayanıklıdır. Bağlayıcı olarak zift kullanıldığı duruma göre tehlikeli özellikler ve endüstriyel hijyen endişeleri daha düşüktür.

2.3.3.2 Bağlayıcı Olarak Fenolik Reçine Kullanımının Çevreye Etkisi

Refrakter bağlayıcı için fenolik reçine kullanıldığında, kürlenme ve ateşleme sırasında gazlar oluşmaktadır. Kürlenme sırasında oluşan temel gazlar Çizelge 2.4'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.4 Kürlenme sırasında oluşan ana uçucular (Pilato 2010).

Fenolik Reçine Türü	Oluşan Temel Uçucular
Resol (etilen glikol çözücü)	Etilen glikol, su, fenol, formaldehit
Novolak (etilen glikol çözücü, eklenmiş heksametilentetramin)	Etilen glikol, su, fenol, amonyak/aminler

Resol reçineleri kullanıldığında uçucular, resol yoğunlaştırma reaksiyonundan elde edilen su, fenol, resoldeki mevcut miktara bağlı olarak bir miktar formaldehit ve reçinede bulunan çözücünden oluşmaktadır. Novolak reçinelerde ise, reçinede bulunan

hekzametilentetramin, çözücü ve fenolün reaktif ayrışmasından kaynaklanan amonyak/aminler ana bileşenlerdir. Bu nedenle, çevreyi etkileyen bileşenler, Çizelge 2.4'te gösterildiği gibi, esas olarak reçinede bulunan fenol, formaldehit ve heksametilentetramin reaksiyonundan elde edilen amonyak/aminlerdir (Pilato 2010).

2.3.4 MgO-Karbon Refrakterleri

Magnezyum-karbon (MgO-C) refrakterleri yaklaşık olarak %12–18 toplam karbon içermektedir ve birincil karbon kaynağı grafitir. MgO–C refrakterler, karbon kaynağı olarak grafitin kullanılmasıyla arzu edilen özelliklere sahiptir ve temel fırın ve elektrikli ark fırınlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. MgO-C refrakterleri cazip kılan özelliklerinden bazıları yüksek ısı dayanıklılığı, yüksek erime noktası, mükemmel termal şok direnci, düşük ısıl genleşme, yüksek ısıl iletkenlik, düşük elastikiyet ve daha az cüruf penetrasyonu ve erimiş metal ile ıslanabilirlik sayesinde yüksek korozyon direncidir. Bununla birlikte, grafitin oksitlenmesiyle oluşan dökülme ve gözenek oluşumu, MgO – C refrakterlerin mekanik ve termal özelliklerinde bozulmalara neden olmaktadır. Bu refrakterler, karbonun cüruf tarafından ıslatılabilirliğinin düşük olması nedeniyle mükemmel korozyon direncine sahiptir, bu durum MgO – C refrakterlerinin hizmet ömrünün uzun olmasına sebep olmaktadır. Ancak karbonun yüksek sıcaklıklarda oksidasyonundan sonra cüruf bozunduğu için MgO – C refrakterinin yapısına nüfuz edebilmektedir. Bu nedenle, karbonun oksidasyonunu önlemek için metaller, bileşikler veya alaşımlar gibi antioksidanlar eklenmektedir (Bahtli vd. 2019).

2.4 Litreatür Taraması

Chen vd. (2017) çalışmasında sıvı ürün verimini arttırmak için biyokütle kaynağı olarak ağırlıklı olarak selülozdan oluşan atık gazeteyi seçmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ise düşük fiyatı ve nispeten yüksek hidrojen içeriğine sahip olması ile hidrojen verici olarak seçilmiş ve atık gazete ile ko-pirolizi gerçekleştirilmiştir. Atık gazete: YYPE besleme oranının (100: 0, 75:25, 50:50, 25:75, 0: 100) ve sıcaklığın (500–800°C) ürün dağılımı üzerindeki etkileri araştırılmış ve ko-piroliz sırasındaki etkileşim mekanizması önerilmiştir. Hızlı ko-piroliz işlemi uygulanarak, maksimum hidrokarbon ve alkol

verimleri besleme oranı kütleye 50:50 ve sıcaklık 600°C olduğunda %85.88 olarak elde edilmiştir. YYPE kullanımının hidrojen takviyesi ve deoksidasyon ile aldehytlerin ve ketonların dallı hidrokarbonlara dönüşmesine sebep olduğu gözlemlenmiştir. Atık gazetenin bozunmasından kaynaklanan radikaller ile birlikte YYPE ürünleri düşük karbon numaralı doğrusal hidrokarbonların oluşumuna neden olmuştur. YYPE bozunmasından elde edilen aktif radikal alanlara sahip hidrokarbonların atık gazetenin bozunmasından elde edilen hidroksil ile etkileşime girerek doğrusal uzun zincirli alkollerin oluşmasına yol açtığı belirtilmiştir. Ayrıca, ko-piroliz işleminin elde edilen yağın kalitesini arttığı, yağın 0 numaralı ticari dizele yakın özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir.

Dewangan vd. (2016) çalışmasında plastiğin biyokütle ile ko-pirolizinin elde edilen pirolitik yağa etkisini araştırmıştır. Şeker kamışı küspesi, düşük yoğunluklu polietilen ve bunların farklı oranlardaki karışımlarının pirolizi, $20 \pm 1^\circ\text{C} / \text{dk}$ ısıtma hızında 350 ila 600°C arasında değişen sıcaklıklarda yarı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şeker kamışı küspesi ve düşük yoğunluklu polietilenin pirolizinden elde edilen maksimum biyoyağ oranları sırasıyla %47.5 ve %74.40 olarak elde edilmiştir. Şeker kamışı küspesi ve düşük yoğunluklu polietilenin ko-pirolizi gerçekleştirildiğinde ise maksimum yağ verimi 1:1 karışım oranı ve 500°C'de %52.75 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın, piroliz verimi üzerinde büyük bir etkisi olduğu çalışmada belirtilmiştir. Ko-piroliz işleminin sadece şeker kamışı küspesinin pirolizinden elde edilen yağ ile karşılaştırıldığında yağın kalorifik değerinde önemli bir iyileşmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir.

Meng vd. (2012) çalışmasında ön ısıtma işleminden (torrefaction) geçmiş çam üzerinde hızlı piroliz uygulamış ve ısıtma işleminin elde edilen biyoyağların özelliklerine etkisini incelemiştir. Yapılan analizler sonucunda piroliz işleminden önce biyokütleyle ısıtma işlemi uygulamanın biyokütle kaynağının oksijen içeriğini azaltmada potansiyel bir yöntem olduğu öne sürülmüştür. Ön ısıtma işleminin, su, karbondioksit ve karbon monoksit kaybederek O₂ içeriğini önemli ölçüde azalttığı gözlemlenmiştir. Isıtma işleminin şiddeti arttıkça oluşan biyoyağ verimi azalırken çar veriminin arttığı belirtilmiştir. GC-MS analizi ile ön ısıtma işlemiyle elde edilen biyoyağların kimyasal bileşimi analiz edilmiş ve yüksek miktarda pirolitik lignin içeriklerine sahip olduğu görülmüş ve bu yöntemin

fenolik bazlı kimyasalların üretiminde iyi bir potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir. Özet olarak ısıl işlemin, yüksek kaliteli biyoyağ üretmek için etkili bir ön işlem olduğu öne sürülmüştür.

Zheng vd. (2013) çalışmasında ön ısıl işlemin biyoyağ kalitesini artırmadaki etkisini incelemek adına biyokütle kaynağı olarak kullandığı mısır koçanlarına piroliz işlemi öncesinde auger reaktörde 250-300°C sıcaklığında ve 10-60 dakika alıkonma süresiyle ısıl işlem gerçekleştirmiştir. Yüksek kalitede biyoyağ elde etmek için ön ısıl işlemden geçirilmiş mısır koçanlarının kabarcıklı akışkan yatak reaktöründe 470°C’de hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmaları sonucunda ön ısıl işlem uygulandığında biyoyağın ısıl değeri ve pH’ında iyileşmeler olduğu görülmüştür; fakat ön ısıl işlem sıcaklığı arttıkça elde edilen biyoyağ veriminde azalma gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Gerçekleştirdikleri analizler sonucunda ön ısıl işlem sırasında mısır koçanlarındaki buharlaşma, çapraz bağların oluşması ve kömürleşmeden dolayı biyoyağ veriminde azalma meydana gelmiş olabileceği düşünülmüştür. GC-MS analizi sonucunda, biyoyağdaki asetik asit ve furfural içeriğinin artan kavurma sıcaklığı veya alıkonma süresi ile azaldığı belirtilmiştir. Çalışmaları sonucunda biyokütle kaynağında çapraz bağlar oluşması ve kömürleşme kısıtlanabilirse piroliz öncesi ısıl işlemin biyoyağ kalitesini artırmak için etkili bir yöntem olduğunu öne sürmüşlerdir.

Guzelciftci vd. (2020) çalışmasında Japonyada yetişen karaçam ağacı odununun iki aşamalı pirolizini gerçekleştirmiştir. İki aşamalı piroliz işlemi burgu ve akışkan yataklı reaktörlerin seri bağlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, esas olarak burgu ve akışkan yataklı reaktörlerin sıcaklıklarının etkileri ve akışkanlaştırıcı ortamın türü incelenmiştir. Seri bağlanmış iki reaktörün kullanılmasının amacı yüksek fenol üretimi gerçekleştirmektir. Piroliz sonucu elde edilen yağın fenol içeriğinin burgu reaktörünün sıcaklığının artmasıyla yükseldiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda (200 ve 300°C) lignin veya ligninin bozunmasıyla elde edilen ürünlerdeki metoksi grubu ile karbon (benzen) arasındaki bağ kuvvetlerinin zayıflaması olarak belirtilmiştir. Akışkan yatak reaktördeki yüksek sıcaklık, karbon (benzen) ve metoksi grubu arasındaki zayıflatılmış bağ kuvvetini etkin bir şekilde kullanarak fenol oluşumunu desteklemiştir. Akışkanlaştırıcı ortam olarak azot gibi bir inert gazın kullanılması, gaz halindeki

bileşenleri seyrelterek akışkan yataklı reaktör içerisinde üretilen fenolün diğer bileşenlerle reaksiyonunu engellemiş ve bunun fenol üretimi için çok önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Mevcut çalışmada odunun iki aşamalı pirolizi ile maksimum fenol içeriği ağırlıkça yaklaşık %16 olarak elde edilmiştir. Odunun tek aşamalı pirolizinde bu değer %0.1- 3.8 arasında değişmektedir.

Hopa vd. (2019) çalışmasında şeker kamışı, haşhaş kapsülü ve pirinç kabuğunun sabit yataklı reaktörde, azot atmosferinde 550°C’de piroliz ve ko-piroliz işlemlerini gerçekleştirmiştir. Kullanılan biyokütle kaynağının nem (%5–8), kül (%4–17), uçucu madde (%60–76) ve sabit karbon analizleri (%11–24) gerçekleştirilmiştir. Biyokütle kaynaklarının ayrı ayrı pirolizi gerçekleştirildiğinde en yüksek biyoyağ verimi (%27.4) şeker kamışının pirolizi ile elde edilmiştir. İkili biyokütle karışımlarının ko-pirolizi gerçekleştirildiğinde ise en yüksek biyoyağ verimi pirinç kabuğu ve şeker kamışı küspelerinin karışımından elde edilmiştir. Bu iki biyokütle kaynağının ayrı ayrı pirolizi ile elde edilen ortalama biyoyağ verimi %23.9 iken, biyokütle karışımlarının ko-pirolizi ile elde edilen biyoyağ veriminin %28.4 olduğu görülmüştür. Bu durumun biyokütle kaynakları arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı öne sürülmüştür. Pirolizde kullanılan biyokütlerdeki toplam kül içeriği arttıkça biyoyağ veriminin düştüğü ve katı ürün içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen biyoyağların karakterizasyonu sonucunda tüm biyoyağların esas olarak alifatik ve oksijenli bileşiklerden oluştuğu görülmüştür. Biyoyağların kalorifik değerleri kalorimetre bombası ile belirlenmiştir. GC-MS analizlerine göre yüksek yağ asidi ve ester içeriğine sahip biyoyağlarda yüksek kalorifik değerler gözlemlendiği belirtilmiştir. Elde edilen en yüksek kalorifik değer 29.68 MJ kg⁻¹ olup, haşhaş kapsülü ve şeker kamışı küspesi karışımının ko-pirolizi ile elde edilmiştir.

Naqvi vd. (2014) çalışmasında pirinç kabuğunun pirolizini gerçekleştirmiş, sıcaklık ve katalizörün elde edilen biyoyağın verimine ve özelliklerine etkisini incelemiştir. Sıcaklığın ürün verimine ve özelliklerine etkisini incelemek üzere 350-600°C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Piroliz sıcaklığı 350-450°C aralığındayken artan sıcaklıkla biyoyağ veriminin arttığı gözlemlenmiş fakat 450°C’den sonra 600°C’ye kadar çıktığında yağ veriminde azalma görülmüştür. En yüksek biyoyağ verimi ağırlıkça

%35.5 ile 450°C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Katalizörün etkisini araştırmak amacıyla 450°C piroliz sıcaklığında çeşitli katalizör biyokütle (0.5-2) oranlarında deneyler yapılmıştır. Katalizör kullanılmayan pirolizle karşılaştırıldığında, katalizörün varlığı yüksek kalorifik değer ve yüksek su içeriği ile birlikte düşük yağ verimine sebep olmuştur. Katalizör biyokütle oranı 0.5 olduğunda elde edilen biyoyağın yüksek oranda fenol ve fenolik bileşikler içerdiği gözlemlenmiştir.

Bakar ve Titiloye (2013) çalışmalarında biyoyağ elde etmek için sabit yataklı bir reaktörde katalizör varlığında pirinç kabuğu küspesinin pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Katalitik piroliz deneyleri için katalizör olarak ZSM-5, Al-MCM-41, Al-MSU-F ve pirinç kabuğu külü kullanılmış ve biyoyağ özelliklerindeki ve verimdeki değişiklikleri analiz etmek için karşılaştırma yapılmıştır. Katalitik ve katalitik olmayan biyoyağın özellikleri su içeriği, pH, asit sayısı, viskozite, yoğunluk ve kalorifik değer açısından analiz edilmiştir. Analizler sonucunda biyoyağın kimyasal bileşimi, ZSM-5'in aromatik hidrokarbonların ve hafif fenollerin üretimini artırdığını, Al-MCM-41'in ise asetik asit üretimini azalttığını göstermiştir. Besleme stoğundaki kükürt içeriği çok düşük olduğu için katalizörün zehirlenmesinin bir sorun teşkil etmediği öne sürülmüştür. Pirinç kabuğu çok yüksek kül içeriğine sahip olduğu için, mevcut inorganik elementlerin halihazırda besleme stoğu üzerinde katalitik bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Bu sebeple pirinç kabuğu külü zeolit katalizörlerine daha ucuz bir alternatif olarak kullanılmış ve biyoyağ kalitesini makul ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Katalizör kullanılan çalışmalarda elde edilen biyoyağın kalorifik değerinin ve su içeriğinin arttığı, viskozite, yoğunluk ve asit sayısının azaldığı gözlemlenmiştir.

Chai vd. (2018) çalışmasında 100-500 g/saat besleme hızına sahip akışkan yataklı reaktör ile laboratuvar ölçekli bir katalitik piroliz ünitesi tasarlamıştır. Reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ve katalizörün konumunun elde edilen piroliz ürünlerine etkisi incelenmiştir. Biyokütlenin piroliz mekanizması Py-GC-MS analizleri ile incelenmiştir. Biyoyağın yüksek verim ve kalitede elde edilmesi için optimum sıcaklık değeri 500°C olarak belirtilmiştir. En yüksek biyoyağ verimi 500°C de kütlece %46.9 olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda çar veriminin kütlece %30.0 ve yoğunlaşmayan gazların veriminin kütlece %23.1 olduğu gözlemlenmiştir. Biyoyağ örneklerinde minimum su içeriği

500°C’de %13.39±0.22 olarak elde edilmiştir. Katalizörün biyoyağın su içeriğini arttırdığı, kül içeriği, üst ısıl değer, katı madde içeriği ve viskoziteyi azalttığı gözlenmiştir. Biyokütle kaynağının hızlı pirolizi sürecinde, selüloz, hemiselüloz ve lignin monomerlerine dönüşmüştür. Daha sonra bu monomerlerden izomerizasyon reaksiyonu, dehidrasyon reaksiyonu, retro-aldol reaksiyonu, esterifikasyon ve karbonil reaksiyonu gibi bir dizi reaksiyonla bazı kimyasallar üretilmiştir. Katalitik pirolizde katalizörün aktif bölgesinin oksijen giderici görevi gördüğü belirtilmiştir. Hidrokarbon radikallerinin havuzu, monomerlerin termal çatlamaıyla oluşmuştur. Daha sonra bu radikaller arasındaki reaksiyonlarla nispeten kararlı bazı kimyasallar oluştuğu gözlemlenmiştir.

Bahtli vd. (2019) çalışmasında atık lastiklerin pirolizi ile elde edilen fenolik reçine ve pirolitik sıvı gibi farklı bağlayıcılar kullanarak Mg-O refrakterlerin korozyon davranışlarına etkisini incelemiştir. Ayrıca bağlayıcı türlerine göre gözenekliliğin refrakterlerde korozyon direncine etkisi incelenmiştir. Korozyona uğramış MgO-C refrakterlerin mikro yapıları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDX) ile karakterize edilmiştir. Analiz sonuçları, sadece fenolik reçine ile üretilen K1 refrakterin en düşük gözenekliliğe (%1.37) sahip olduğunu ve pirolitik sıvı kullanılarak üretilen K2 refrakterin pirolitik sıvının daha düşük bağlayıcı etkisine bağlı olarak en yüksek gözenekliliğe (%5.37) sahip olduğunu göstermiştir. Çalışma sonucunda, pirolitik sıvı kullanılarak üretilen refrakterlerin, bağlayıcı olarak fenolik reçinenin kullanılmasıyla üretilen refrakterlere göre daha yüksek gözenekliliğe ve daha düşük korozyon direncine sahip olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Deney Sistemi

Deneyle Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan, biyokütle kaynaklarının yüksek sıcaklıklarda parçalanmalarını ve parçalanma sonucu oluşan katı ve sıvı ürünlerin analiz edilmek üzere ayrılarak depolanmasını sağlayan yavaş (Şekil 3.1) ve hızlı piroliz (Şekil 3.2) cihazlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Deneyleerde kullanılan yavaş piroliz cihazı.

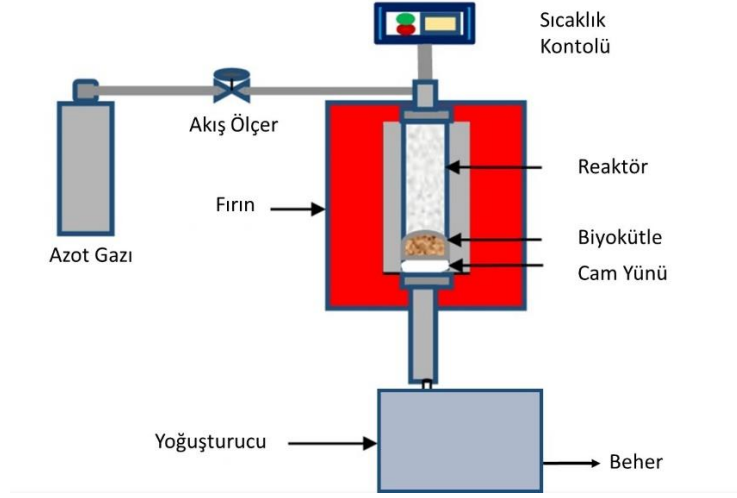
Cihazlar paslanmaz çelikten imal edilmiş reaktör haznesine sahiptir. İstenildiğinde sistemden ayrılıp temizlenebilir hareketli hazne debisi ve basıncı ayarlanabilir itici gaz (Azot) girişi bulunmaktadır. Yavaş piroliz cihazının ısıtma hızı 10°C/dk, hızlı piroliz cihazının ısıtma hızı yaklaşık 100-200 °C/dk'dır. Cihazlardaki programlanabilme özelliği ile istenilen proses şartları kaydedilerek otomatik olarak çalıştırılmaları mümkündür. Kolay montaj kitleri sayesinde sistemin temizlik ve yeni şarj hazırlıkları için takılıp

sökülmesi kurulumu oldukça kolaydır. Tüm sistem %100 sızdırmazlığa sahiptir. Her iki cihazda da reaksiyon sonucu oluşan sıvı ürün paslanmaz çelikten imal edilmiş yoğuşurma ünitesi sayesinde sıvı toplama haznesinde ve trap haznelerinde toplanır. Sıvılaştırılmayan gaz ürün sistem sonuna opsiyonel olarak ilave edilecek bir gaz analiz cihazı ile kontrol edilebilir ya da yakma ucu kullanılarak yakılır veya havalandırma sistemine bağlanarak laboratuvar ortamının dışına atılır. Katı ürün ise sistem soğuduktan sonra piroliz haznesinden alınır.



