

**HURMA ÇEKİRDEKLERİNİN ANİ VE HIZLI PİROLİZ YÖNTEMLERİYLE
DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

Birsen YAŞAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ağustos, 2018

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1801F019 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Birsen YAŞAR'ın “Hurma çekirdeklerinin ani ve hızlı piroliz yöntemleriyle değerli ürünlere dönüştürülmesi” başlıklı tezi 08/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Üye

: Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Üye

: Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

Prof.Dr. Ersin YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

HURMA ÇEKİRDEKLERİNİN ANİ VE HIZLI PİROLİZ YÖNTEMLERİYLE DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Birsen YAŞAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos, 2018

Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Bu çalışmada, hurma çekirdeği biyokütle kaynağı olarak kullanılmıştır. Ani piroliz deneyleri azot ortamında sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı ve alıkonma süresinin ürün verimlerine etkisi araştırılmış ve aynı sıcaklıklarda hızlı piroliz deneyleri yapılarak ürün özellikleri karşılaştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı ve alıkonma süresi sırasıyla 400-700 °C ve 3-9 dakika aralığında uygulanmıştır. Maksimum char yüzey alanı, 500 °C ve 9 dakika alıkonma süresi ile elde edilmiştir. Maksimum bio-oil verimi, 500 °C piroliz sıcaklığında ve 7 dakika alıkonma süresinde elde edilmiş olup bio-oil verimi, özellikle 400 °C'den 600 °C sıcaklık aralığında artan sıcaklık ile birlikte artış göstermiştir. İkincil reaksiyonları azaltmak için 7 dakika alıkonma süresi en uygun süre olarak belirlenmiştir. Charların morfolojik görüntüleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, yüzey alanları Brunauer Emmett Teller cihazı yardımıyla belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip charlar sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonu için kullanılmış, adsorpsiyon kapasiteleri ve kinetikleri incelenmiştir. Bio-oil'in içermiş olduğu bileşenler gaz kromatografisi/kütle spektrometresi ile incelenmiş, C,H,N ve O yüzdeleri ise elementel analiz ile belirlenmiştir. Bio-oil, artan sıcaklık ile birlikte düşük oksijen içeriği ile karakterize edilmiştir. Kimyasal olarak oldukça heterojen olduğu bulunmuştur ve içeriğinde fenoller, karbonil grupları ve yağ asitleri tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Hurma Çekirdeği, Ani Piroliz, Bio-oil, Char, Adsorpsiyon Kinetiği

ABSTRACT

CONVERSION OF DATE PALM STONES TO VALUABLE PRODUCTS VIA FLASH AND FAST PYROLYSIS METHODS

Birsen YAŞAR

Department of Chemical Engineering
Programme in Chemical Technologies
Anadolu University, Graduate School of Sciences, Ağustos, 2018

Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

In this study, date palm stones were used as a biomass source. Flash pyrolysis was carried out in a well-swept fixed-bed reactor under nitrogen atmosphere. The effects of pyrolysis temperature and retention time on the product yields were investigated and fast pyrolysis experiments were carried out at same temperatures to compare the product characteristics. The pyrolysis temperature and retention time were varied in the ranges of 400–700 °C, and 3-9 min, respectively. Maximum surface area of bio-chars was obtained at 500 °C and retention time of 9 min. The maximum oil yield was obtained at pyrolysis temperature of 500 °C and retention time of 7 min. The bio-oil yield increased by increasing the temperature especially from 400 °C to 600 °C. The retention time of 7 min is the most appropriate value to reduce forming secondary reaction. The morphology of chars were examined by scanning electron microscopy and surface areas were determined using Brunauer Emmett Teller device. Chars with maximum surface area were used for adsorption of dyes from aqueous solutions and adsorption capacities and kinetics of chars were determined. Components in which the bio-oil is contained were investigated by gas chromatography/mass spectrometry and percentes of C,H,N and O were determined by elemental analysis. The bio-oil was characterized by low oxygen content with increasing temperature. It was found to be chemically highly heterogeneous and mainly contained phenols, carbonyl groups and fatty acids.