Şekil 3.2 Deneylede kullanılan hızlı piroliz cihazı.

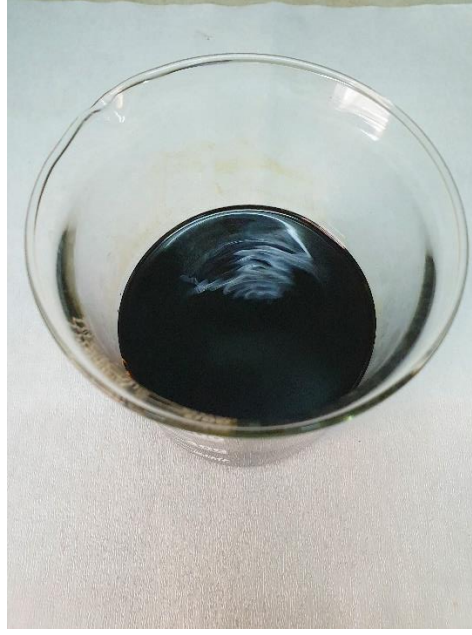
Çalışmalar sırasında biyokütle kaynağı olarak Edirne Erdoğanlar Gıda Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti'den temin edilen pirinç kabuğu küspesi ve Afyon Alkaloid Fabrikası'nın ana atık ürünü olan haşhaş küspesi kullanılarak yüksek oranda fenol içeriğine sahip biyoyağ elde edilmesi amaçlanmıştır. Katalizörün elde edilen biyoyağ üzerindeki etkisini incelemek amacı ile amonyum formundaki Zeolit β ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 25:1, Alfa Aesar), hidrojen formuna dönüştürülerek kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında kullanılan deney seti, Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Piroliz reaktörünün şematik gösterimi (Kasim vd. 2018).

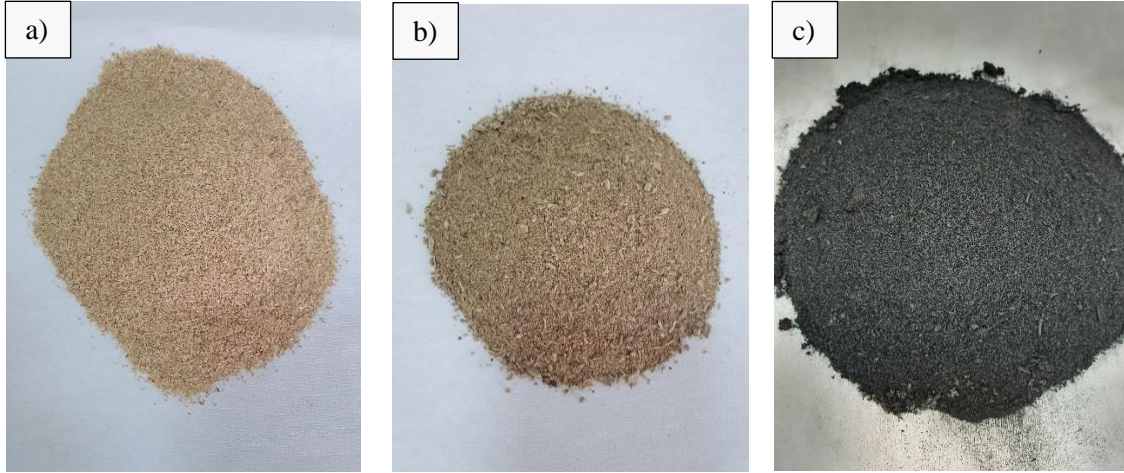
3.2 Deneysel Yöntem

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin mekanik rondo ile tanecik boyutu küçültülmüştür. Her iki biyokütle kaynağı elek gözenek boyutları 1.6 mm ve 0.070 mm arasında olan mekanik elekten geçirilmiş ve tanecik boyutu <math><0.850\text{ mm}</math> olanlar piroliz işleminde kullanılmak üzere alınmıştır. Belirli oranlarda ikili karışımlar (%50 pirinç küspesi-%50 haşhaş küspesi, %75 pirinç küspesi-%25 haşhaş küspesi) hazırlanmıştır. Literatürde azot atmosferinin reaktör içerisinde oluşan fenolün diğer bileşenlerle reaksiyonunu azaltarak fenol üretimini arttırdığı gözlemlendiğinden azot atmosferinde çalışılmıştır (Guzelciftci vd. 2020). Numune, oda sıcaklığından (25°C), belirli bir son sıcaklığa ($>500^{\circ}\text{C}$) kadar ısıtılmış ve son sıcaklıkta bekletilmiştir. Oluşan buharlar, reaktör çıkışına bağlı bir tutma sisteminde yoğunlaştırıldıktan sonra yoğuşturucu kısımdan toplama kabına alınmıştır. Reaktörün yoğuşturucu kısmında kalan biyoyağlar diklorometan (DKM) ile yıkanarak alınmıştır. Bundan sonraki aşamada organik faz (DKM + biyoyağ), bir ayırma hunisi ile sulu fazdan ayrılmıştır. Çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve elde edilen biyoyağın verimi hesaplanmıştır. Elde edilen biyoyağa ait görsel Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Ko-piroliz sonucu elde edilen biyoyağ.

Döner buharlaştırıcı ile çözücünün uzaklaştırılması işleminde tüm deneyler 50°C sıcaklık ve 150 rpm hızında gerçekleştirilmiştir. Reaktördeki katı ürün (çar) tartılmış ve verimi hesaplanmıştır. Şekil 3.5’de kullanılan biyokütle kaynakları ve ko-piroliz sonucu elde edilen çar gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Sırasıyla deneyde kullanılan biyokütle kaynakları; a) pirinç kabuğu küspesi, b) haşhaş küspesi ve c) ko-piroliz sonucu elde edilen çar görselleri.

Oluşan gaz ürünün verimi ise toplam kütle denliğinden elde edilmiştir. Optimum değerleri bulmak için farklı sıcaklıklar, farklı oranda biyokütle karışımları ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Piroliz öncesi ısıl işlemin elde edilen biyoyağa etkisini incelemek

amacıyla, hızlı piroliz cihazında biyokütlenin 250°C’de ön ısıtma işlemi gerçekleştirilerek hemen sonrasında ko-piroliz işlemi uygulanmıştır. Daha sonra reaksiyon parametreleri (ko-piroliz sıcaklığı, biyokütle oranı, azot akış hızı) aynı tutularak ön ısıtma gerçekleştirilmeden ko-piroliz işlemi tekrarlanmıştır. Katalizörün etkisini gözlemlemek amacıyla parametreler (ko-piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, biyokütle oranı, azot akış hızı) sabit tutularak hızlı piroliz cihazında ko-piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının elde edilen ürüne etkisini incelemek amacı ile yavaş piroliz cihazı ile diğer parametreler (biyokütle oranı, azot akış hızı, ısıtma hızı) aynı tutularak 500°C ve 550°C’de ko-piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Biyokütle kaynaklarının ko-pirolizinde kullanılan oranların etkisini incelemek amacıyla yavaş piroliz cihazında %75 pirinç küspesi-%25 haşhaş küspesi ve %50 pirinç küspesi-%50 haşhaş küspesi oranlarında çalışılmıştır. Piroliz işlemlerinden sonra elde edilen biyoyağların fenol içeriklerini karşılaştırmak için GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Analizleri gerçekleştirilecek olan 5 adet biyoyağ örneği 1’den 5’e kadar numaralandırılmış ve deneylerde kullanılan piroliz koşulları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Piroliz sonucu elde edilen biyoyağların numaralandırılmaları ve piroliz koşulları.

Biyoyağ İsmi	Biyokütle Kaynağı	Sıcaklık	Piroliz Türü
1 numaralı biyoyağ	%75 pirinç, %25 haşhaş küspesi	550°C	Hızlı Piroliz
2 numaralı biyoyağ	%75 pirinç, %25 haşhaş küspesi	550°C	Ön Isıl İşlem + Hızlı Piroliz
3 numaralı biyoyağ	%75 pirinç, %25 haşhaş küspesi	550°C	Katalizör + Hızlı Piroliz
4 numaralı biyoyağ	%75 pirinç, %25 haşhaş küspesi	500°C	Yavaş Piroliz
5 numaralı biyoyağ	%50 pirinç, %50 haşhaş küspesi	500°C	Yavaş Piroliz

3.2.1 Piroliz Öncesi Isıl İşlem Deneyi

Deneyde %75’i pirinç kabuğu küspesi, %25’i haşhaş küspesi olacak şekilde 25 gram biyokütle kaynağı hazırlanmış (17.75 g pirinç kabuğu küspesi, 6.25 g haşhaş küspesi) ve reaktörün içerisine konulmuştur. Hızlı piroliz cihazının azot akış ölçerindeki en az değer olan 6 L/saat akış hızı ayarlanmış ve azot gazı sisteme gönderilmiştir.

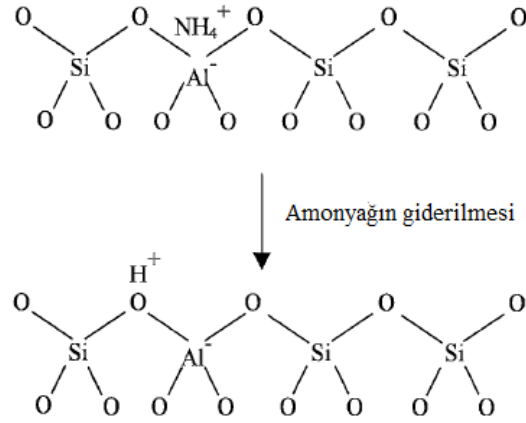
Öncelikle ön ısıl işlem gerçekleştirilmeden hızlı piroliz cihazında deney yapılmıştır. Deneyde ko-piroliz sıcaklığı 550°C olarak seçilmiştir. Ko-piroliz işlemi için 3 dakikada 550°C'ye çıkılmış ve 550°C'de 7 dakika bekletilmiştir. Sonrasında cihazın toplama hazneleri DKM ile yıkanmış ve biyoyağ alınmıştır. Organik faz sulu fazdan ayırma hunisi ile ayrılıp döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen biyoyağ (1 numaralı biyoyağ) , çar ve su miktarları kaydedilmiştir.

Ön ısıl işlemin etkisini görmek amacıyla 25 gram biyokütle kaynağının sıcaklığı öncelikle 2 dakikada 250°C'ye çıkarılmış ve 3 dakika 250°C'de bekletilmiştir. Sonrasında 3 dakikada 550°C sıcaklığa çıkılmış ve bu sıcaklıkta numune 7 dakika bekletilmiştir (Süreler cihazın maksimum hızda belirli derecelere çıkabilmesine göre seçilmiştir). Biyoyağın ayrılması işlemlerinden sonra elde edilen biyoyağ (2 numaralı biyoyağ), çar ve su miktarları kaydedilmiştir.

3.2.2 Katalizörün Etkisinin İncelenmesi

3.2.2.1 Katalizörün Hidrojen Formuna Dönüştürülmesi

Literatürde daha yüksek asitliğe veya daha düşük Si/Al oranlarına sahip zeolitlerin, başlangıçtaki piroliz reaksiyonları sırasında parçalanma reaksiyonlarını teşvik etmede etkili oldukları gösterilmiştir (Mihalcik vd. 2011). Bu sebeple amonyum formundaki Beta zeoliti (NH_4^+ - β) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) hidrojen formuna (H^+ - β) dönüştürülmüştür. Literatür bilgilerinden yararlanılarak NH_4^+ - β zeoliti 500°C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiş ve hidrojen formu elde edilmiştir (Zhang vd. 2019). Isıl işlem ile amonyağın giderilmesi ve zeolitin H^+ formuna dönüştürülmesi Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Kalsinasyon fırını olarak Protherm marka (Şekil 3.7) yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Isıl işlem ile NH₃ giderilmesi ve zeolitin H⁺ formuna dönüştürülmesi (Szostak 1989).



Şekil 3.7 Kalsinasyon için kullanılan yüksek sıcaklık fırını.

3.2.2.2 Katalizör Miktarının Termogravimetrik Analiz ile Belirlenmesi

%75 pirinç küspesi ve %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynaklarına ağırlıkça %5'i ve %3'ü oranlarında H-β zeoliti eklenmiştir. Farklı oranlarda zeolit içeren biyokütle kaynaklarının termal davranışını inceleyebilmek amacıyla Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarı'nda bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Analizler 10°C/dk ısıtma hızında ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TG ve DSC verileri incelenerek piroliz işleminde kullanılması gereken katalizör miktarına karar verilmiştir.

3.2.2.3 Hızlı Piroliz Cihazında Katalizör ile Piroliz İşlemi

Katalizörün etkisini incelemek için %75 pirinç küspesi, %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağı ağırlıkça %3'ü kadar H- β zeoliti ile karıştırılmıştır. Hızlı piroliz cihazında 3 dakikada 550°C sıcaklığa çıkılmış ve 7 dakika 550°C'de beklenmiştir. Daha önceden gerçekleştirilen hızlı piroliz parametreleri kullanılmış böylelikle katalizörün elde edilen biyoyağ (3 numaralı biyoyağ) verimine etkisi gözlemlenmiştir.

3.2.3 Farklı Sıcaklıklarda Ko-piroliz

Gupta vd. (2016) çalışmasında pirinç kabuğu küspesinin pirolizinde 500°C ve daha yüksek sıcaklıklarda yüksek biyoyağ verimi elde edildiği belirtilmiş ve en yüksek biyoyağ verimi 550°C'de elde edilmiştir. Bu sebeple ilk aşamada ko-piroliz işlemi 550°C'de gerçekleştirilmiştir. %75 pirinç kabuğu küspesi, %25 haşhaş küspesi içeren 200 g biyokütle kaynağı yavaş piroliz reaktörüne yerleştirilmiştir. 10°C/dk hızında 550°C'ye çıkarılmış ve 550°C'de numune 20 dakika bekletilmiştir. Ko-piroliz sırasında 0.3 L/dk N₂ sisteme gönderilmiştir. Sistemin soğuması beklendikten sonra cihazdaki ara boru ve yoğuşturucunun içerisinde kalan biyoyağlar DKM ile yıkanarak behere alınmıştır. Elde edilen karışım adi süzgeç kağıdı ile süzülerek içerisindeki partiküllerden arındırılmış, sonrasında ayırma hunisine alınarak biyoyağın içerisindeki su ayrılmıştır. İçerisinden su fazı ayrılan biyoyağ, çözücüsünden de ayrılmak üzere döner buharlaştırıcıya alınmış ve içerisindeki DKM uzaklaştırılmıştır. Elde edilen biyoyağ, çar ve su miktarları kaydedilmiştir.

Sıcaklığın etkisini görmek adına diğer parametreler aynı tutularak deney 500°C'de gerçekleştirilmiş ve elde edilen biyoyağ (4 numaralı biyoyağ) verimi kaydedilmiştir. 550°C'de çalışmanın verime çok fazla bir katkısı olmadığı görüldüğünden enerji tasarrufu da göz önünde bulundurularak yavaş piroliz cihazındaki deneylere 500°C'de devam etmeye karar verilmiştir.

3.2.4 Hammadde İçeriğinin Etkisinin İncelenmesi

Deneyde biyokütle kaynağı olarak kullanılan pirinç ve haşhaş küspesi miktarının biyoyağ verimine etkisini incelemek amacıyla 4 numaralı biyoyağı elde etmek için kullanılan biyokütle oranı haricindeki deney parametreleri sabit tutularak yavaş piroliz cihazında %50 pirinç kabuğı küspesi ve %50 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağının (100 g pirinç kabuğı küspesi, 100 g haşhaş küspesi) ko-pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyoyağ (5 numaralı biyoyağ) verimi hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda %75 pirinç küspesi, %25 haşhaş küspesi içeren karışıma göre biyoyağ veriminin azaldığı görölmüştür.

3.3 Biyoyağın Karakterizasyonu

3.3.1 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Pirinç kabuğı ve haşhaş küspesinin ko-pirolizi sonucunda elde edilen biyoyağların organik bileşen iereklerinin tespit edilmesi amacıyla Orta Doğı Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerde kullanılan GC-MS koşulları izelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 GC-MS analizinde kullanılan çalışma koşulları.

Cihaz	GC-MS (Shimadzu GCMS- QP2020)
GC Koşulları	
Kolon	DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm) (uzunluk x çap x kalınlık)
Enjeksiyon modu	Splitless
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
Akış kontrol modu	çizgisel hız (akış kontrol)
Kolon akışı	1.2 mL.min ⁻¹

Çizelge 3.2 (Devam) GC-MS analizinde kullanılan çalışma koşulları.

Taşıyıcı gaz		Helyum	
Kolon sıcaklık koşulları			
Hız (°C min ⁻¹)	Sıcaklık (°C)	Bekleme süresi (dakika)	
-	40	0	
4	180	0	
6	300	0	
MS Koşulları			
İyon Kaynağı Sıcaklığı	200°C		
Arayüz Sıcaklığı	250°C		
Tarama Aralığı	030-800 m/z		
Kütüphane	Wiley NIST		

3.3.2 Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

Deneyler sonucunda elde edilen 5 adet biyoyağın içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarında bulunan Bruker Tensor 27 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazında, spektroskopik saflıkta kuru potasyum bromür (KBr) ile pelet hazırlanıp üzerine biyoyağ örneklerinden damlatılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.3 Nükleer Manyetik Rezonans (¹H-NMR) Spektroskopisi

Ko-piroliz sonucu elde edilen biyoyağların bileşimini tespit etmek amacıyla ¹H-NMR analizi, Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezinde (AÜBİBAM) bulunan Bruker Ascend 400 MHz NMR Spektrometre cihazında gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak kloroform-d (CDCl₃) kullanılmış ve elde edilen spektrumlar alifatik, alkoksi, olefinik ve aromatik olmak üzere dört ana gruba ayrılmıştır.

3.3.4 Viskozite Tayini

%50 pirinç kabuğu %50 haşhaş küspesi ve %75 pirinç kabuğu %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynaklarının 500°C'de yavaş pirolizi ile elde edilen biyoyağlar çeker ocak

içerisinde bekletilmiş ve viskozite tayini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Biyoyağların viskozite analizleri TS EN ISO 3104 test metoduyla, 40°C’de gerçekleştirilmiştir.

3.3.5 Termogravimetrik Analiz

Refrakter üretiminde bağlayıcı olarak kullanılacak olan %75 pirinç kabuğu ve %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağının 500°C’de yavaş pirolizi ile elde edilen biyoyağın (4 numaralı biyoyağ) termal davranışını inceleyebilmek amacıyla termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarın’da bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Analizler 10°C/dk ısıtma hızında ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.4 Biyoyağın MgO-C Refrakter Tuğlalarda Bağlayıcı Madde Olarak Kullanılması

Çalışmada en ekonomik yolla elde edilen, yüksek biyoyağ verimi ve fenol içeriğine sahip, %75 pirinç küspesi ve %25 haşhaş küspesinin 500°C’de yavaş piroliz cihazında ko-piroliz işleminden sonra elde edilen biyoyağ (4 numaralı biyoyağ), MgO-C refrakter tuğla üretiminde bağlayıcı madde olarak kullanılmıştır. Elde edilen refrakter tuğlaya fiziksel, mekanik testler ve ısıl şok testleri uygulanmış, endüstride kullanılan referans reçine ile elde edilen refrakter tuğlanın özellikleriyle karşılaştırması yapılmıştır. Kullanılan bağlayıcılar ve isimlendirmeleri Çizelge 3.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Refrakter tuğla üretiminde kullanılan bağlayıcılar.

İsmlendirme	Bağlayıcı Türü
R	Sektörde yaygın olarak kullanılan endüstriyel bağlayıcı (sıvı reçine + toz novalak)
B	%75 pirinç kabuğu küspesi ve %25 haşhaş küspesinin ko-pirolizinden elde edilen biyoyağ

Çizelge 3.4’te belirtilen kompozisyonlar özel yapım mikserde karıştırılmış, ardından Hürsan marka 100 tonluk preste 100 MPa basınç uygulanarak 5 adet 50 mm x 50 mm x

50 mm ebatlarında kare prizma şeklinde refrakter malzemeler elde edilmiştir. Aynı kompozisyona sahip refrakter malzemeler 100 MPa basınç uygulanarak 25 mm x 25 mm x 150 mm ebatlarında çubuk şeklinde hazırlanmıştır. Şekillendirme sonrasında her numune temperlemeye hazır hale getirilmiş ve Nabertherm N11/R model kül fırınında 250°C’de 3 saat bekletilerek temperlenmiştir. Isıtma hızı olarak 5°C/dk kullanılmıştır (Bahtlı vd. 2018).