Keywords: Date Palm Stones, Flash Pyrolysis, Biomass, Bio-oil, Char, Adsorption Kinetics

TEŞEKKÜRLER

Danışmanlığımı üstlenen, tez çalışmalarım esnasında her aşamada her türlü sorunun çözümünde geniş vizyonu ve bilgi birikimi ile bana yardımcı olan, beni yönlendiren, destek ilgi ve zamanını esirgemeyen, sürekli yardım ve anlayışını gördüğüm, birlikte çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Funda ATEŞ' e,

Bugünlere gelmeme büyük katkıları bulunan, hiç bir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen her konuda bana destek olan değerli annem Telli YAŞAR'a, babam Kasım YAŞAR'a ve kardeşim Dilek YAŞAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Birsen YAŞAR

Ağustos-2018

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Birsen YAŞAR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JURİ VE ENSTİTU ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ.....	3
2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	3
2.1.1. Güneş enerjisi.....	3
2.1.2. Rüzgar enerjisi.....	4
2.1.3. Jeotermal enerjisi	4
2.1.4. Hidrojen enerjisi	5
2.1.5. Hidrolik enerji	5
2.1.6. Biyokütle enerjisi	6
3. BİYOKÜTLE	8
3.1. Biyokütle Kaynakları.....	8
3.1.1. Hurma bitkisi	9
3.1.1.1. <i>Dünyada ve Türkiye’de hurma üretimi</i>	10
3.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü	11
3.2.1. Yanma.....	11

3.2.2. Gazlaştırma	12
3.2.3. Sıvılaştırma	12
3.2.4. Piroliz	13
4. PiROLİZ	14
4.1. Piroliz Yöntemleri	15
4.1.1. Karbonizasyon	15
4.1.2. Geleneksel piroliz.....	15
4.1.3. Katalitik piroliz.....	15
4.1.4. Hızlı piroliz.....	16
4.1.5. Ani (Flash) piroliz	17
4.1.5.1. <i>Hidropiroliz</i>	18
4.1.5.2. <i>Hızlı ısıtıl süreç</i>	18
4.1.5.3. <i>Solar piroliz</i>	18
4.1.5.4. <i>Vakum piroliz</i>	18
4.2. Pirolize Etki Eden Faktörler	19
4.2.1. Biyokütle bileşimi	19
4.2.2. Parçacık boyutu	21
4.2.3. Isıtma hızı	22
4.2.4. Alıkonma Süresi.....	23
4.2.5. Sıcaklık	23
4.3. Piroliz Ürünleri.....	25
4.3.1. Sıvı ürün (Bio-oil)	25
4.3.2. Gaz ürün	27
4.3.3. Katı ürün (Char).....	28
5. ADSORPSİYON	30
5.1. Atık Sularda Boyar Madde Adsorpsiyonu	31
5.2. Adsorpsiyon Parametreleri	31

5.3. Adsorpsiyon Kinetiği	33
5.3.1.Sözde (Yalancı) birinci mertebe kinetik model.....	33
5.3.2. Sözde (Yalancı) ikinci mertebe kinetik model	34
6.LİTERATÜR ÖZETİ	35
6.1. Hurma Çekirdeğinin Farklı Yöntemler Kullanılarak Biyokütle Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi	35
6.2. Ani Piroliz Yöntemi Kullanılarak Biyokütlenin Değerlendirilmesi	36
6.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Çalışmaları.....	38
7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
7.1. Hammaddeye Uygulanan Ön Analizler	41
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	41
7.1.2. Nem miktarı tayini	41
7.1.3. Kül miktarı tayini	41
7.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	42
7.1.5. Ekstraktif miktar tayini	42
7.1.6. Selüloz miktar tayini	43
7.1.7. Hemiselüloz miktar tayini.....	43
7.1.8. Lignin miktar tayini	43
7.1.9. Termogravimetrik analizi(TGA)	44
7.2. Hammaddenin Pirolizi.....	44
7.3. Karakterizasyon İşlemleri	46
7.3.1. Hammadde, bio-oil ve char'ın elementel analizleri.....	46
7.3.2. Hammadde, bio-oil ve charların FT-IR spektrumları	47
7.3.3. Bio-oil'ın Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC – MS)	47
7.3.4. Char'ın yüzey alanlarının belirlenmesi	47
7.3.5. Char'ın SEM görüntüleri	48
7.3.6. Char'ın adsorpsiyon çalışmaları	48