Çizelge 3.4 Refrakter kompozisyon reçetesi (%).

	1-4 mm MgO	0-1mm MgO	Toz MgO	Pul Grafit	Reçine	Sıvı Atık	Novalak	Hegzamin	Antioksidan
K1	50	30	10	10	2	0	2	0,02	1
K2	50	30	10	10	0	2	2	0,02	1

3.4.1 % Açık Gözenek ve Yoğunluk Ölçümü

Yoğunluk ölçümünde kullanılan metod Archimedes prensibine dayanmaktadır. Çizelge 3.3’te belirtilen kompozisyonlardan parçalar kesilmiştir. Atık malzemelerin dağılmasını ve kayba uğramasını önlemek amacıyla kaynatmak yerine oda sıcaklığındaki su içerisinde 24 saat boyunca bekletilerek porlarda yer alan havanın çıkarılması ve porların su ile dolması sağlanmıştır. Sonrasında Archimedes düzeneği hazırlanmış, numuneler yerleştirilerek hassas terazide tartımları alınmış ve numunelerin su içerisindeki ağırlıkları belirlenmiştir (WA). Daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyleri kurularak yüzeylerindeki suyu alınmış, numunelerin yaş ağırlıkları hassas terazi ile belirlenmiştir (WD). Son olarak etüvde kurutulduktan sonra parçaların kuru ağırlıkları tespit edilmiştir (WK). % Görünen porozite ve yığınsal (bulk) yoğunluk değerleri aşağıda verilen eşitliklere göre hesaplanmıştır (ASTM C373 – 18).

$$\% \text{ Görünen Porozite} = \left[\frac{W_D - W_K}{W_D - W_A} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Yığınsal (Bulk) Yoğunluk} = \left[\frac{W_K}{W_D - W_A} \right] \times \rho_{\text{sıvı}} \quad (3.2)$$

3.4.2 Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

3.4.2.1 Soğuk Basma Mukavemet Testi

Liya marka basma test cihazında şekillendirilen numunelere 4 kN/sn hızda 200 ton yük uygulanmıştır. Cihazdan okunan basınç değerleri (N); kesit alanına (mm²) bölünerek mukavemet değeri (MPa) hesaplanmıştır (Bahtlı vd. 2018).

3.4.2.2 3 Nokta Eğme Testi

Malzemelerin mekanik özelliklerini tespit etmek amacıyla 25 mm x 25 mm x 150 mm (genişlik x kalınlık x uzunluk) çubuk şeklinde üretilen malzemelerden 5'er adet numuneye ASTM C1161 standardına uygun olarak Shimadzu AGS-X marka cihazda üç nokta eğme deneyleri yapılmıştır. Mesnetler arası mesafe 125 mm ve üst mesnet ilerleme hızı 0.15 MPa/sn olacak şekilde testler gerçekleştirilmiştir. Denklem (3.3) ve (3.4) kullanılarak elastik modül ve mukavemet değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma_e = \frac{3xF_k x L}{2xbxd^2} \quad (3.3)$$

$$E = \frac{L^3}{4xbxd^3} x m \quad (3.4)$$

σ_e : Mukavemet

E: Elastik Modül

F_k : Kırılma yükü (N)

L : Destekler arası mesafe (m)

b : Numunenin genişliği (m)

d : Numunenin kalınlığı (m)

m : Gerilme-deformasyon ($\sigma - E$) eğrisinin eğimi (N/m)

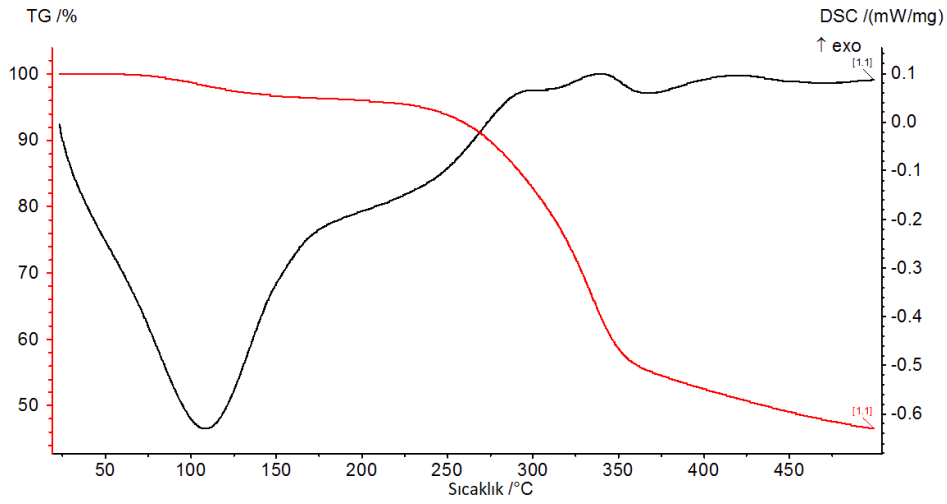
3.4.3 Isıl Şok

Kare prizma şeklinde 50 mm x 50 mm x 50 mm (en x boy x yükseklik) boyutlarında üretilen ve temperlenen her iki kompozisyon için 5'er adet ve aynı kompozisyonlardan çubuk şeklinde 25 mm x 25 mm x 150 mm (genişlik x kalınlık x uzunluk) boyutlarında üretilen malzemelerden 5'er adet alınarak numunelerin ısıl şok deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şamot refrakter malzemesinden yapılan kap içerisinde numunelerin oksitlenmesini önlemek amacı ile numuneler grafit ile kapatılmıştır. Isıl şok deneyleri Nabertherm N11/R kül fırını içerisinde numunelerin 10°C/dk'lık ısıtma hızı ile 1000°C'ye ısıtılması, ardından 1000°C'de 10 dakika bekletilerek fırından alınıp soğuk su içerisine atılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Bahtlı vd. 2018).

4. BULGULAR

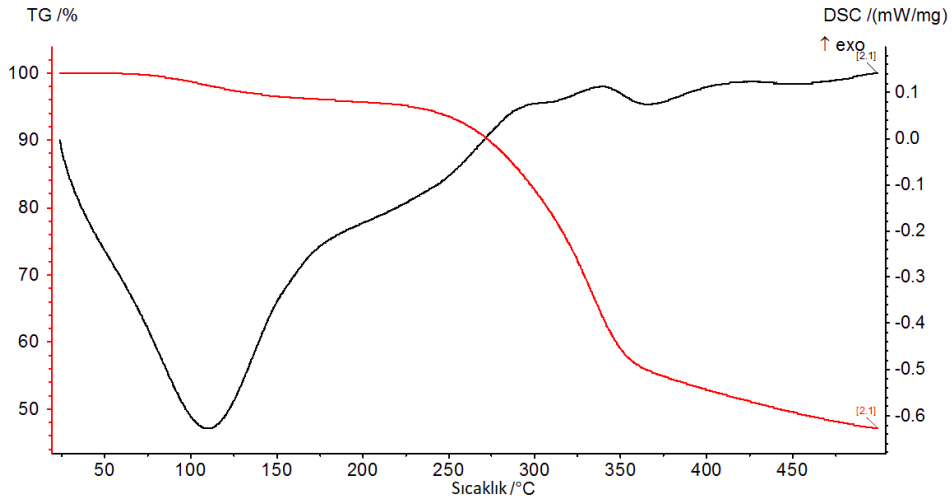
4.1 Katalizör İçeren Biyokütle Kaynağının Termogravimetrik Analizi

Farklı oranlarda katalizör içeren biyokütle kaynaklarının termal davranışını inceleyebilmek amacıyla 10°C/dk ısıtma hızında ve argon atmosferinde termogravimetrik analiz gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %3 ve %5 zeolit kullanılmasıyla TG ve DSC eğrilerinde belirgin bir fark gözlemlenmemiştir. Ağırlıkça %3 H-β zeoliti içeren biyokütle kaynağının termal analiz sonucu Şekil 4.1’de, ağırlıkça %5 H-β zeoliti içeren biyokütle kaynağının termal analiz sonucu ise Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Ağırlıkça %3 H-β zeoliti içeren biyokütle kaynağının (%75 pirinç küspesi, %25 haşhaş küspesi) TG ve DSC eğrileri.

TG verilerine dayanarak, biyokütle kaynağının termal stabilite verileri analiz edilmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde selüloz ve lignine özgü termal bozunma eğrileri gözlemlenmektedir (İsa vd. 2011). 110°C’ye kadar olan bölge nem kaybını göstermektedir. Şekil 4.1’de TG eğrisi incelendiğinde toplam kütle kaybının %54.84, atık miktarının ise %45.16 olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 Ağırlıkça %5 H-β zeoliti içeren biyokütle kaynağının (%75 pirinç küspesi, %25 haşhaş küspesi) TG ve DSC eğrileri.

Şekil 4.2’ de ise toplam kütle kaybı %54.25 iken atık miktarı %45.75’tir. Her iki şekle bakıldığında biyokütle kaynağının termal bozunmasının 2 aşamada gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Selülozun bozunma reaksiyonu 240°C ile 360°C arasında gerçekleşmiş ve uçucu malzemelerin çoğu bu sıcaklıklarda ayrılmıştır. Bu nedenle, bu sıcaklık aralığının üzerinde kalan kısım çar olarak kabul edilmiştir. Selülozun buharlaşmasına bağlı olarak kütle hızla azalmış ve bunu ligninin yavaş kütle kaybı takip etmiştir. Her iki şekilde de yaklaşık 300°C’de görülen küçük omuz hemiselülozun bozunmasını göstermektedir. Ligninin bir kısmı benzen halkalarından oluştuğundan genellikle ligninin bozunması selülozdan daha zor gerçekleşmektedir (İsa vd. 2011). Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’deki TG ve DSC eğrilerinde belirgin bir fark olmadığından iki durum atık açısından değerlendirilmiş ve daha az atığa sebep olan ağırlıkça %3 katalizör içeren karışım piroliz işleminde kullanılmak üzere seçilmiştir.

4.2 Ürün Verimi

Gerçekleştirilen ko-piroliz işlemleri sonucunda elde edilen kütle denklilikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Piroliz ürünleri olan çar ve biyoyağın miktarları deneyler sırasında tartım yapılarak elde edilmiştir. Gaz ürün miktarları ise kütle denkliğinden elde edilmiştir. Çizelge 4.1’de katalizör kullanılan numunede biyoyağ veriminin %19.85 ile katalizör içermeyen numuneye göre (%14.48) daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca katalizör

kullanıldığı durumda çar miktarı %39.28'den %45.65'e artarken, gaz miktarının %38.84'den %14.2'ye düştüğü görülmektedir.

Piroliz öncesi 250°C'de ısıtılmanın ise biyoyağ verimine negatif yönde etki ettiği tespit edilmiştir. Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi biyoyağ verimi %14.48'den %14.2'ye düşmüştür. Biyoyağ veriminde azalma olmasının sebebinin pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin hızlı pirolizinden önce ısıtılma uygulanmasıyla numunelerin bazı uçucu bileşenlerinin uzaklaşması ve bunun sonucunda yoğunlaşabilir gazların azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Chen vd. 2014).

500 ve 550°C'deki yavaş piroliz işlemlerinde sıcaklığın artışıyla biyoyağ veriminde (%17.29'dan %18.03'e) ve gaz veriminde (%19.33'den %21.96'ya) artış olduğu görülürken, çar veriminde düşüş olduğu (%40.01'den %37.66'ya) görülmüştür.

Çizelge 4.1 Farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilen ko-piroliz işlemleri sonucu elde edilen ağırlıkça % ürün verimleri.

	Hızlı Piroliz (%75-%25) 550°C	Hızlı Piroliz (Ön ısıtılma işlemi) (%75-%25) 550°C	Hızlı Piroliz (Katalizör) (%75-%25) 550°C	Yavaş Piroliz (%75-%25) 550°C	Yavaş Piroliz (%75-%25) 500°C	Yavaş Piroliz (%50-%50) 500°C
Çar	%39.28	%38.72	%45.65	%37.66	%40.01	%38.12
Biyoyağ	%14.48	%14.20	%19.85	%18.03	%17.29	%14.53
Gaz(*)	%38.84	%34.32	%14.20	%21.96	%19.33	%27.90
Su	%7.40	%12.76	%20.30	%22.35	%23.37	%19.45

*Piroliz sonucu elde edilen gaz ürün miktarı kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Gupta vd. (2016) çalışmasında 300-600°C arasında 50°C'lik artışlarla farklı sıcaklıklarda pirinç kabuğu küspesinin yavaş pirolizini gerçekleştirmiş ve sıcaklıktaki artışla birlikte çar veriminin düşerken biyoyağ ve gaz veriminin arttığını gözlemlemiştir. En yüksek biyoyağ verimi 550°C'de elde edilmiştir. Dolayısıyla elde edilen deney sonuçları Gupta vd. (2016)'nın çalışmasıyla uyumaktadır. Çoğu durumda, düşük sıcaklıklar (450°C) çar verimini desteklerken, yüksek sıcaklıkların (>600°C) gaz üretimini arttırdığı bilinmektedir. Düşük piroliz sıcaklıklarında, pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesi

tamamen bozunmadığından, çar verimlerinin nispeten daha yüksek olması beklenmektedir.

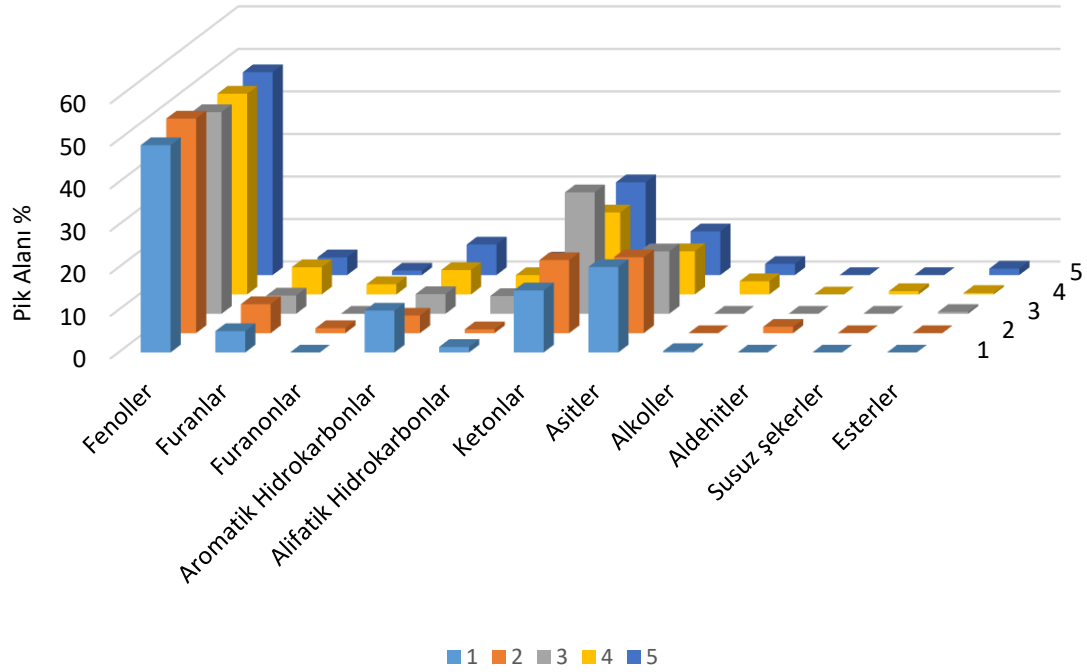
Hopa vd. (2019) çalışmasında biyokütle kaynaklarının içerisindeki kül miktarı ile piroliz sonucu elde edilen çar verimi arasında ilişki olduğunu belirtmiştir. Yüksek kül içeriğine sahip biyokütlerin genellikle daha fazla katı ürün ürettiği, bunun sebebinde külün yanmaması ve piroliz sonrasında katı ürün olarak kalması olduğu düşünülmüştür. Çalışmada analizler sonucu en yüksek kül içeriği sırasıyla pirinç kabuğu küspesi, haşhaş küspesi ve şeker kamışı küspesinde gözlemlenmiştir. Biyokütle kaynaklarının pirolizi sonucunda kül yüzdesiyle doğru orantılı olarak en yüksek çar verimi pirinç kabuğu küspesinin pirolizinde elde edilmiş ve pirinç kabuğu küspesini haşhaş küspesi ve şeker kamışı küspesi takip etmiştir. Çizelge 4.1’de de buna benzer bir sonuç gözlemlenmiştir. Çalışmada, biyokütle oranlarının farklı olmasının elde edilen ürün verimlerine etkisi incelendiğinde, %75 oranında pirinç küspesi içeren numunenin ko-piroliz işlemi sonucunda %50 oranında pirinç küspesi içeren numunenin ko-piroliz işlemine göre daha yüksek çar verimi (%40.01, %38.12) elde edildiği tespit edilmiştir. Hopa vd. (2019) çalışmasında biyokütle kaynaklarının ayrı ayrı pirolizinde, biyokütle kaynağı olarak pirinç kabuğu küspesi kullanıldığında haşhaş küspesine göre az da olsa daha yüksek biyoyağ verimi elde edilmiştir. Bu yüzden %75 oranında pirinç küspesi içeren numunenin ko-piroliz işlemi sonucunda %50 oranında pirinç küspesi içerenlere göre daha yüksek oranda biyoyağ verimi elde edildiği belirlenmiştir.

4.3 Piroliz Sonucu Elde Edilen Biyoyağın Analizi

4.3.1 Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Farklı reaksiyon koşullarında elde edilen beş adet biyoyağın kimyasal bileşimi GC-MS ile belirlenmiştir. Tüm biyoyağ numunelerinde yüzün üzerinde kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Ancak Çizelgelerde sadece %0.01'den yüksek bağıl konsantrasyona sahip bileşikler verilmiştir. Tespit edilen bileşenler Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 ve 4.6’de listelenmiştir. Tespit edilen tüm ürünler, beş biyoyağ numunesi arasındaki bileşim farklılıklarını netleştirmek amacıyla fenoller, ketonlar, aldehytler, asitler, alkoller,

aromatik hidrokarbonlar, alifatik hidrokarbonlar, furanonlar, furanlar, susuz şekerler ve esterler olmak üzere 11 farklı gruba ayrılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.3 GC-MS ile tespit edilen kimyasal bileşik grupları.

Şekil 4.3 ve elde edilen biyoyağların GC-MS sonuçlarının verildiği Çizelgelerde de (Çizelge 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6) görüldüğü üzere beş biyoyağ numunesinde de en çok bulunan kimyasal bileşiklerin fenoller, asitler ve ketonlar olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte 350°C'nin üzerinde lignin makromoleküllerinin ayrışmasıyla oluşan fenollerin beş örnekte de en çok bulunan bileşikler olduğu görülmektedir (Sırasıyla fenol içeriklerinin bağıl alanları %48.75, %50.46, %47.43, %47.2, %47.71 olarak elde edilmiştir). Literatürde pirinç kabuğu küspesinin pirolizi ile yüksek fenol içerikli biyoyağlar elde edildiği belirtilmiştir (Heo vd. 2010). Bu sebeple sonuçlar literatürdeki bilgilerle uyumaktadır. Fenollerden sonra ketonlar biyoyağlar içerisinde en yüksek miktarda bulunan ikinci bileşik türüdür. 5 biyoyağ numunesinde de asit olarak sadece p-fenolsülfonik asit bileşiğine rastlanmıştır.

Çizelge 4.2, 4.3 ve 4.4'te 1, 2 ve 3 numaralı biyoyağlara ait GC-MS sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.2 1 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MW
1	Furan, 2,3-dihidro-3-metil-	2.951	0.35	C ₅ H ₈ O	84
2	Benzen, metil-	3.278	0.73	C ₇ H ₈	92
3	Siklopentanon	3.866	0.91	C ₅ H ₈ O	84
4	2-Siklopenten-1-on	5.203	3.17	C ₅ H ₆ O	82
5	Siklopentanon, 2-metil-	5.397	1.33	C ₆ H ₁₀ O	98
6	(R)-(+)-3-Metilsiklopentanon	5.688	0.15	C ₆ H ₁₀ O	98
7	Benzen, etil-	6.007	0.28	C ₈ H ₁₀	106
8	2-Furanmetanol	6.145	0.62	C ₅ H ₆ O ₂	98
9	Benzen, 1,3-dimetil-	6.264	0.97	C ₈ H ₁₀	106
10	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	7.512	3.61	C ₆ H ₈ O	96
11	Etanon, 1-(2-furanil)-	7.726	0.94	C ₆ H ₆ O ₂	110
12	Bütürolakton	7.788	1.45	C ₄ H ₆ O ₂	86
13	Benzen, 1-etil-3-metil-	9.000	0.63	C ₉ H ₁₂	120
14	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	9.227	1.69	C ₆ H ₈ O	96
15	Benzensülfonik asit, 4-hidroksi-, p-fenolsülfonik asit	9.810	18.59	C ₆ H ₆ O ₄ S	174
16	2,4-Hekzadien, 2,3-dimetil-	10.008	0.85	C ₈ H ₁₄	110
17	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	10.074	0.65	C ₇ H ₁₀ O	110
18	2,3-Heptadien-5-in, 2,4-dimetil-	10.516	0.47	C ₉ H ₁₂	120
19	Fenol, 2-metil-	11.468	6.79	C ₇ H ₈ O	108
20	Asetofenon	11.620	0.70	C ₈ H ₈ O	120
21	Fenol, 3-metil-	11.953	14.41	C ₇ H ₈ O	108
22	Fenol, 2-metoksi-	12.137	1.25	C ₇ H ₈ O ₂	124
23	Fenol, 2,6-dimetil-	12.506	0.84	C ₈ H ₁₀ O	122
24	Benzen, 1,3-dietenil-	12.604	0.27	C ₁₀ H ₁₀	130
25	Fenol, 2-etil-	13.232	0.88	C ₈ H ₁₀ O	122
26	1H-İnden, 1-metil-	13.306	1.02	C ₁₀ H ₁₀	130
27	Fenol, 2,4-dimetil-	13.417	4.97	C ₈ H ₁₀ O	122
28	Fenol, 4-etil-	13.795	10.88	C ₈ H ₁₀ O	122
29	Fenol, 2,3-dimetil-	13.845	3.95	C ₈ H ₁₀ O	122
30	Azulen	14.000	2.54	C ₁₀ H ₈	128
31	Fenol, 2-etil-6-metil-	14.079	0.29	C ₉ H ₁₂ O	136
32	Fenol, 2,3,6-trimetil-	14.454	1.00	C ₉ H ₁₂ O	136
33	Benzofuran, 2,3-dihidro-	14.812	4.05	C ₈ H ₈ O	120
34	Fenol, 4-(1-metiletil)-	14.945	2.62	C ₉ H ₁₂ O	136
35	Fenol, 3-(1-metiletil)-	15.220	0.55	C ₈ H ₁₂ N ₂	136
36	Fenol, 2,4,6-trimetil-	15.739	0.32	C ₉ H ₁₂ O	136
37	1H-İnden-1-on, 2,3-dihidro-	15.867	1.58	C ₉ H ₈ O	132
38	Naftalen, 2-metil-	16.075	0.89	C ₁₁ H ₁₀	142
39	Naftalen, 1-metil-	16.376	0.95	C ₁₁ H ₁₀	142
40	1-Dodekanol, 3,7,11-trimetil-	22.741	0.33	C ₁₅ H ₃₂ O	228
41	9-Oktadekanoik asit, (E)-	27.827	1.52	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282

Çizelge 4.3 2 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MW
1	Furan, 2,3-dihidro-3-metil-	2.964	0.37	C ₅ H ₈ O	84
2	Benzen, metil-	3.285	0.60	C ₇ H ₈	92
3	Siklopentanon	3.882	1.06	C ₅ H ₈ O	84
4	2-Siklopenten-1-on	5.212	4.83	C ₅ H ₆ O	82
5	Siklopentanon, 2-metil-	5.410	1.08	C ₆ H ₁₀ O	98
6	2-Furanmetanol	6.610	1.03	C ₅ H ₆ O ₂	98
7	Benzen, 1,3-dimetil-	6.275	0.94	C ₈ H ₁₀	106
8	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	7.532	3.64	C ₆ H ₈ O	96
9	Etanon, 1-(2-furanil)-	7.746	0.39	C ₆ H ₆ O ₂	110
10	2(3H)-Furanon, dihidro-	7.801	1.17	C ₄ H ₆ O ₂	86
11	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	8.481	1.29	C ₇ H ₁₀ O	110
12	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	9.245	2.06	C ₆ H ₈ O	96
13	Benzensülfonik asit, 4-hidroksi-, p-fenolsülfonik asit	9.818	17.85	C ₆ H ₆ O ₄ S	174
14	2-Siklopenten-1-on, 3,4-dimetil-	10.012	0.78	C ₇ H ₁₀ O	110
15	2-Sikloheksen-1-on, 3,4-dimetil-	10.863	0.42	C ₈ H ₁₂ O	124
16	Fenol, 2-metil-	11.477	6.53	C ₇ H ₈ O	108
17	2-Siklopenten-1-on, 3,4,4-trimetil-	11.568	1.09	C ₈ H ₁₂ O	124
18	Asetofenon	11.630	0.60	C ₈ H ₈ O	120
19	Fenol, 3-metil-	11.956	14.42	C ₇ H ₈ O	108
20	Fenol, 2-metoksi-	12.144	2.48	C ₇ H ₈ O ₂	124
21	2-Propenal, 3-fenil-	12.380	1.50	C ₉ H ₈ O	132
22	Sikloheksan, (1-metiletiliden)-	12.445	0.90	C ₉ H ₁₆	124
23	Fenol, 2,6-dimetil-	12.515	0.93	C ₈ H ₁₀ O	122
24	Fenol, 2-etil-	13.245	0.87	C ₈ H ₁₀ O	122
25	1H-İnden, 1-metil-	13.315	1.09	C ₁₀ H ₁₀	130
26	Fenol, 2,5-dimetil-	13.426	4.90	C ₈ H ₁₀ O	122
27	Fenol, 4-etil-	13.800	10.47	C ₈ H ₁₀ O	122
28	Fenol, 2,6-dimetil-	13.849	4.37	C ₈ H ₁₀ O	122
29	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	14.254	0.67	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
30	Fenol, 2,3,5-trimetil-	14.458	0.67	C ₉ H ₁₂ O	136
31	Benzofuran, 2,3-dihidro-	14.821	5.02	C ₈ H ₈ O	120
32	Fenol, 4-(1-metiletil)-	14.948	3.23	C ₉ H ₁₂ O	136
33	Naftalen, 2-metil-	16.079	0.71	C ₁₁ H ₁₀	142
34	Naftalen, 1-metil-	16.382	0.78	C ₁₁ H ₁₀	142
35	2-Metoksi-4-vinilfenol	16.481	0.50	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
36	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	18.733	0.42	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
37	1-Nonanol, 4,8-dimetil-	22.741	0.34	C ₁₁ H ₂₄ O	172

Çizelge 4.4 3 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MW
1	3-Penten-2-on, (E)-	2.942	0.56	C ₅ H ₈ O	84
2	Toluen	3.283	0.66	C ₇ H ₈	92
3	Siklopentanon	3.862	1.37	C ₅ H ₈ O	84
4	2-Siklopenten-1-on	5.167	8.26	C ₅ H ₆ O	82
5	Siklopentanon, 2-metil-	5.394	1.14	C ₆ H ₁₀ O	98
6	2-Furanmetanol	6.175	0.49	C ₅ H ₆ O ₂	98
7	Benzen, 1,3-dimetil-	6.269	0.98	C ₈ H ₁₀	106
8	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	7.513	4.53	C ₆ H ₈ O	96
9	Etanon, 1-(2-furanil)-	7.728	0.71	C ₆ H ₆ O ₂	110
10	2(3H)-Furanon, dihidro-	7.784	0.66	C ₄ H ₆ O ₂	86
11	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	8.469	5.40	C ₇ H ₁₀ O	110
12	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	9.212	1.75	C ₆ H ₈ O	96
13	p-Fenolsülfonik asit	9.813	14.68	C ₆ H ₆ O ₄ S	174
14	2-Siklopenten-1-on, 3,4-dimetil-	10.004	1.24	C ₇ H ₁₀ O	110
15	2-Furanmetanol, tetrahidro-	10.319	0.53	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
16	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	10.795	0.67	C ₆ H ₈ O ₂	112
17	2-Sikloheksen-1-on, 3,4-dimetil-	10.847	0.66	C ₈ H ₁₂ O	124
18	Fenol, 2-metil-	11.471	5.90	C ₇ H ₈ O	108
19	Fenol, 4-metoksi-	11.559	1.19	C ₇ H ₈ O ₂	124
20	Asetofenon	11.620	0.62	C ₈ H ₈ O	120
21	Fenol, 3-metil-	11.950	11.94	C ₇ H ₈ O	108
22	Fenol, 2-metoksi-	12.135	3.18	C ₇ H ₈ O ₂	124
23	Bisiklo[3.3.1]nonan	12.435	0.98	C ₉ H ₁₆	124
24	Fenol, 2,6-dimetil-	12.509	0.96	C ₈ H ₁₀ O	122
25	Fenol, 2-etil-	13.237	0.89	C ₈ H ₁₀ O	122
26	1H-İnden, 3-metil-	13.310	0.89	C ₁₀ H ₁₀	130
27	Fenol, 2,4-dimetil-	13.420	4.81	C ₈ H ₁₀ O	122
28	Fenol, 4-etil-	13.793	10.37	C ₈ H ₁₀ O	122
29	Fenol, 3,5-dimetil	13.845	4.18	C ₈ H ₁₀ O	122
30	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	14.248	1.12	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
31	Fenol, 2,5-dimetil-	14.320	0.91	C ₈ H ₁₀ O	122
32	2,3-dihidro-benzofuran	14.816	3.27	C ₈ H ₈ O	120
33	Fenol, 4-(1-metiletil)-	15.129	1.26	C ₉ H ₁₂ O	136
34	1H-İnden-1-on, 2,3-dihidro-	15.870	1.55	C ₉ H ₈ O	132
35	Naftalen, 2-metil-	16.075	0.54	C ₁₁ H ₁₀	142
36	2-Metoksi-4-vinilfenol	16.479	0.72	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
37	Asetik asit, 3,7,11,15-tetrametil- hekzadesil ester	22.737	0.44	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340

Ön ısıtma işlem ve katalizör kullanımının elde edilen biyoyağ bileşenlerine etkisi incelemek için 1 (Çizelge 4.2), 2 (Çizelge 4.3) ve 3 numaralı (Çizelge 4.4) biyoyağlar

karşılaştırılmıştır. 2 numaralı biyoyağ %50.46 pik alanıyla en yüksek fenol içeriğine sahip olup bunu %48.75 ile 1 numaralı biyoyağ ve %47.43 ile 3 numaralı biyoyağ takip etmektedir. Fenolik bileşiklerin pik alanlarına bakıldığında piroliz öncesi ısıl işlemin fenol içeriğini arttırdığı, katalizör kullanımının ise fenol içeriğini azalttığı gözlemlenmektedir. Potansiyel aşındırıcı etkilerinden dolayı biyoyağlarda yüksek asit içeriği istenmeyen bir durumdur (Zhou vd. 2013). 1, 2 ve 3 numaralı biyoyağlar karşılaştırıldığında katalizör kullanımının ve ön ısıl işlemin % asit oranlarını azalttığı görülmektedir. 1 ve 2 numaralı biyoyağlar karşılaştırıldığında asit oranlarının %20.11'den %17.85'e düştüğü, 1 ve 3 numaralı biyoyağlar karşılaştırıldığında ise asit oranlarının %20.11'den %14.68'e düştüğü görülmektedir. Bu durum biyoyağların kullanımında önemli bir avantaj sağlamaktadır.

GC-MS sonuçlarına göre, katalizör içeren biyoyağın daha küçük moleküler bileşikler (molar ağırlık ≤ 120 g/mol) içerdiği görülmektedir. Katalizör içermeyen 1 numaralı biyoyağ numunesinde küçük moleküler bileşiklerin toplam alanları %40.7 iken, 3 numaralı katalitik biyoyağ için bu değer %50.68'e yükselmiştir. Oda sıcaklığında küçük moleküler bileşiklerin kararlı yapıda oldukları bilinmektedir. Deneysel sonuçta katalizör kullanımının küçük moleküler bileşiklerin verimi üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Kararlı kimyasal özelliğe sahip daha fazla madde, biyoyağın termal dengesizliğini azaltabilir ve bu nedenle biyoyağın viskozitesini azaltılırken, stabilitesini artırılabilir (Zhou vd. 2013). Piroliz öncesi ön ısıl işlem uygulandığı durumda da katalizör kullanımıyla benzer bir sonuç görülmektedir. Ön ısıl işlem uygulanmadığı durumda (1 numaralı biyoyağ) küçük moleküler bileşiklerin alanı %40.7 iken, ön ısıl işlem uygulandığında (2 numaralı biyoyağ) bu değer %45.81'e yükselmiştir. Bu durumda ön ısıl işlemin de küçük moleküler bileşiklerin verimi üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu görülmektedir. Nispeten daha yüksek molar ağırlığa sahip bileşiklerin (molar ağırlık ≥ 250 g/mol) miktarları katalizör kullanımı ile %59.3'ten %49.32'ye düşerken, ön ısıl işlem ile %59.3'ten %54.19'a düşmüştür. Bu durumda katalizör kullanımının küçük moleküler ağırlıklı bileşikler elde etmede ön ısıl işleme göre daha etkin olduğu kanıtlanmıştır.

Çizelge 4.5 4 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MW
1	Benzen, metil-	3.284	0.77	C ₇ H ₈	92
2	Siklopentanon	3.866	1.23	C ₅ H ₈ O	84
3	2-Siklopenten-1-on	5.216	3.73	C ₅ H ₆ O	82
4	Siklopentanon, 2-metil-	5.399	1.65	C ₆ H ₁₀ O	98
5	o-Ksilen	6.024	1.72	C ₈ H ₁₀	106
6	2-Furanmetanol	6.116	1.97	C ₅ H ₆ O ₂	98
8	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	7.527	3.30	C ₆ H ₈ O	96
9	Etanon, 1-(2-furanil)-	7.729	0.83	C ₆ H ₆ O ₂	110
10	2(3H)-Furanon, dihidro-	7.777	1.80	C ₄ H ₆ O ₂	86
11	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	8.468	5.07	C ₇ H ₁₀ O	110
12	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	9.230	0.95	C ₆ H ₈ O	96
13	p-Fenolsülfonik asit	9.823	10.16	C ₆ H ₆ O ₄ S	174
14	2-Siklopenten-1-on, 3,4-dimetil-	10.007	1.26	C ₇ H ₁₀ O	110
16	2-Furanon, 2,5-dihidro-3,5-dimetil	10.205	0.60	C ₆ H ₈ O ₂	112
17	2-Furanmetanol, tetrahidro-	10.293	1.53	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
18	Benzen, 1-metoksi-3-metil-	10.522	0.49	C ₈ H ₁₀ O	122
19	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	10.800	0.79	C ₆ H ₈ O ₂	112
20	2-Siklohekzen-1-on, 3,4-dimetil-	10.846	0.79	C ₈ H ₁₂ O	124
21	Fenol, 2-metil-	11.479	3.25	C ₇ H ₈ O	108
22	2-Siklopenten-1-on, 3,4,4-trimetil-	11.577	0.68	C ₈ H ₁₂ O	124
23	3-Etilsiklopenten-1-on-2-	11.880	0.40	C ₇ H ₁₀ O	110
24	Fenol, 3-metil-	11.942	7.76	C ₇ H ₈ O	108
25	Fenol, 2-metoksi-	12.129	8.90	C ₇ H ₈ O ₂	124
26	2-Penten, 3-etil-4,4-dimetil-	12.300	1.34	C ₉ H ₁₈	126
27	Bisiklo[3.3.1]nonan	12.435	0.96	C ₉ H ₁₆	124
28	Fenol, 2,6-dimetil-	12.515	0.58	C ₈ H ₁₀ O	122
29	Fenol, 2-etil-	13.242	0.61	C ₈ H ₁₀ O	122
30	1H-İnden, 3-metil-	13.312	0.75	C ₁₀ H ₁₀	130
31	Fenol, 2,4-dimetil-	13.427	3.46	C ₈ H ₁₀ O	122
32	Fenol, 4-etil-	13.800	7.51	C ₈ H ₁₀ O	122
33	3-Metilbenil alkol	13.850	2.82	C ₈ H ₁₀ O	122
34	Azulen	14.006	1.47	C ₁₀ H ₈	128
35	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	14.243	3.79	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
36	1,4:3,6-Dianhidro-alfa-d-glikopiranoz	14.597	0.78	C ₆ H ₈ O ₄	144
37	Benzofuran, 2,3-dihidro-	14.823	2.91	C ₈ H ₈ O	120
38	Fenol, 2-(1-metiletil)-	14.947	0.37	C ₉ H ₁₂ O	136
39	Fenol, 2-etil-5-metil-	15.133	0.84	C ₉ H ₁₂ O	136
40	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	15.844	5.36	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
41	Naftalen, 2-metil-	16.076	0.53	C ₁₁ H ₁₀	142
42	2-Metoksi-4-vinilfenol	16.471	1.83	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
43	Fenol, 2-metoksi-3-(2-propenil)-	17.214	0.59	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
44	Fenol, 2-metoksi-4-propil-	17.374	0.56	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166

Çizelge 4.5 (Devam) 4 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

45	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-	18.723	1.79	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
46	2-Propanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	20.019	0.85	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180
47	1-Nonanol, 4,8-dimetil-	22.741	0.30	C ₁₁ H ₂₄ O	172
48	Hekzadekanolik asit, metil ester	25.281	0.36	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270

Çizelge 4.6 5 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

No	Bileşik	Alıkonma Süresi	Alan (%)	Kapalı Formül	MW
1	Benzen, metil-	3.286	0.57	C ₇ H ₈	92
2	Siklopentanon	3.862	1.41	C ₅ H ₈ O	84
3	2-Siklopenten-1-on	5.250	1.70	C ₅ H ₆ O	82
4	Siklopentanon, 2-metil-	5.392	1.31	C ₆ H ₁₀ O	98
5	Etilbenzen	6.021	0.37	C ₈ H ₁₀	106
6	2-Furanmetanol	6.140	1.32	C ₅ H ₆ O ₂	98
7	Benzen, 1,3-dimetil-	6.269	1.22	C ₈ H ₁₀	106
8	2-Siklopenten-1-on, 2-metil-	7.512	4.68	C ₆ H ₈ O	96
9	Ethanon, 1-(2-furanil)-	7.749	0.51	C ₆ H ₆ O ₂	110
10	2(3H)-Furanon, dihidro-	7.807	1.05	C ₄ H ₆ O ₂	86
11	2-Siklopenten-1-on, 2,3-dimetil-	8.455	7.95	C ₇ H ₁₀ O	110
12	2-Siklopenten-1-on, 3-metil-	9.217	1.52	C ₆ H ₈ O	96
13	p-Fenolsülfonik asit	9.820	10.27	C ₆ H ₆ O ₄ S	174
14	2-Siklopenten-1-on, 3,4-dimetil-	9.952	1.35	C ₇ H ₁₀ O	110
15	2-Furanmetanol, tetrahidro-	10.310	0.74	C ₅ H ₁₀ O ₂	102
16	2,3-Heptadien-5-in, 2,4-dimetil-	10.518	0.62	C ₉ H ₁₂	120
17	1-İsopropilsikloheksen	10.701	0.79	C ₉ H ₁₆	124
18	2-Sikloheksen-1-on, 3,4-dimetil-	10.843	0.83	C ₈ H ₁₂ O	124
19	Fenol, 2-metil-	11.478	4.44	C ₇ H ₈ O	108
20	Fenol, 4-metoksi-	11.547	1.22	C ₇ H ₈ O ₂	124
21	3-Etiksiklopenten-1-on	11.874	0.55	C ₇ H ₁₀ O	110
22	Fenol, 3-metil-	11.954	8.95	C ₇ H ₈ O	108
23	Fenol, 2-metoksi-	12.132	5.92	C ₇ H ₈ O ₂	124
24	1-Eicosene	12.304	0.67	C ₂₀ H ₄₀	280
25	Sikloheksen, (1-metiletiliden)-	12.432	0.61	C ₉ H ₁₆	124
26	Fenol, 2,6-dimetil-	12.511	0.99	C ₈ H ₁₀ O	122
27	Sikloheksanon, 3-etenil	13.038	0.98	C ₈ H ₁₂ O	124
28	Fenol, 2-etil-	13.239	0.82	C ₈ H ₁₀ O	122
29	1H-İnden, 3-metil-	13.309	1.27	C ₁₀ H ₁₀	130
30	Fenol, 2,3-dimetil-	13.422	5.06	C ₈ H ₁₀ O	122
31	Fenol, 4-etil-	13.799	6.77	C ₈ H ₁₀ O	122

Çizelge 4.6 (Devam) 5 numaralı biyoyağın GC-MS sonuçları.