7.3.6.1. Metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 adsorpsiyonu.....	48
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	51
8.1. Hammaddenin Kısa, Bileşen ve Elementel Analizleri	51
8.2. Hammaddenin Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	53
8.3. Piroliz Deney Sonuçları	55
8.3.1. Ani piroliz deney sonuçları	55
8.3.2. Hızlı piroliz deneylerinde sıcaklığın ürün dağılımına etkisi.....	60
8.3.3. Ani ve hızlı pirolizle elde edilen sıvı ürün verimlerinin kıyaslanması 61	
8.3.4. Piroliz bio-oil ve charlarının elementel analiz sonuçları.....	62
8.3.5. Ani piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analiz sonuçları.....	65
8.3.6. Hızlı piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analiz sonuçları	72
8.3.7 Ani piroliz ürünleri yüzdelерinin hızlı piroliz ürün yüzdeleri ile kıyaslanması	75
8.3.8. Piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri	76
8.3.9. Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin FT-IR spektrumları	80
8.3.10. Elde edilen char'ların BET sonuçları	83
8.3.11. Adsorpsiyon sonuçları.....	83
8.3.11.1 Adsorpsiyon kapasitesi.....	83
8.3.11.2 Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	85
8.4. Genel Sonuçlar	88
KAYNAKÇA.....	92
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Fotosentez.....	6
Şekil 3.1. Hurma bitkisi, hurma meyvesi ve hurma çekirdeği	9
Şekil 4.1. Piroliz süreci.....	14
Şekil 4.2 Piroliz sıvısının görünümü	26
Şekil 5.1. Adsorban kullanılarak yapılan boya adsorpsiyon süreci	30
Şekil 7.1. Deneysel akış şeması.....	40
Şekil 7.2. Ani piroliz deney düzeneği şematik gösterimi	45
Şekil 7.3. Hızlı piroliz deney düzeneği şematik gösterimi	46
Şekil 7.4. Metilen mavisi açık formülü	49
Şekil 7.5. Asit kırmızısı 111 açık formülü.....	49
Şekil 7.6 a) Asit kırmızısı 111 çözeltisiyle yapılan adsorpsiyon öncesi ve sonrası b) metilen mavisi ile yapılan adsorpsiyon öncesi ve sonrası ve c) metilen mavisi adsorpsiyon esnası deney görüntüleri	50
Şekil 8.1. Hammaddenin TG analizi	53
Şekil 8.2. Hammadde DTG analiz.....	54
Şekil 8.3. Hammaddenin FT-IR spekturumu.....	54
Şekil 8.4. 3 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	55
Şekil 8.5. 5 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	56
Şekil 8.6. 7 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	57
Şekil 8.7. 9 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	58
Şekil 8.8. Ani piroliz sıvı ürün verimine sıcaklığın ve alıkonma süresi etkisinin kıyaslanması	59
Şekil 8.9. Hızlı piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	61
Şekil 8.10. Ani ve hızlı pirolizle elde edilen sıvı ürün verimlerinin kıyaslanması.....	61
Şekil 8.11. Ani piroliz 500 °C ‘de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	65
Şekil 8.12. Ani piroliz 600 °C ‘de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	66
Şekil 8.13. Ani piroliz 700 °C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	66