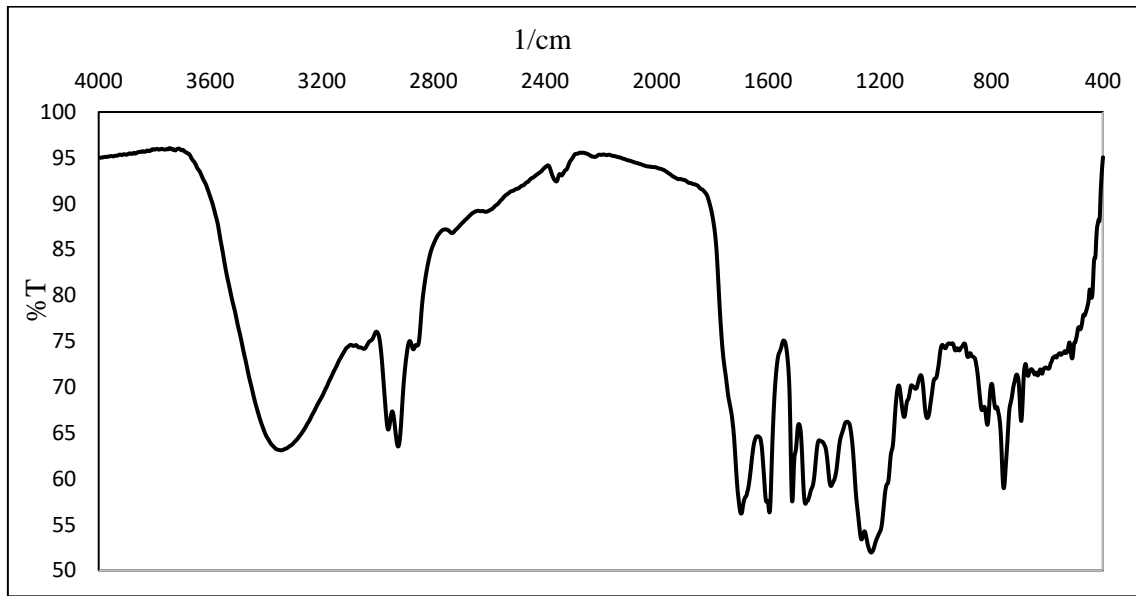
32	Azulen	14.004	2.78	C ₁₀ H ₈	128
33	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	14.244	3.37	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
34	Fenol, 2,3,5-trimetil-	14.456	1.15	C ₉ H ₁₂ O	136
35	2,3-dihidro-benzofuran	14.831	2.11	C ₈ H ₈ O	120
36	Fenol, 2-etil-5-metil-	14.949	2.65	C ₉ H ₁₂ O	136
37	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	15.846	3.45	C ₉ H ₁₂ O ₂	152
38	Naftalen, 1-metil-	16.076	0.98	C ₁₁ H ₁₀	142
39	2-Metoksi-4-vinilfenol	16.473	1.50	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
40	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-, (Z)-	18.725	1.42	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
41	1-Dodekanol, 3,7,11-trimetil-	22.740	0.59	C ₁₅ H ₃₂ O	228
42	Hekzadekanoik asit, metil ester	25.282	0.59	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270
43	Bis(2-etilhekzil) fitalat	32.066	0.93	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390
44	1-Hentetrakontanol	36.876	2.04	C ₄₁ H ₈₄ O	592

Çizelge 4.5 ve 4.6’de 4 ve 5 numaralı biyoyağların GC-MS sonuçları verilmiştir. 4 ve 5 numaralı biyoyağların elde edilmesinde sırasıyla %75 pirinç kabuğu, %25 haşhaş küspesi ve %50 pirinç kabuğu, %50 haşhaş küspesi biyokütle oranları kullanılmıştır. Literatürde haşhaş küspesiyle ilgili fazla çalışma bulunmamasına rağmen pirinç kabuğu küspesinin yüksek oranda fenol içeriğine sahip olduğuna ilişkin çalışmalar bulunmaktadır. Hopa vd. (2019) çalışmasında pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin ayrı ayrı pirolizini gerçekleştirdikten sonra elde edilen biyoyağların fenol içeriğinin sırasıyla yaklaşık olarak %44 ve %16 olduğunu göstermiştir. Bu sebeple %75 pirinç kabuğu kullanılarak elde edilen biyoyağda (4 numaralı biyoyağ) daha yüksek fenol içeriği olması beklenirken pirinç kabuğu küspesi oranı %50’ye düşürüldüğünde fenol içeriğinin çok fazla değişmediği, ayrıca %50-%50 karışımın fenol içeriğinin az da olsa daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 4 numaralı biyoyağın fenol içeriği %47.2 iken, 5 numaralı biyoyağın fenol içeriğinin %47.71 olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebinin biyokütle kaynakları oranı %50-%50 olduğunda ko-piroliz sırasında biyokütle kaynakları arasındaki sinerjik etkinin daha fazla olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Her iki biyoyağda da görüldüğü üzere ko-piroliz işleminin biyokütle kaynaklarının tek başına piroliz işlemi gerçekleştirildiği duruma göre fenol içeriğinde pozitif etki yarattığı görülmektedir. 4 ve 5 numaralı biyoyağlar asit içerikleri açısından karşılaştırıldıklarında iki biyoyağın da benzer asit pik alanlarına sahip olduğu görülmektedir. 4 numaralı biyoyağ %10.16 pik alanına sahipken, 5 numaralı biyoyağda bu değer %10.27 olduğu görülmektedir. 4 numaralı biyoyağda 5 numaralı biyoyağdan farklı olarak %0.78 pik

alanına sahip susuz şeker bileşikleri içerdiği görülmüştür. Ayrıca 4 numaralı biyoyağ örneğinde küçük moleküler bileşiklerin (molar ağırlık ≤ 120 g/mol) toplam alanları %38.61 iken, 5 numaralı biyoyağ için bu değer %42.37'ye yükselmiştir. Nispeten daha yüksek molar ağırlığa (molar ağırlık ≥ 250 g/mol) sahip bileşiklerin alanları 4 numaralı biyoyağda %61.39 iken, 5 numaralı biyoyağda bu değer %57.63'e düştüğü görülmektedir.

4.3.2 FT-IR Analizi

Piroliz işlemi sonucu elde edilen biyoyağlardaki fonksiyonel gruplar, FT-IR analizleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.4'te 550°C'de gerçekleştirilen hızlı piroliz sonucu elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu verilmiştir.

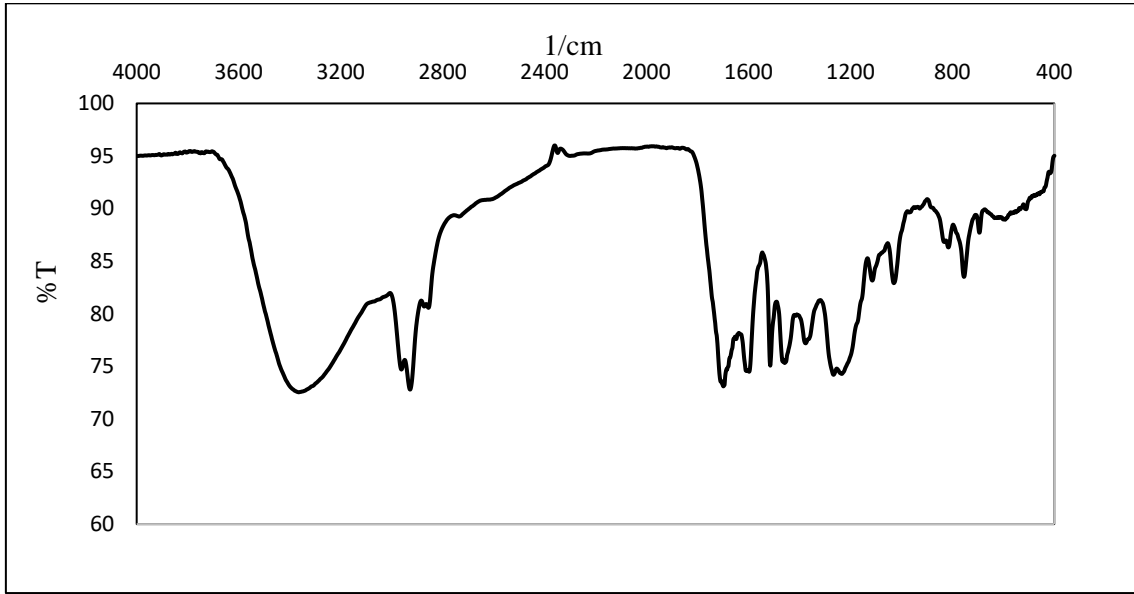


Şekil 4.4 1 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.

3724-3128 cm^{-1} arasındaki bant O-H bağının varlığına işaret etmektedir. Bu bölgede geniş bant görülmesi karboksilik asit, alkol ve fenolik grupların olabileceğini göstermektedir. 3049-2962-2926-2873 cm^{-1} 'de alifatik, olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1697 cm^{-1} 'de C=O grubuna ait pik görülmektedir. Bu bölgede görülen pik biyoyağın yapısında aldehit, karboksilik asit, keton ve ester gibi grupların olduğunu göstermektedir. 1604-1595 cm^{-1} 'de görülen pikler C=C gerilme titreşim pikleridir. Alken

ve aromatik grupların varlığını göstermektedirler. 1465 cm^{-1} 'de görülen pik $-\text{CH}_2-$ eğilme titreşim pikidir. 1377 cm^{-1} 'de görülen pik $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim piki, 1267 cm^{-1} 'de görülen pik ise O-H eğilme pikidir.

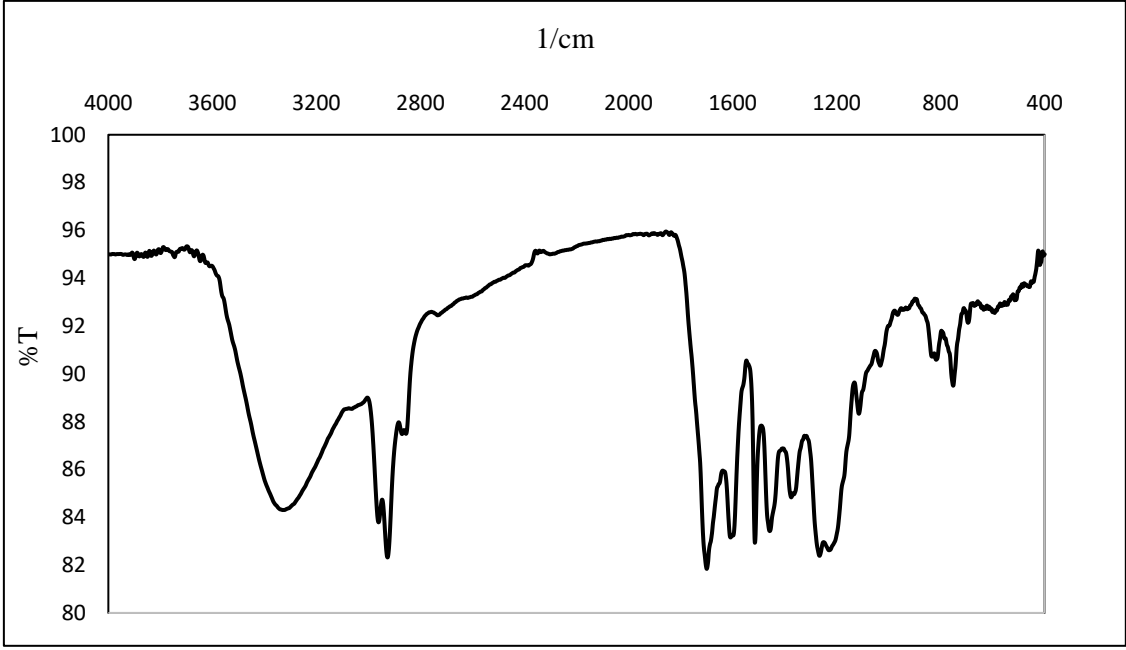
Şekil 4.5'te $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ön ısıtım uygulanan biyokütle kaynağının $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki hızlı pirolizi sonucu elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.5 2 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.

$3711-3100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bölge O-H bandını göstermektedir. Bu bölgede geniş bant görülmesi karboksilik asit, alkol ve fenolik grupların olabileceğini göstermektedir. $3055-2960-2926-2870\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik, olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1700 cm^{-1} 'de C=O grubuna ait pik görülmektedir. Bu bölgede görülen pik biyoyağın yapısında aldehit, karboksilik asit, keton ve ester gibi grupların olduğunu göstermektedir. $1610-1597\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler C=C gerilme titreşim pikleridir. Alken ve aromatik grupların varlığını göstermektedirler. 1458 cm^{-1} 'de görülen pik $-\text{CH}_2-$ eğilme titreşim pikidir. 1380 cm^{-1} 'de görülen pik $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim piki, 1265 cm^{-1} 'de görülen pik ise O-H eğilme pikidir.

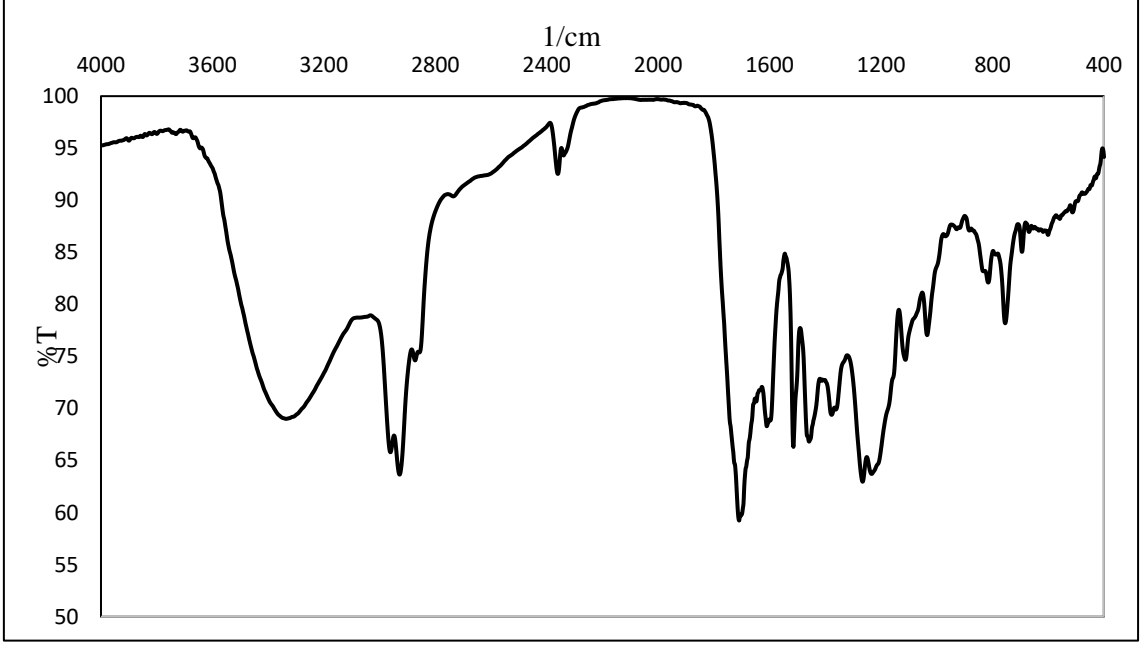
Şekil 4.6'da biyokütle kaynağının ağırlıkça %3'ü kadar H- β zeoliti kullanılarak gerçekleştirilen hızlı pirolizi sonucu elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.6 3 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.

3672-3095 cm^{-1} arasındaki geniş bölge O-H bandını göstermektedir. Bu bölgede geniş bant görülmesi karboksilik asit, alkol ve fenolik grupların olabileceğini göstermektedir. 3040-2960-2926-2870 cm^{-1} 'de alifatik, olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1700 cm^{-1} 'de C=O grubuna ait pik görülmektedir. Bu bölgede görülen pik biyoyağın yapısında aldehit, karboksilik asit, keton ve ester gibi grupların olduğunu göstermektedir. 1606 cm^{-1} 'de görülen pik C=C gerilme titreşim pikidir. Alken ve aromatik grupların varlığını göstermektedirler. 1456 cm^{-1} 'de görülen pik -CH₂- eğilme titreşim pikidir. 1373 cm^{-1} 'de görülen pik -CH₃ eğilme titreşim piki, 1267 cm^{-1} 'de görülen pik ise O-H eğilme pikidir.

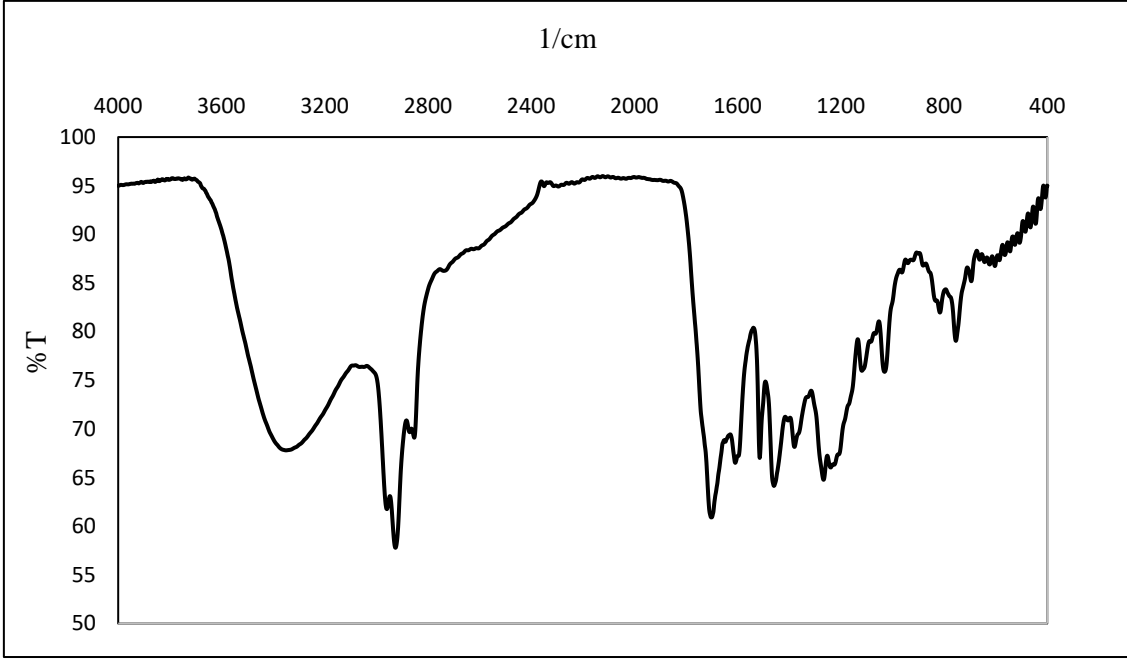
Şekil 4.7'de 500°C'de gerçekleştirilen yavaş piroliz sonucu elde edilen biyoyağın spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.7 4 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.

3750-3070 cm^{-1} arasındaki bölge O-H bandını göstermektedir. Bu bölgede geniş bant görülmesi karboksilik asit, alkol ve fenolik grupların olabileceğini göstermektedir. 3039-2964-2926-2875 cm^{-1} 'de alifatik, olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1710 cm^{-1} 'de C=O grubuna ait pik görülmektedir. Bu bölgede görülen pik biyoyağın yapısında aldehit, karboksilik asit, keton ve ester gibi grupların olduğunu göstermektedir. 1610 cm^{-1} 'de görülen pik C=C gerilme titreşim pikidir. Alken ve aromatik grupların varlığını göstermektedir. 1458 cm^{-1} 'de görülen pik -CH₂- eğilme titreşim pikidir. 1377 cm^{-1} 'de görülen pik -CH₃ eğilme titreşim piki, 1265 cm^{-1} 'de görülen pik ise O-H eğilme pikidir.

Şekil 4.8'de 500°C'de gerçekleştirilen yavaş piroliz sonucu elde edilen biyoyağın spektrumu verilmiştir.

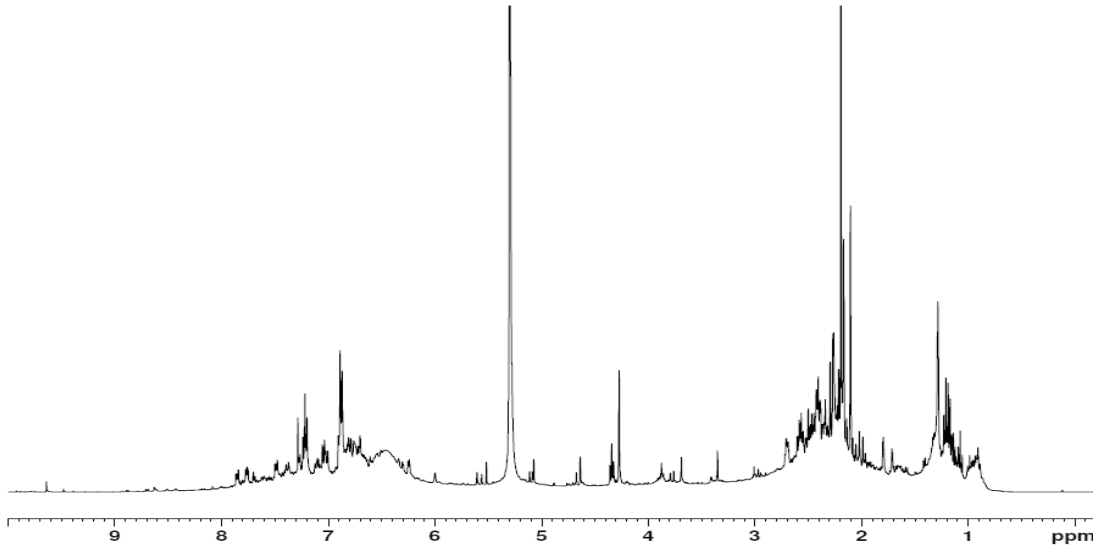


Şekil 4.8 5 numaralı biyoyağın FT-IR spektrumu.

3714-3109 cm^{-1} arasındaki bölge O-H bandını göstermektedir. Bu bölgede geniş bant görülmesi karboksilik asit, alkol ve fenolik grupların olabileceğini göstermektedir. 3064-2958-2926-2854 cm^{-1} 'de alifatik, olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1701 cm^{-1} 'de C=O grubuna ait pik görülmektedir. Bu bölgede görülen pik biyoyağın yapısında aldehit, karboksilik asit, keton ve ester gibi grupların olduğunu göstermektedir. 1608 ve 1598 cm^{-1} 'de görülen pikler C=C gerilme titreşim pikleridir. Alken ve aromatik grupların varlığını göstermektedirler. 1460 cm^{-1} 'de görülen pik $-\text{CH}_2-$ eğilme titreşim pikidir. 1381 cm^{-1} 'de görülen pik $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim piki, 1267 cm^{-1} 'de görülen pik ise O-H eğilme pikidir.

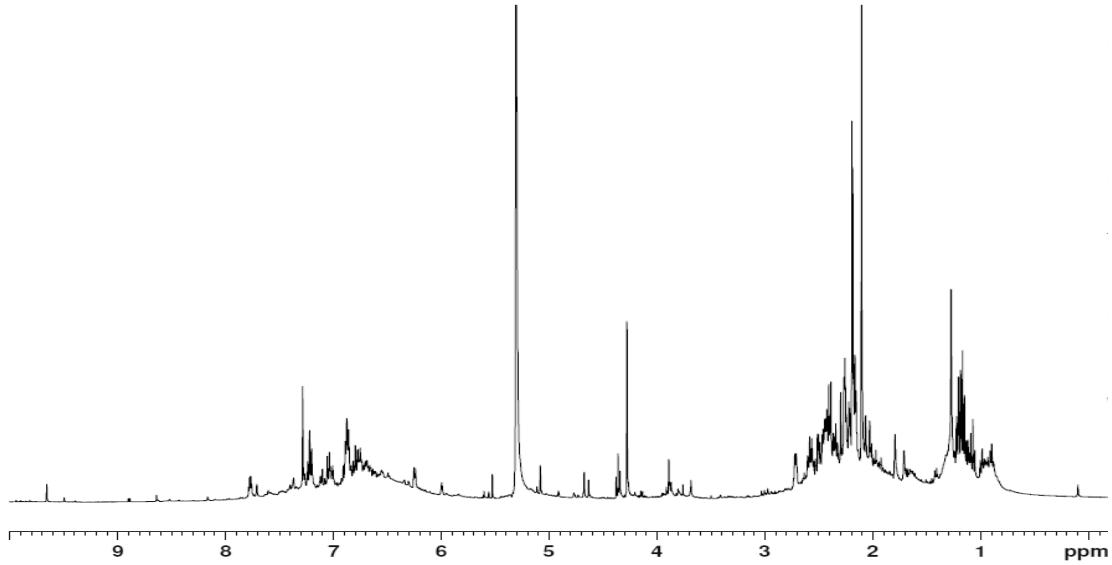
4.3.3 $^1\text{H-NMR}$ Analizi

Farklı reaksiyon koşullarında ko-piroliz işlemi ile elde edilen 1, 3 ve 4 numaralı biyoyağlara $^1\text{H-NMR}$ analizi uygulanmıştır. Her bir biyoyağ için elde edilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alifatik, alkoksi, olefinik ve aromatik bölgeler olmak üzere dört ana bölgeye ayrılmıştır. Genel olarak alifatik, alkoksi, olefinik ve aromatik proton piklerinin kimyasal kayma değerleri sırasıyla 0.5-3 ppm 3.5-4.5 ppm, 4.5-6.3 ppm ve 6.3-9 ppm aralığındadır.



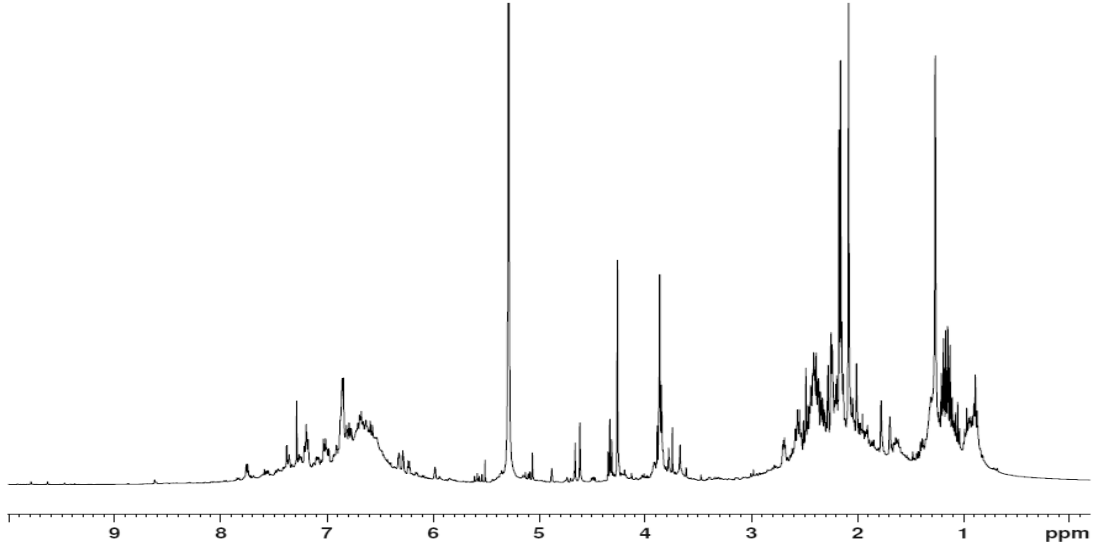
Şekil 4.9 1 numaralı biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

1 numaralı biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde alifatik bileşenlerin biyoyağın %58.6'sını oluştururken alkoksi ve olefinik bileşenlerin %10.3'ünü, aromatiklerin ise %31.0'ını oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 4.10 3 numaralı biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

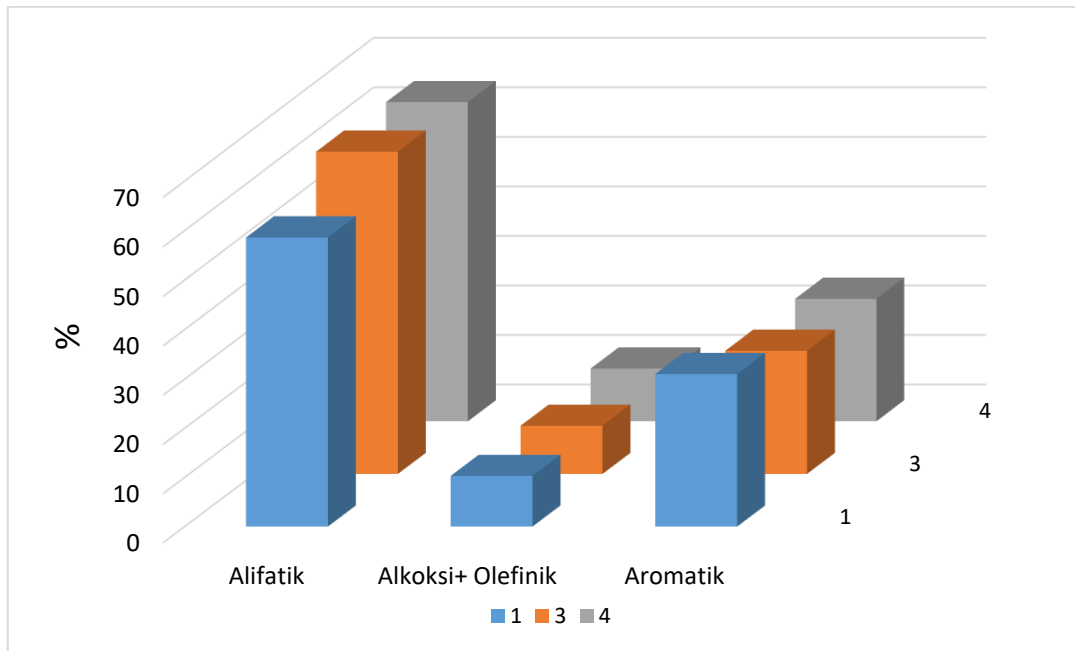
3 numaralı biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.10) incelendiğinde ise %65.2 alifatik, %9.8 alkoksi ve olefinik, %25.0 aromatik bileşenlere sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11 4 numaralı biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4 numaralı biyoyağın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Şekil 4.11) incelendiğinde %64.5 alifatik, %10.7 alkoksi ve olefinik, %24.8 aromatik bileşenlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

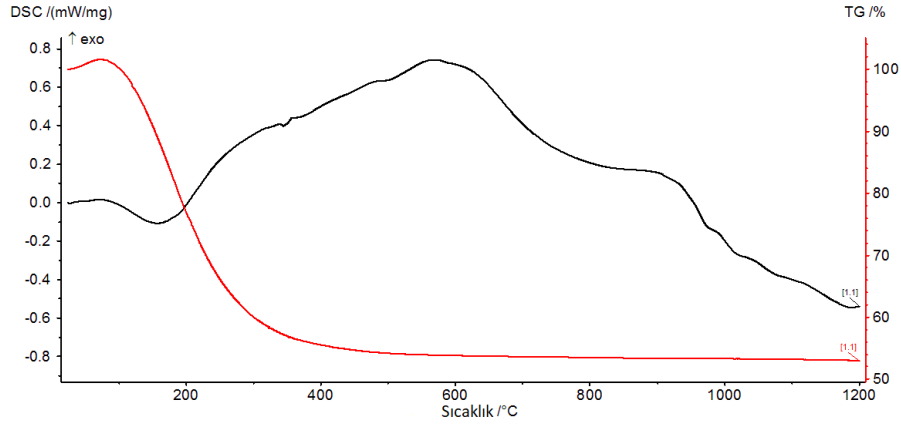
Tüm biyoyağların hidrojen dağılımı ise Şekil 4.12’de verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ sonuçları %75 pirinç kabuğu küspesi ve %25 haşhaş küspesinin ko-pirolizinden elde edilen biyoyağların daha yüksek oranda alifatik yapısal birimlerden oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.12 1, 3 ve 4 numaralı biyoyağların $^1\text{H-NMR}$ sonuçları.

4.3.4 Termogravimetrik Analiz

Refrakter yapımında bağlayıcı olarak kullanılacak olan 4 numaralı biyoyağın buharlaşma, termal bozunma ve yanma özelliklerinin incelenmesi amacıyla Termogravimetrik Analiz gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.13’de 4 numaralı biyoyağın TG ve DSC eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.13 Refrakter yapımında bağlayıcı olarak kullanılan 4 numaralı biyoyağın TG ve DSC eğrileri.

Şekil 4.13 incelendiğinde 50 ve 100°C arasında (DSC eğrisinde) endotermik bir pik olduğu görülmektedir. Bu pik biyoyağ içerisindeki hafif, uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Xiu vd. 2012). TG eğrisi incelendiğinde toplam kütle kaybının %47.02 ve kalan atık miktarının ise %52.98 olduğu görülmektedir. DSC eğrisinde ise 497 ve 582°C’de görülen ekzotermik piklerin biyoyağ içerisindeki ağır bileşenlerin bozunma reaksiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3.5 Viskozite Tayini

4 ve 5 numaralı biyoyağların viskozite analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Polimerizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları nedeniyle depolama sırasında biyoyağın viskozitesinin arttığı bilinmektedir. Biyoyağın viskozitesindeki artışın yüksek sıcaklıkla arttığı ve belli bir zaman geçtikten sonra viskozitedeki artış oranının azaldığı gözlemlenmiştir (Ji-lu 2007). Refrakterde bağlayıcı olarak kullanılacağı için biyoyağın

viskozitesinin yüksek olması istenmektedir. Bu sebeple 4 ve 5 numaralı biyoyağ örnekleri sırasıyla 20 ve 56 gün çeker ocak içerisinde dinlendirilmiştir.

Çizelge 4.7 4 ve 5 numaralı biyoyağların bekleme sonrası kinematik viskoziteleri.

Biyoyağ	Bekleme Süresi (gün)	Kinematik Viskozite(mm ² /s), @40°C (*)
4	20	3.735(**)
5	56	48.72

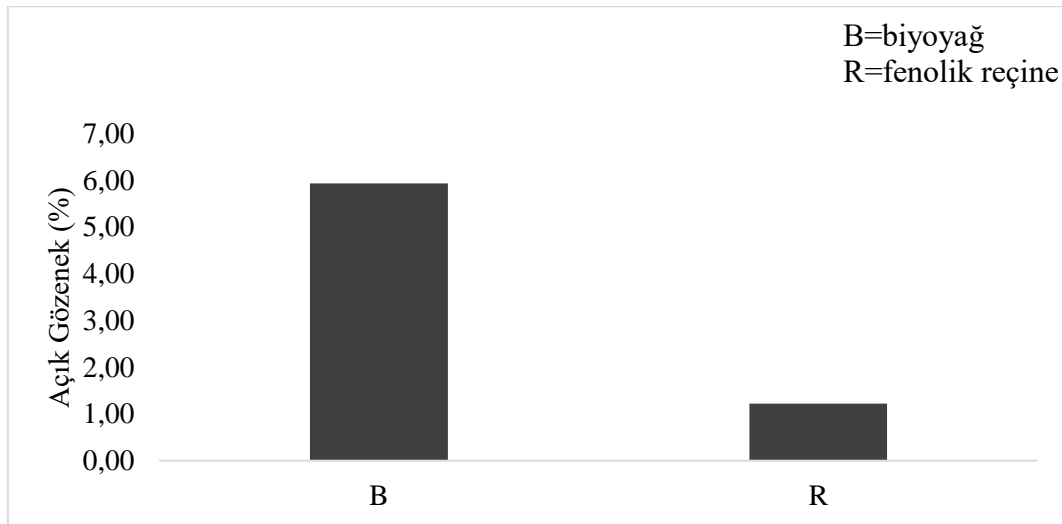
*Kinematik viskozite değerleri 40°C’de ölçülmüştür.

** Kinematik viskozite sonucu cihaz çıktısında ‘‘*’’ ile işaretli olarak verilmiş ve akreditasyon kapsamına dahil olmadığı belirtilmiştir.

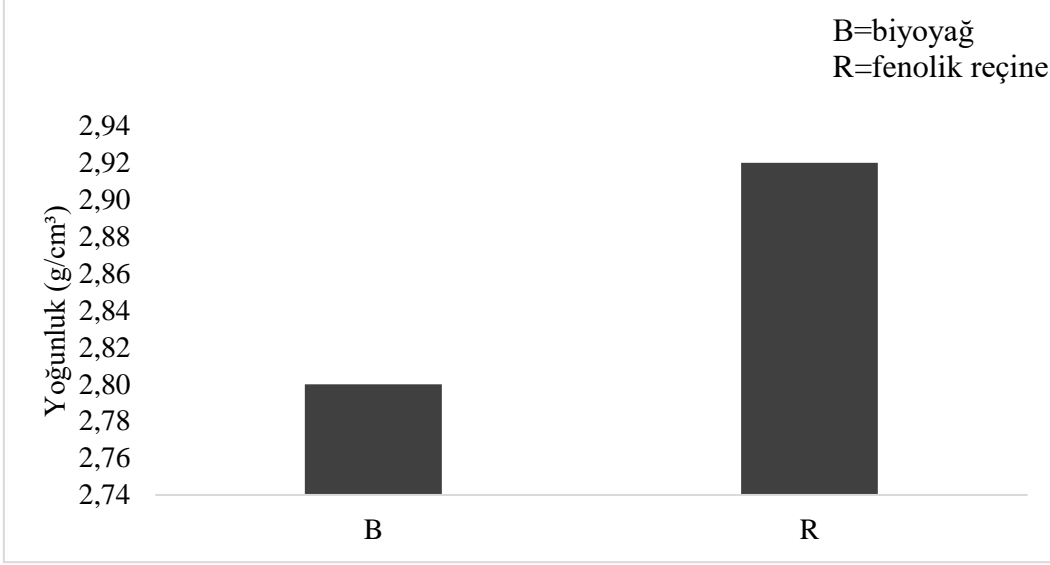
4.4 MgO-C Refrakterlere Uygulanan Fiziksel ve Mekanik Testlerin Sonuçları

4.4.1 MgO-C Refrakter Malzemelerin % Açık Gözenek ve Yoğunluk Tayini

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de MgO ile belirli oranlarda karıştırılan grafit, fenolik reçine ve biyoyağ ilaveleri ile hazırlanan kompozisyonlara ait % açık gözenek ve yoğunluk grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.14 Biyoyağ ve enütriye reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait % açık gözenek test sonuçları.



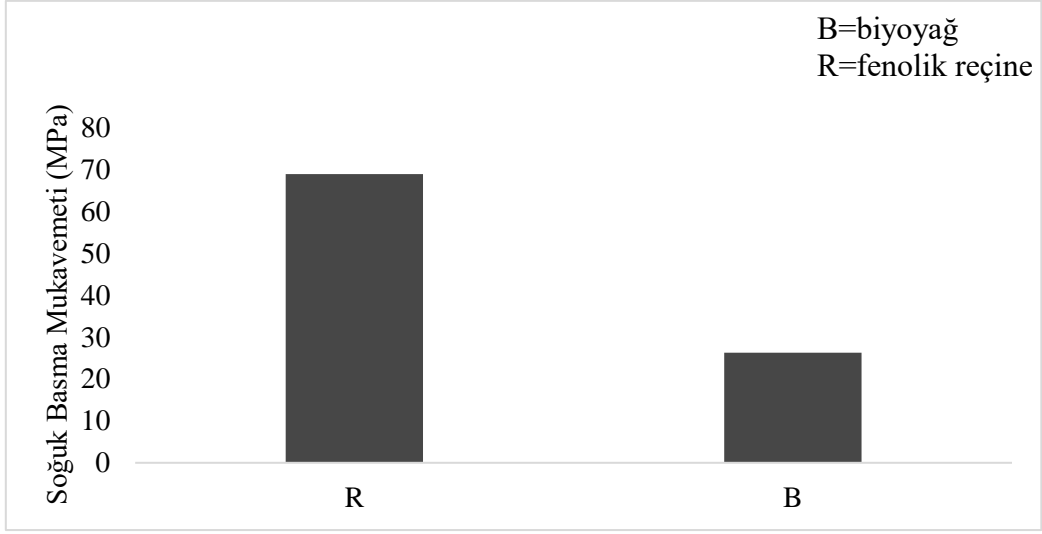
Şekil 4.15 Biyoyağ ve endüstriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlere ait yoğunluk test sonuçları.

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'e bakıldığında malzemenin % açık gözenekliliği ve yoğunluğu arasında ters orantı olduğu görülmektedir. Refrakterde bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığı durumda malzemenin % açık gözenek değeri 5.93 iken, endüstriyel fenolik reçine kullanıldığı durumda 1.22 olduğu görülmektedir. Şekil 4.15'e bakıldığında ise bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığı durumda malzemenin yoğunluğunun (2.80 g/cm^3) fenolik reçine kullanıldığı durumdaki yoğunluğundan (2.92 g/cm^3) daha düşük olduğu görülmektedir.