Şekil 8.14. Furan bileşiğinin açık formülü	67
Şekil 8.15. Ketonların genel açık formülü, asetonun açık formülü	68
Şekil 8.16. Fenol' ün açık formülü	68
Şekil 8.17. Naftalinin açık formülü	69
Şekil 8.18. 1,2-Benzenediol açık formülü	69
Şekil 8.19 Yağ asidinin genel formülü	70
Şekil 8.20. Ani piroliz sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı	71
Şekil 8.21. Hızlı piroliz 500 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	73
Şekil 8.22. Hızlı piroliz 600 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	73
Şekil 8.23. Hızlı piroliz 700 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	73
Şekil 8.24. Hızlı piroliz sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı	75
Şekil 8.25. Ani ve hızlı piroliz yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin bileşen dağılımı	76
Şekil 8.26. Biyokütlenin 400 °C sıcaklık ve 3 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	77
Şekil 8.27. Biyokütlenin 400 °C sıcaklık ve 9 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	77
Şekil 8.28. Biyokütlenin 700 °C sıcaklık ve 3 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 500 ve 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	78
Şekil 8.29. Biyokütlenin 700 °C sıcaklık ve 9 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	78
Şekil 8.30. Biyokütlenin 400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	79
Şekil 8.31. Biyokütlenin 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü.....	79
Şekil 8.32. Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresinde ani ve hızlı pirolizi ile 500 ve 700 °C de elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu	81
Şekil 8.33. Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresinde ani ve hızlı pirolizi ile 500 ve 700 °C de elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu.....	82

Şekil 8.34. Ani ve hızlı piroliz yöntemleriyle elde edilen charların metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı grafiği	84
Şekil 8.35 Hurma çekirdeğinden hızlı piroliz ile elde edilen char'a asit kırmızısı adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi	86
Şekil 8.36. Hurma çekirdeğinden ani piroliz ile elde edilen char'a asit kırmızısı adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi	86
Şekil 8.37. Hurma çekirdeğinden hızlı piroliz ile elde edilen char'a metilen mavisi adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi	87
Şekil 8.38. Hurma çekirdeğinden ani piroliz ile elde edilen char'a metilen mavisi adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi	87

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 3.1. 2010 yılı dünya hurma üretimi.....	11
Tablo 5.1. Farklı parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisi	32
Tablo 6.1. Literatürde ani piroliz kullanılarak yapılan bazı çalışmalardaki proses koşulları.....	38
Tablo 6.2. Charların adsorban olarak kullanılmasıyla yapılan boyar madde giderim çalışmaları	39
Tablo 7.1. Metilen mavisi ve asit kırmızısı 111'in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	48
Tablo 8.1. Hurma çekirdeğinin kısa analiz sonuçları ve diğer çekirdek ve kabuklar ile karşılaştırılması	51
Tablo 8.2. Hurma çekirdeğinin bileşen analiz sonuçları ve diğer çekirdek ve kabuklar ile karşılaştırılması	52
Tablo 8.3. Hurma çekirdeğinin elementel analiz sonucu ve diğer çekirdek ve kabuklar ile karşılaştırılması	52
Tablo 8.4. 3dk alıkonma zamanında gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	55
Tablo 8.5. 5 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	56
Tablo 8.6. 7 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	57
Tablo 8.7. 9 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	58
Tablo 8.8. Hızlı piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi	60
Tablo 8.9. 3 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen katı ürün elementel analiz sonuçları	63
Tablo 8.10. 9 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen katı ürün elementel analiz sonuçları	63
Tablo 8.11. Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen katı ürün elementel analiz sonuçları	64
Tablo 8.12. 3 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen sıvı ürün elementel analiz sonuçları	64

Tablo 8.13. 9 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen sıvı ürün elementel analiz sonuçları	64
Tablo 8.14. Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürün elementel analiz sonuçları	65
Tablo 8.15. Hurma çekirdekleri ani piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları	66
Tablo 8.16 Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen GC/MS sonuçları	72
Tablo 8.17. Hızlı piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analiz sonuçları	74
Tablo 8.18. Ani ve hızlı piroliz yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin bileşen yüzdeleri	75
Tablo 8.19. Ani ve hızlı piroliz sıvı ürünlerin FTIR sonuçları	80
Tablo 8.20. Char BET analiz sonuçları	83
Tablo 8.21. En yüksek yüzey alanına sahip ani ve hızlı piroliz ürünü charların metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları	84
Tablo 8.22. En yüksek yüzey alanına sahip ani ve hızlı piroliz ürünü charların asit kırmızısı 111 adsorpsiyon sonuçları	84
Tablo 8.23. Sözde (yalancı) ikinci derece parametreleri	85