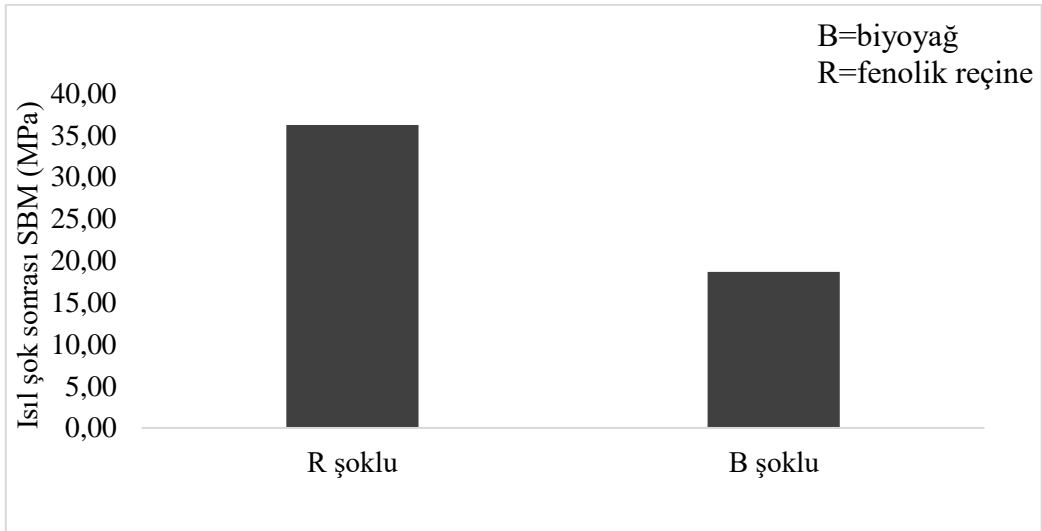
4.4.2 MgO-C Refrakterlere Uygulanan Mekanik Testler

4.4.2.1 Isıl Şok Öncesi ve Sonrası Soğuk Basma Mukavemeti

Şekil 4.16'da 50 mm x 50 mm x 50 mm (en x boy x yükseklik) boyutlarında şekil verilen kompozisyonlara ait Soğuk Basma Mukavemeti (SBM) grafiği verilmiştir. Şekil 4.16 incelendiğinde endüstriyel fenolik reçinenin daha yüksek soğuk basma mukavemet değerine sahip olduğu görülmektedir. Bağlayıcı olarak biyoyağ kullanılan refrakterin daha yüksek açık gözenekliliğe sahip olmasından dolayı daha az yoğun bir yapıya sahip olduğu ve dolayısıyla daha düşük soğuk basma mukavemeti gösterdiği düşünülmektedir.



Şekil 4.16 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin soğuk basma mukavemeti.

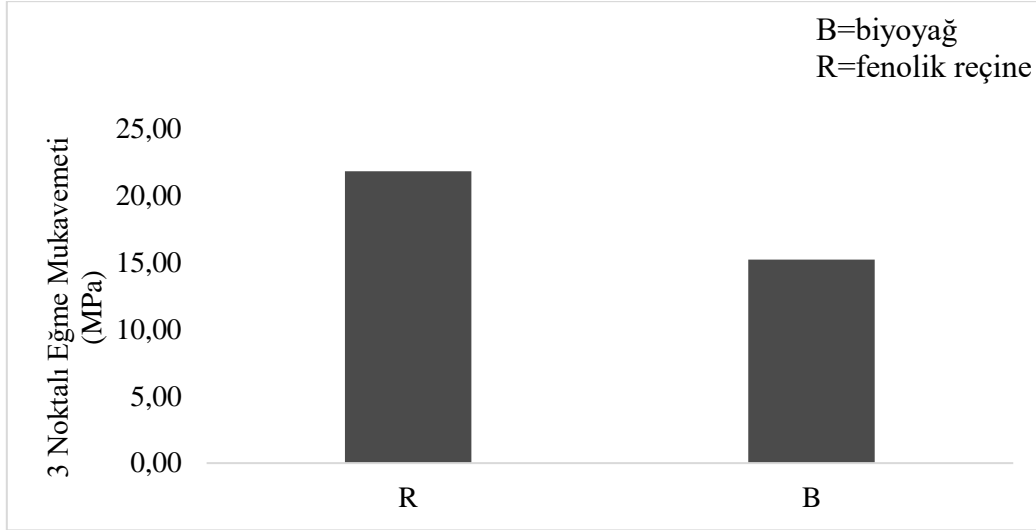


Şekil 4.17 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısıl şok sonrası soğuk basma mukavemeti.

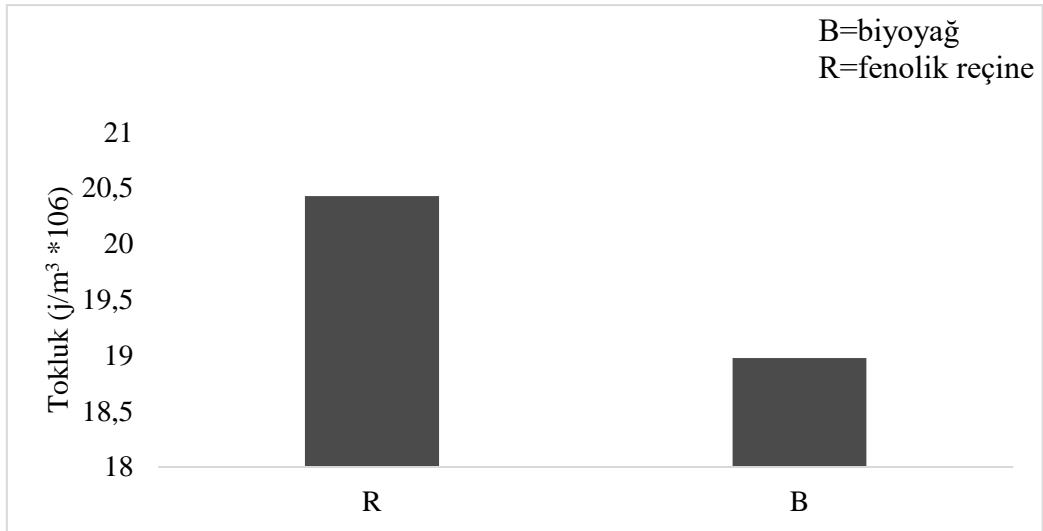
Şekil 4.16 ve 4.17 incelendiğinde referans reçine kullanılan durumda ısıl şok sonrası mukavemetteki düşüşün %47.5 olduğu görülürken, biyoyağ kullanılan durumda ise mukavemetteki düşüşün %29.1 olduğu görülmektedir. Böylece bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığında ısıl şok sonrası mukavemet kaybının daha az olduğu görülmüştür.

4.4.2.2 Isıl Şok Öncesi ve Sonrası 3 Nokta Eğme Testi Sonuçları

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da 25 mm × 25 mm × 150 mm (genişlik × kalınlık × uzunluk) boyutlarında çubuk şeklinde üretilen ve temperlenen her iki kompozisyon için eğme mukavemeti ve tokluk değerleri verilmektedir.



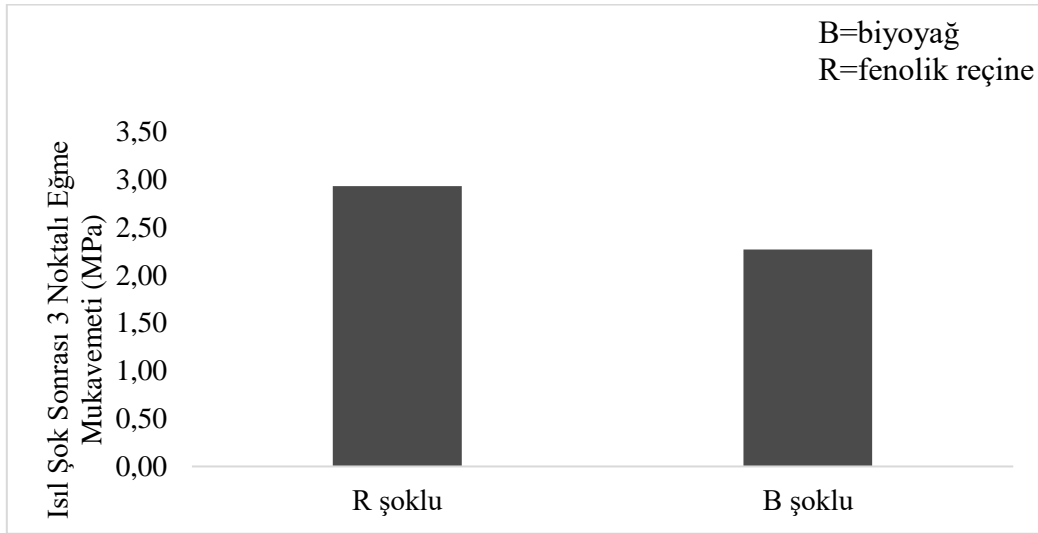
Şekil 4.18 Biyoyağ ve enstitriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin 3 nokta eğme testi sonuçları.



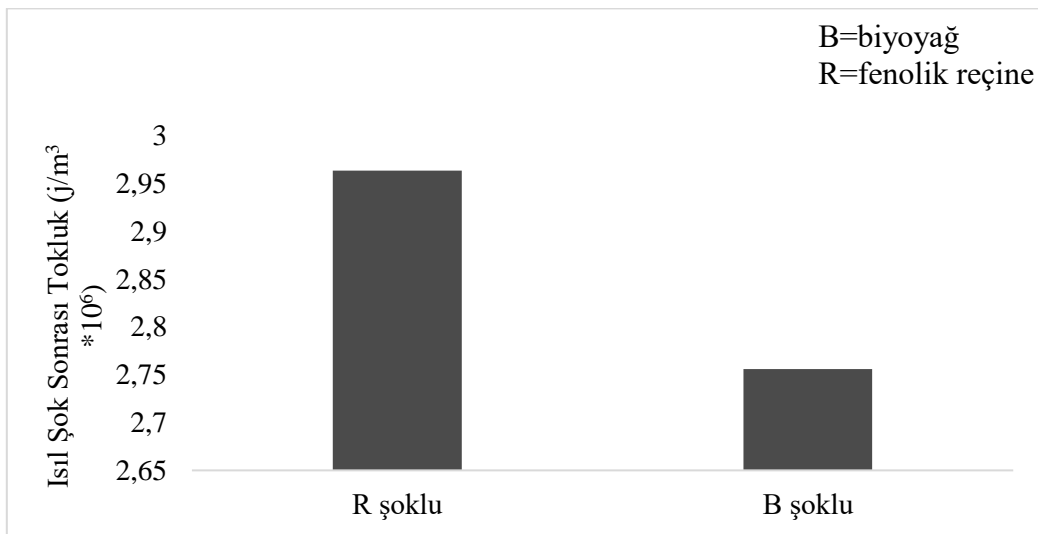
Şekil 4.19 Biyoyağ ve enstitriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin tokluk değerleri.

Şekil 4.18 incelendiğinde soğuk basma mukavemeti sonuçları ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'a bakıldığında referans fenolik reçine kullanıldığı durumda daha yüksek 3 nokta eğme mukavemeti ve tokluk elde edildiği gözlemlenmektedir.

Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de ısı şok sonrası 3 noktalı eğme mukavemeti ve tokluk değerlerinin grafikleri verilmiştir.

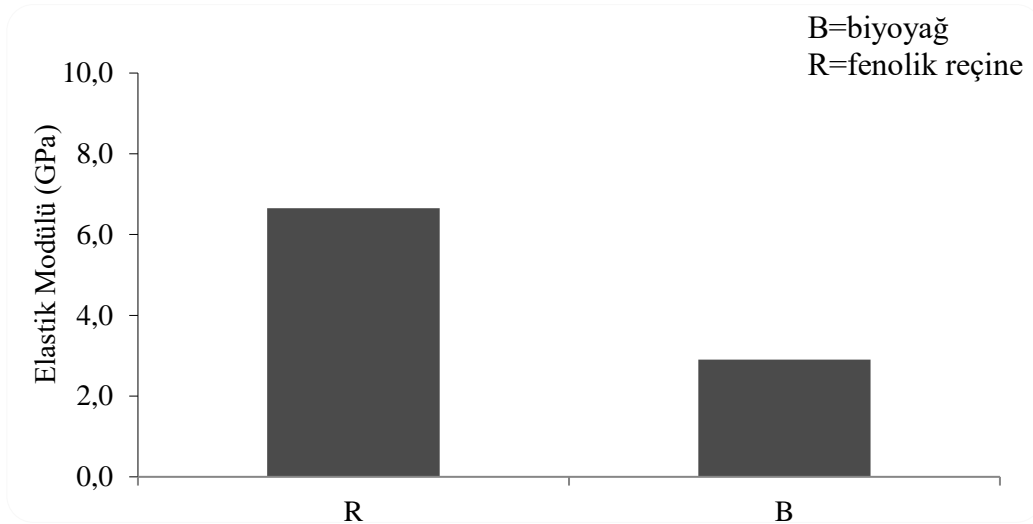


Şekil 4.20 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası 3 nokta eğme testi sonuçları.

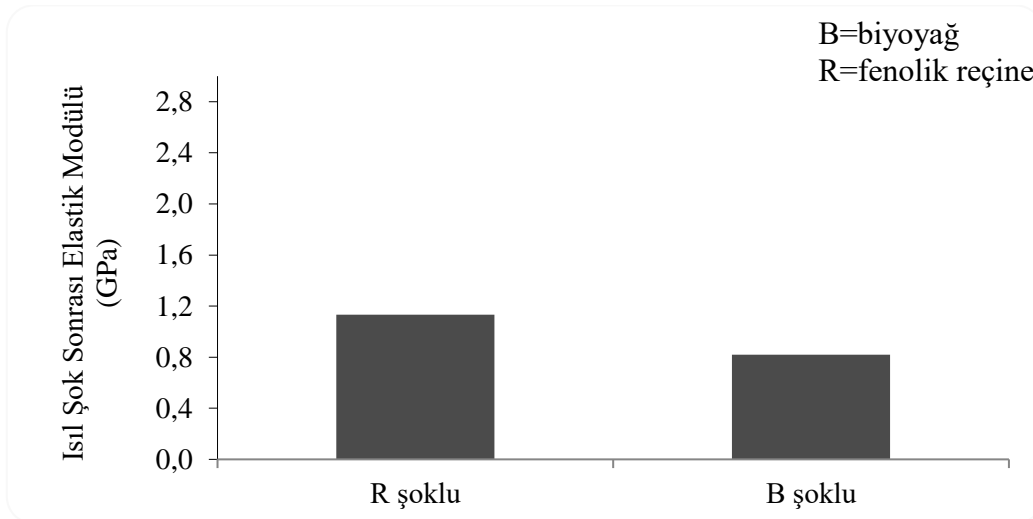


Şekil 4.21 Biyoyağ ve ensütriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası tokluk değerleri.

Şekil 4.18 ve Şekil 4.20 incelendiğinde ısı şok sonrası bağlayıcı olarak endüstriyel fenolik reçine kullanıldığı durumda 3 noktalı eğme mukavemetinde %86.6 oranında düşüş olduğu görülürken, bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığı durumda %85.1 oranında düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.21 incelendiğinde ise her iki durum içinde tokluk değerinde ısı şok sonrası %85.5 oranında düşüş olduğu gözlemlenmiştir. 3 noktalı eğme testi ile tespit edilen elastik modülü değerlerinin ısı şok öncesi ve sonrası grafikleri Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.



Şekil 4.22 Biyoyağ ve endüstriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin elastik modülü değerleri.



Şekil 4.23 Biyoyağ ve endüstriyel reçine kullanılarak üretilen MgO-C refrakterlerin ısı şok sonrası elastik modülü değerleri.

Şekil 4.22 incelendiğinde endüstriyel reçine kullanılan durumda elastik modülün daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.22 ve Şekil 4.23 incelendiğinde ısı şok sonrası endüstriyel reçine kullanılan malzemenin elastik modülü %83 oranında düşerken biyoyağ kullanılan malzemede ısı şok sonrası elastik modülde %71.8 oranında düşüş olduğu görülmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada pirinç kabuğu ve haşhaş küspesinin ko-pirolizi organik malzemelerin yüksek sıcaklıklarda parçalanmalarını ve parçalanma sonucu oluşan katı ve sıvı ürünlerin analiz edilmek üzere ayrılarak depolanmasını sağlayan hızlı ve yavaş piroliz cihazlarında farklı reaksiyon koşullarında gerçekleştirilmiştir.

Literatürde piroliz sonucu elde edilen biyoyağın kalitesini artırdığı gözlemlenen piroliz öncesi ısıl işlem ve katalizör kullanımı hızlı piroliz cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneyle sonuçunda en yüksek biyoyağ verimi (%19.85) biyokütle kaynağının ağırlıkça %3'ü kadar katalizör (H- β zeoliti) kullanılan numuneden elde edilmiştir. Biyokütle kaynağına ön ısıl işlem uygulandığı durumda ise biyoyağ veriminde %14.8'den %14.2'ye düşüş olduğu görülmüştür. Ko-piroliz öncesi biyokütle kaynağına ısıl işlem uygulandığında numunelerin bazı uçucu bileşenlerinin uzaklaşması ve bunun sonucunda yoğunlaşabilir gazların azalmasından dolayı elde edilen biyoyağ veriminde düşüş olduğu düşünülmektedir. Piroliz sonrası elde edilen biyoyağ verimi açısından deney sonuçları karşılaştırıldığında katalizör kullanımının biyoyağ verimini arttırırken, biyokütle kaynağına piroliz öncesi ısıl işlem uygulanmasının elde edilen biyoyağ verimini azalttığı görülmüştür.

Yavaş piroliz cihazında sıcaklık haricindeki parametreler sabit tutularak 500 ve 550°C'de ko-piroliz işlemleri gerçekleştirilmiş ve 550°C'de gerçekleştirilen ko-piroliz işleminde daha yüksek biyoyağ verimi elde edilmiştir (550°C'deki biyoyağ verimi %18.03, 500°C'de ki biyoyağ verimi %17.29'dur). Literatürdeki benzer çalışmalarda piroliz sıcaklığının artmasıyla, çar verimi azalırken biyoyağ ve gaz veriminde artış olduğu belirtilmiştir (Gupta vd. 2016). %75 pirinç kabuğu küspesi, %25 haşhaş küspesinin ko-pirolizinde sıcaklığın 550°C'ye artırılmasıyla literatürdeki verilere uygun olarak elde edilen biyoyağ ve gaz veriminde artış olduğu, çar veriminde ise azalma olduğu görülmüştür. Pirinç kabuğu ve haşhaş küspesi oranlarının karşılaştırıldığı deneylerin sonucunda, biyokütle kaynağındaki pirinç kabuğu küspesi miktarı arttığında biyoyağ ve çar veriminde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin ayrı ayrı pirolizi gerçekleştirildiğinde pirinç kabuğu küspesi ile daha

yüksek verimde biyoyağ elde edilmesi olduğu düşünülmektedir (Hopa vd. 2019). Piroliz işlemi sırasında biyokütle kaynakları içerisindeki yanmayan inorganik küller piroliz sonrasında çar olarak elde edilmektedir (Hopa vd. 2019). Pirinç kabuğu küspesi içerisindeki kül miktarının haşhaş küspesine göre fazla olmasından dolayı biyokütle kaynağı içerisindeki pirinç kabuğu küspesi oranı arttığında elde edilen % çar veriminde artış olduğu görülmüştür.

Farklı reaksiyon koşullarında elde edilen beş biyoyağın kimyasal bileşimini tespit etmek üzere GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucu beş numunede de en çok bulunan bileşiklerin fenoller olduğu görülmüştür. Fenollerden sonra ketonlar biyoyağlar içerisinde en yüksek miktarda bulunan ikinci bileşik türüdür.

Hızlı piroliz cihazında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen biyoyağların içerikleri karşılaştırıldığında en yüksek fenol içeriği (%50.46) piroliz öncesi ısıl işlem gerçekleştirilen numuneden elde edilmiştir. Yüzde fenol içeriğinin katalizör kullanılarak elde edilen biyoyağda (47.43) katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağa (48.75) göre daha az olduğu görülmüştür. Analizler sonucunda katalizör kullanımının biyoyağ içerisindeki fenol içeriğini azaltırken, biyokütle kaynağına piroliz öncesi ısıl işlem uygulamanın fenol içeriğini arttırdığı gözlemlenmiştir. Biyoyağlarda yüksek asit içeriği potansiyel aşındırıcı etkilerinden dolayı istenmeyen bir durumdur (Zhou vd. 2013). GC-MS analizi sonuçlarında katalizör ve piroliz öncesi ısıl işlemin biyoyağ içerisindeki % asit oranlarını azalttığı gözlemlenmiştir. Katalizör kullanımı ile biyoyağ içerisindeki % asit oranları %20.11'den %14.68'e düşerken, ön ısıl işlem ile %20.11'den %17.85'e düşmüştür. Oda sıcaklığında küçük moleküler bileşiklerin kararlı yapıda oldukları bilinmektedir (Zhou vd. 2013). GC-MS sonuçlarına göre, katalizör içeren biyoyağın daha küçük moleküler bileşikler (molar ağırlık ≤ 120 g/mol) içerdiği görülmektedir. Piroliz öncesi ön ısıl işlem uygulandığı durumda da katalizör kullanımıyla benzer olarak biyoyağdaki küçük moleküler bileşiklerin oranının arttığı tespit edilmiştir.