SİMGE VE KISALTMALAR

BET	:	Brunauer Emmett Teller
cm	:	Santimetre
dk	:	Dakika
DTG	:	Diferansiyel termogravimetrik analiz
FAO	:	Food and Agriculture Organization
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC/MS	:	Gaz kromatografisi/kütle spektrometresi
HHV	:	Üst ısı değeri
Kj	:	Kilo joule
kW	:	Kilo watt
kWh	:	Kilo watt saat
kWh/yıl	:	Kilo watt saat/yıl
kWh/m²	:	Kilo watt saat/metre kare
LHV	:	Alt ısı değeri
m	:	Metre
mg	:	Miligram
Mj/kg	:	Mega joule / kilogram
mm	:	Milimetre
MW	:	Mega watt
ppm	:	Milyonda bir
rpm	:	Dakikadaki dönme sayısı
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik analiz

1.GİRİŞ

Enerji toplumsal ve ekonomik kalkınmanın temel kaynaklarından birisidir. Günümüzde ülkelerin kişi başına düşen enerji kaynaklarının gelişmişliklerinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir.

“Birincil” enerji, enerjinin herhangi bir dönüşüm veya değişim uygulanmamış şekline denir. Birincil kaynaklar olarak adlandırılan ve günümüzde hala kullanılmakta olan enerji kaynakları; petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlardır. Bu yenilenemez enerji kaynakları dünya enerji ihtiyacının % 77’ sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyinin ön görüşüne göre 2020 yılında bu oran % 74 olacaktır. Fosil yakıtların tüketimi endüstrileşmiş ülkeler başta olmak üzere 20. yüzyılda gittikçe artmış, bunun sonucunda petrol ve doğal gaz rezervleri azalmıştır. Petrolün 2050 yılına kadar tamamen tükeneceği tahmin edilmektedir. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı çevreye zarar vermektedir. Fosil yakıt tüketimi ne kadar fazlaysa çevre kalitesi de o oranda kötüleşmektedir. Fosil yakıtların diğer bir dezaavantajı ise küresel iklim değişikliğine neden olmalarıdır. Tüm bu nedenlerden dolayı alternatif biyokütle enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde biyokütle enerji üretiminde önemli bir yere sahiptir ve dünya enerji ihtiyacının yaklaşık % 15’ ini karşılamaktadır. Biyokütle elektrik ve ısı enerjisi elde etmek için kullanılabilir. Ayrıca biyokütle taşıtlar için yeni bir alternatif yakıt kaynağı olarak da kullanılabilir [1].

Çeşitli dönüşüm süreçleri ile biyokütle değerli ürünlere dönüşebilir. En çok tercih edilen ısıl dönüşüm yöntemlerinin başında katı, sıvı, gaz ürün vermesi nedeniyle piroliz gelmektedir.

Piroliz sonrası elde edilen katı ürün yakıt olarak ya da aktif karbon hazırlamak için hammadde olarak kullanılabilir. Sıvı ürün yüksek organik içerdiği için doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği gibi iyileştirmeler sonrasında dizele eşdeğer ürünler de alınabilir. Ayrıca içerdiği kimyasallar nedeniyle sıvı ürün iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır. Piroliz uygulamasında yüksek kalorifik değerdeki sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olması, düşük azot ve kükürt bileşenleri içermesi nedeniyle çoğunlukla istenen üründür. Gaz ürün ise yüksek kalorifik değere sahiptir ve bundan dolayı yakıt olarak kullanılabilir [2].

Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren hızlı ve ani piroliz olarak üçe ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken, yüksek ısıtma hızları ve kısa alıkonma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir [3].

Bu tez içeriğinde, hurma çekirdeğinin ani pirolizinden elde edilen sıvı ürünün bio-oil olarak değerlendirilebilmesine yönelik çalışmalar yapılmış, en uygun ani piroliz koşulları araştırılmış ve aynı sıcaklıklarda hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilerek karşılaştırma yapılmıştır. Ani piroliz ile hızlı piroliz sıvı ürünlerinin özellikleri GC/MS, FTIR ve elementel analiz ile incelenmiştir.