Yavaş piroliz cihazında farklı biyokütle oranlarında (%75 pirinç kabuğu, %25 haşhaş küspesi, %50 pirinç kabuğu, %50 haşhaş küspesi) gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen biyoyağların fenol içerikleri karşılaştırıldığında %50-%50 oranında

hazırlanan biyokütle kaynağından (%47.71) %75-%25 oranında hazırlanana göre (%47.2) daha yüksek fenol içeriği elde edildiği görülmüştür. Hopa vd. (2019) çalışmasında pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin ayrı ayrı pirolizini gerçekleştirerek sırasıyla yaklaşık olarak %44 ve %16 fenol içerikleri elde etmiştir. %75-%25 oranında daha fazla miktarda pirinç kabuğu küspesi bulunduğundan daha yüksek fenol içeriği elde edilmesi beklenirken, %50-%50 oranında az da olsa daha yüksek fenol içeriği elde edilmiştir. Bunun sebebinin biyokütle karışım oranları %50-%50 olduğunda ko-piroliz işlemi sırasında biyokütle kaynakları arasında gerçekleşen sinerjik etkinin daha etkili olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

Gerçekleştirilen ko-piroliz deneyleri sonucunda elde edilen biyoyağlardaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda biyoyağlarda fenolik bileşenler, karboksilik asit, alkol, alken, alifatik, olefinik ve aromatik hidrokarbonlar, aldehit, keton ve ester gibi fonksiyonel gruplar olduğu tespit edilmiştir.

Katalizör kullanımının biyoyağların bileşimine etkisini incelemek amacıyla katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağ ve katalizör kullanılarak elde edilen biyoyağın ¹H-NMR analizi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca refrakter tuğla yapımında bağlayıcı madde olarak kullanılacak biyoyağın da (%75 pirinç kabuğu, %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağının 500°C'de yavaş pirolizi ile elde edilen biyoyağ) ¹H-NMR analizi gerçekleştirilmiştir. ¹H-NMR spektrumları alifatik, alkoksi, olefinik ve aromatik bölgeler olmak üzere dört ana bölgeye ayrılmıştır. Analizler sonucu tüm biyoyağ numunelerinde alifatik yapısal birimlerin daha yüksek oranda elde edildiği tespit edilmiştir. Zhou vd. (2016) çalışmasında pirinç kabuğu küspesinin pirolizi ZnO katalizörü varlığında gerçekleştirilmiş ve katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağa göre daha yüksek oranda alifatik bileşikler elde edilmiştir. Alifatiklerin yakıtlarda önemli bileşiklerden biri olmasından dolayı, katalizör kullanımının biyoyağların yakıt özelliklerini iyileştirmede olumlu etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. H-β katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda Zhou vd. (2016) çalışmasına benzer olarak alifatik yapısal birimler katalizör kullanılmadan elde edilen biyoyağa göre daha yüksek oranda elde edilmiştir. Katalizör

kullanılan biyoyağda % alifatik bileşiklerin oranı 65.2 iken katalizör kullanılmayan biyoyağda bu değer %58.6'dır.

Refrakter tuğla üretiminde bağlayıcı olarak kullanılmak üzere %47.2 fenol içeriğine sahip, %75 pirinç kabuğu, %25 haşhaş küspesi içeren biyokütle kaynağının 500°C'de yavaş pirolizi ile elde edilen biyoyağ seçilmiştir. Biyoyağın buharlaşma, termal bozunma ve yanma özelliklerinin incelenmesi amacıyla Termogravimetrik Analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda numunenin kütle kaybının büyük bir çoğunluğunun 400°C'ye kadar gerçekleşmiş olup, toplam kütle kaybının %47.02 olduğu tespit edilmiştir. Refrakter tuğla üretiminde bağlayıcı olarak kullanılacağı için biyoyağın viskozitesinin yüksek olması istenmektedir. Polimerizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları nedeniyle depolama sırasında biyoyağın viskozitesinin arttığı bilinmektedir (Ji-lu 2007). Bu sebeple biyoyağ örnekleri 20 ve 56 gün çeker ocakta dinlendirilmiş ve viskozite analizleri gerçekleştirilmiştir. Bekleme süresi arttığında biyoyağ viskozitesinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Bağlayıcı olarak kullanılacak biyoyağın viskozitesi artırıldıktan sonra refrakter yapımında kullanılmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir.

MgO-C refrakterlerin üretiminde bağlayıcı olarak, çalışmada seçilen biyoyağ ve endüstriyel fenolik reçine kullanılmış ve elde edilen refrakterlerin fiziksel ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. MgO-C refrakterlerin % açık gözenek ve yoğunluk analizleri gerçekleştirilmiş ve bu iki özellik arasında ters orantı olduğu tespit edilmiştir. Bağlayıcı olarak biyoyağ kullanılan refrakterde fenolik reçineye göre daha yüksek % açık gözeneklilik gözlemlenirken yoğunluğunun fenolik reçine kullanılan malzemeye göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Fenolik reçine kullanıldığında yoğunluğun daha yüksek olmasının sebebinin temperleme sıcaklığında reçine ve grafit malzemesinin bağlanma gerçekleştirerek daha yoğun yapı elde edilmesi olduğu, bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığında ise biyoyağın taneleri ıslatması ve temper sıcaklığında bağlayıcılık özelliği gösterememesinden dolayı daha düşük yoğunluk elde edildiği düşünülmektedir (Bahtlı vd. 2018).

MgO-C refrakterlere soğuk basma mukavemeti ve 3 nokta eğme testleri uygulanmıştır. Isıl şok uygulamanın test sonuçlarına etkisini incelemek adına aynı testler ısıl şok

uygulanarak da gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda endüstriyel fenolik reçine kullanılan malzemenin daha yüksek soğuk basma mukavemet değerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Soğuk basma mukavemeti testlerinin sonuçlarına benzer bir şekilde fenolik reçine kullanılan malzemenin daha yüksek 3 nokta eğme mukavemeti ve tokluğa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Endüstriyel reçine kullanılan refrakterin daha yoğun bir yapıya sahip olmasından dolayı daha yüksek soğuk basma mukavemeti gösterdiği düşünülmektedir. Isıl şok sonrası malzemelerin soğuk basma mukavemeti testleri incelendiğinde bağlayıcı olarak referans reçine kullanılan malzemenin mukavemetindeki düşüşün %47.5 olduğu, biyoyağ kullanılan malzemenin mukavemetindeki düşüşün ise %29.1 olduğu tespit edilmiştir. Testler sonucunda bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığında ısı şok sonrası mukavemet kaybının daha az olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin biyoyağ kullanılan malzemede daha yüksek açık gözeneklilik elde edilmesinin olduğu düşünülmektedir. Gözenek miktarı arttıkça mikroçatlakların birleşip büyük çatlakları oluşturması zorlaşacaktır. Bu yüzden gözenek miktarının artmasıyla ısı şoka karşı direncin arttığı düşünülmektedir. Isıl şok sonrası malzemelerin 3 nokta eğme mukavemeti ve tokluğu karşılaştırıldığında bağlayıcı olarak fenolik reçine kullanıldığı durumda 3 noktalı eğme mukavemetinde %86.6 düşüş olduğu görülürken, bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığında %85.1 düşüş gerçekleştiği görülmektedir. Isıl şok sonrası tokluk değerleri karşılaştırıldığında ise her iki malzemedeki tokluk değerinin %85.5 oranında düştüğü tespit edilmiştir. Malzemelerin elastik modülü değerleri 3 nokta eğme testi ile belirlenmiş, ısı şok öncesi ve sonrası değerleri karşılaştırılmıştır. Testler sonucunda bağlayıcı olarak endüstriyel reçine kullanılan malzemede elastik modülün daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bağlayıcı olarak biyoyağ kullanıldığı durumda taneler arasında bağlayıcılık etkisi göstermediğinden dolayı tane sınırlarında zayıf bölgelerin oluşmasıyla kolaylıkla ayrılırken, fenolik reçine kullanıldığı durumda ise tane sınırlarında tutuculuk etkisi göstermesiyle sünekliği artırdığı düşünülmektedir. Isıl şok öncesi ve sonrası karşılaştırıldığında fenolik reçine kullanılan malzemenin elastik modülü %83 oranında düşerken biyoyağ kullanılan malzemede ısı şok sonrası elastik modülde %71.8 oranında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda farklı reaksiyon koşullarında biyokütle kopyrolizinden elde edilen biyoyağlar karşılaştırıldığında en yüksek biyoyağ verimine sahip

olması, biyoyağın kararlılığını artırması ve asiditesini düşürmesiyle H-β katalizörünün biyoyağın iyileştirilmesinde potansiyel bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır. Pirinç kabuğu küspesi ve haşhaş küspesinin ko-pirolizinde kullanılan H-β katalizörünün oranının değiştirilerek biyoyağ veriminin daha da artırılması veya alternatif bir katalizör denenmesi bundan sonraki çalışmaların konusu olmalıdır.

Elde edilen biyoyağlar içerisinde en yüksek fenol içeriğine sahip olması, biyoyağın kararlılığını artırması ve asiditesini düşürmesiyle piroliz öncesi ısıtma işleminin biyoyağların iyileştirilmesinde kullanılacak bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır. Piroliz öncesi ön ısıtma işleminin elde edilen biyoyağ verimini az da olsa düşürdüğü gözlemlenmiştir, bu sebeple ön ısıtma işlem parametrelerinin optimizasyonu ayrı bir çalışma konusu olabilecektir.

Bu çalışmada elde edilen veriler kullanılarak ürün verimleri ve biyoyağ içerikleri incelenerek istenilen ürünü veya ürün özelliklerini maksimize eden piroliz koşulları belirlenebilir.

Biyoyağın refrakterde bağlayıcı olarak kullanımıyla, fenolik reçine kullanılarak üretilen malzemelere göre daha yüksek açık gözeneklilik, daha düşük yoğunluk ve mukavemet elde edildiği tespit edilmiş fakat ısıtma şok sonrası mukavemet kaybının daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sebeple biyoyağın ısıtma şok direnci ve fenolik reçinenin bağlayıcı özelliklerinin kullanılarak farklı oranlarda biyoyağ ve reçine karışımlarının denenmesi daha sonraki çalışmaların konusu olmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abnisa F, Daud W M A W, 2014, A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil, *Energy Conversion and Management*, 87, 71-85.
- Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Ok Y S, 2014, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Akhtar J, Amin N S, 2012, A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 5101-5109.
- ASTM C1161-18, 2018, Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM C373-18, 2018, Standard test methods for determination of water absorption and associated properties by vacuum method for pressed ceramic tiles and glass tiles and boil method for extruded ceramic tiles and non-tile fired ceramic whiteware products, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Bahtlı T, Bostancı V M, Hopa D Y, Yastı Ş Y, 2018, Bağlayıcı Olarak Piroolitik Sıvı Kullanılan Mgo-C Refrakter Tuğlaların Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 6, 162-174.
- Bahtli T, Bostanci V M, Hopa D Y, Yasti S Y, 2018, The Effect of Carbon Sources on the Thermal Shock Properties of MgO-C Refractories, *Universal Journal of Materials Science*, 6, 139-147.
- Bahtli T, Bostanci V M, Bostanci D Y, Ulvan N S, Yasti S Y, 2019, An Investigation of the Effect of Pyrolytic Liquid Obtained From Waste Tire on the Corrosion Behaviours of MgO-C Refractories, *Hittite Journal of Science and Engineering*, 61, 45-49.

- Bakar M S A, Titiloye J O, 2013, Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 103, 362-368.
- Balat M, Balat M, Kirtay E, Balat H, 2009, Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals Part 1: Pyrolysis systems, Energy Conversion and Management, 5012, 3147-3157.
- Balat M, Balat M, Kirtay E, Balat H, 2009, Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals Part 2: Gasification systems, Energy Conversion and Management, 5012, 3158-3168.
- Bhoi P R, Ouedraogo A S, Soloiu V, Quirino R, 2020, Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 121, 109676.
- Bridgwater A V, 2012, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass and Bioenergy, 38, 68-94.
- Bridgwater A V, Peacocke G V C, 2000, Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 41, 1-73.
- Cai W, Dai L, Liu R, 2018, Catalytic fast pyrolysis of rice husk for bio-oil production, Energy, 154, 477-487.
- Chen D, Yin L, Wang H, He P, 2014, Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review, Waste Management, 34, 2466-2486.
- Chen D, Zhou J, Zhang Q, 2014, Effects of torrefaction on the pyrolysis behavior and bio-oil properties of rice husk by using TG-FTIR and Py-GC/MS, Energy and Fuels, 289, 5857-5863.
- Chen W, Shi S, Chen M, Zhou X, 2017, Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons, Waste Management, 67, 155-162.

- Chen X, Che Q, Li S, Liu Z, Yang H, Chen Y, Chen H, 2019, Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield, *Fuel Processing Technology*, 196, 106180.
- Dai L, Wang Y, Liu Y, He C, Ruan R, Yu Z, Wu Q, 2020, A review on selective production of value-added chemicals via catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Science of the Total Environment*, 142386.
- Dai L, Wang Y, Liu Y, Ruan R, He C, Yu Z, Tian X, 2019, Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 20-36.
- Dai L, Zhou N, Li H, Deng W, Cheng Y, Wang Y, Ruan R, 2020, Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104845.
- Demirbaş A, 2001, Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals, *Energy Conversion and Management*, 4211, 1357-1378.
- Dewangan A, Pradhan D, Singh R K, 2016, Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene: influence of plastic on pyrolysis product yield, *Fuel*, 185, 508-516.
- Easterly J L, Burnham M, 1996, Overview of biomass and waste fuel resources for power production, *Biomass and Bioenergy*, 102, 79-92.
- Feliczak-Guzik A, 2018, Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33-45.
- Foster A J, Jae J, Cheng Y T, Huber G W, Lobo R F, 2012, Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5, *Applied Catalysis A: General*, 423, 154-161.

- Garcia-Nunez J A, Pelaez-Samaniego M R, Garcia-Perez M E, Fonts I, Abrego J, Westerhof R J M, Garcia-Perez M, 2017, Historical developments of pyrolysis reactors: a review, *Energy and Fuels*, 316, 5751-5775.
- Goyal H B, Seal D, Saxena R C, 2008, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 122, 504-517.
- Guedes R E, Luna A S, Torres A R, 2018, Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149.
- Gupta N K, Prakash P, Kalaichelvi P, Sheeba K N, 2016, The effect of temperature and hemicellulose-lignin cellulose-lignin and cellulose-hemicellulose on char yield from the slow pyrolysis of rice husk, *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, 3810, 1428-1434.
- Guzelciftci B, Park K B, Kim J S, 2020, Production of phenol-rich bio-oil via a two-stage pyrolysis of wood, *Energy*, 200, 117536.
- Han Y, Gholizadeh M, Tran C C, Kaliaguine S, Li C Z, Olarte M, Garcia-Perez M, 2019, Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review, *Fuel Processing Technology*, 195, 106140.
- Heidari A, Khaki E, Younesi H, Lu H R, 2019, Evaluation of fast and slow pyrolysis methods for bio-oil and activated carbon production from eucalyptus wastes using a life cycle assessment approach, *Journal of Cleaner Production*, 241, 118394.
- Heo H S, Park H J, Dong J I, Park S H, Kim S, Suh D J, Park Y K, 2010, Fast pyrolysis of rice husk under different reaction conditions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 161, 27-31.
- Hopa D Y, Alagöz O, Yılmaz N, Dilek M, Arabacı G, Mutlu T, 2019, Biomass co-pyrolysis: Effects of blending three different biomasses on oil yield and quality, *Waste Management and Research*, 379, 925-933.

- Hopa D Y, Yılmaz N, Alagöz O, Dilek M, Helvacı A, Durupınar Ü, 2016, Pyrolysis of poppy capsule pulp for bio-oil production, *Waste Management and Research*, 34(12), 1316-1321.
- Hu X, Gholizadeh M, 2019, Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage, *Journal of Energy Chemistry*, 39, 109-143.
- Hu X, Gholizadeh M, 2020, Progress of the applications of bio-oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110124.
- Isa K M, Daud S, Hamidin N, Ismail K, Saad S A, Kasim F H, 2011, Thermogravimetric analysis and the optimisation of bio-oil yield from fixed-bed pyrolysis of rice husk using response surface methodology, *RSM Industrial Crops and Products*, 332, 481-487.
- Ji-Lu Z, 2007, Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 801, 30-35.
- Kan T, Strezov V, Evans T J, 2016, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Kasim N N, Mohamed A R, Ishak M A M, Ahmad R, Nawawi W I, Ismail K, Salleh N H M, 2018, October Optimization of pyrolysis process parameters of torrefied demineralized palm empty fruit bunch TDEFB by response surface methodology, *AIP Conference Proceedings*, Vol 2013 No 1 p 020003.
- Kirubakaran V, Sivaramakrishnan V, Nalini R, Sekar T, Premalatha M, Subramanian P, 2009, A review on gasification of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 179-186.
- McKendry P, 2002, Energy production from biomass part 1: overview of biomass, *Bioresource Technology*, 831, 37-46.

- McKendry P, 2002, Energy production from biomass part 2: conversion technologies, *Bioresource Technology*, 831, 47-54
- Meng J, Park J, Tilotta D, Park S, 2012, The effect of torrefaction on the chemistry of fast-pyrolysis bio-oil, *Bioresource Technology*, 111, 439-446.
- Mihalcik D J, Mullen C A, Boateng A A, 2011, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 921, 224-232.
- Naqvi S R, Uemura Y, Yusup S B, 2014, Catalytic pyrolysis of paddy husk in a drop type pyrolyzer for bio-oil production: The role of temperature and catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 57-62.
- Pilato L (Ed.), 2010, *Phenolic resins: a century of progress*, Springer, 545p, New York.
- Ribeiro J M C, Godina R, Matias J C D O, Nunes L J R, 2018, Future perspectives of biomass torrefaction: Review of the current state-of-the-art and research development, *Sustainability*, 107, 2323.
- Saletnik B, Zagula G, Bajcar M, Tarapatsky M, Bobula G, Puchalski C, 2019, Biochar as a multifunctional component of the environment-a review, *Applied Sciences*, 96, 1139.
- Scott D S, Majerski P, Piskorz J, Radlein D, 1999, A second look at fast pyrolysis of biomass-the RTI process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 511, 23-37.
- Sekar M, Mathimani T, Alagumalai A, Chi N T L, Duc P A, Bhatia S K, Pugazhendhi A, 2021, A review on the pyrolysis of algal biomass for biochar and bio-oil—Bottlenecks and scope, *Fuel*, 283, 119190.
- Shankar Tumuluru J, Sokhansanj S, Hess J R, Wright C T, Boardman R D, 2011, A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications, *Industrial Biotechnology*, 75, 384-401.

- Sharma A, Pareek V, Zhang D, 2015, Biomass pyrolysis-A review of modelling process parameters and catalytic studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096.
- Srirangan K, Akawi L, Moo-Young M, Chou C P, 2012, Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources, *Applied Energy*, 100, 172-186.
- Szostak R (Ed.), 1998, *Molecular sieves*, Kluwer Academic Publishers, 524p, New York.
- Vassilev S V, Baxter D, Andersen L K, Vassileva C G, 2010, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 895, 913-933.
- Vlaev L T, Markovska I G, Lyubchev L A, 2003, Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk, *Thermochimica Acta*, 4061, 1-7.
- Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z, 2017, Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33-86.
- Xiu S, Rojanala H K, Shahbazi A, Fini E H, Wang L, 2012, Pyrolysis and combustion characteristics of Bio-oil from swine manure, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1072, 823-829.
- Zhang J, Uknalis J, Chen L, Moreau R A, Ngo H, 2019, Development of magnesium oxide–Zeolite catalysts for isomerization of fatty acids, *Catalysis Letters*, 1491, 303-312.
- Zhang L, Xu C C, Champagne P, 2010, Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass, *Energy Conversion and Management*, 515, 969-982.
- Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y, 2007, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management*, 481, 87-92.
- Zheng A, Zhao Z, Chang S, Huang Z, Wang X, He F, Li H, 2013, Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs, *Bioresource Technology*, 128, 370-377.

Zhou L, Yang H, Wu H, Wang M, Cheng D, 2013, Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior, *Fuel Processing Technology* 106, 385-391.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Demrenur ÖZÇATAL
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir/23.09.1995
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0 272 218 24 46/dozdemir@aku.edu.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Muzaffer Çil Anadolu Lisesi, (2009-2013)
Lisans : Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü (İngilizce), (2013-
2018)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, (2020-2021)

Çalıştığı Kurum ve Yıl : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, (2019-devam
ediyor).

Yayımları (SCI ve diğer) :

Akyalçın L, Özdemir D, Güney İ, Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri için Platin
İçermeyen Katot Katalizörleri Sentezi, Uluslararası GAP Yenilenebilir Enerji ve
Enerji Verimliliği Kongresi, 5-6 Kasım 2020, Şanlıurfa.