Her iki yöntemle elde edilen katı ürünün ise; elementel analizi yapılmış, FTIR spektrumları alınmış ve SEM ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. BET ölçümleri yapılarak yüzey alanları belirlenmiş ve en yüksek yüzey alanına sahip katı ürünler sulu çözeltilerden boyar madde adsorpsiyonu için kullanılmış, adsorpsiyon kapasiteleri ve kinetikleri incelenmiştir.

2. ENERJİ

Enerjinin tanımı hakkında herkesin bir fikri olmasına rağmen tam olarak tanımını yapmak güçtür. Enerji, değişikliklere yol açan bir etken olarak düşünülebilir [4].

Ülkelerin ürettikleri ve kullandıkları enerji miktarı ile ekonomik, kültürel ve bilimsel düzeyleri ölçülür. Yaklaşık 7 milyar nüfusa sahip dünyada sanayileşmiş ülkelerde yaşayan 1 milyar nüfus, kullanılan toplam enerjinin % 60' ını tüketirken; gelişmekte olan ülkelerdeki yaklaşık 5 milyar nüfus sadece %40' ını tüketmektedir [5].

Sanayinin gelişmesine ve milli gelirin artmasına neden olan etkenlerden birisi, enerjinin tüketiminden çok üretiminin olmasıdır. Enerjinin üretimi onu sağlayan kaynakların mevcut olmasına ve bu kaynaklardan en uygun şekilde yararlanılmasına bağlıdır [6]

2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, sürekli devam eden doğal süreçlerdeki var olan enerji akışından elde edilen enerjidir. Yenilenebilir enerjinin önemi, çevre dostu olması, enerji sağlama potansiyeli bulundurması ve fosil enerji kaynaklarındaki hızlı tüketim nedeniyle gittikçe artmaktadır. Bu nedenle enerjinin bulunabilirliği ve sürekliliği çok önemlidir. İnsanlık için temel bir ihtiyaç olan enerjinin, gelecek nesillere ulaştırılması için sürekliliği şarttır. Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin gelecekte tükenecek olması ve birincil enerji kaynaklarının sınırlandırılması, insanlıkta çevre bilincinin günden güne artması araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynaklarını değerlendirmeye yöneltmiştir. Çevre dostu olan yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, hidrojen enerji, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisidir.

2.1.1. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ışıma enerjisidir. Güneş nükleer yakıtlar dışında dünyada kullanılan tüm yakıtların ana kaynağıdır. İçinde sürekli olarak hidrojenin helyuma dönüştüğü füzyon tepkimeleri gerçekleşmekte ve oluşan kütle farkı ısı enerjisine dönüşerek uzaya yayılmaktadır. Ancak bu enerjinin çok küçük bir kısmı yeryüzüne ulaşmaktadır. Atmosferdeki CO₂, su buharı ve ozon gibi gazların güneş ışığını absorbe etmeleri, bunun yanı sıra kat edilmesi gereken yolun uzunluğu, yeryüzüne ulaşabilen

güneş ışığı değerinin düşük olmasına neden olur. Güneş enerjisinin kullanılabilmesi için öncelikle toplanması gerekir. Bu toplama işlemi ısı ve elektriksel olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmaktadır. Basitlik ve ucuzluk gibi nedenlerle ısı toplama işlemi daha çok tercih edilir. Toplanan ısı enerjisi bir akışkana aktarılarak, kullanım alanına ya da fiziksel depolama ortamına taşınır.

Elektriksel güneş kolektörleri güneş pilleri olup, yarı iletken diyod yapısındaki bu piller güneş ışığını, fotonlarından yararlanarak fotoelektrik olayı gereğince doğrudan elektrik enerjisine çevirirler [7].

Türkiye 36° ve 42° enlemlerinde güneşli bir kuşak arasında yer almaktadır. Yıllık ortalama solar radyasyon 3.6 kWsa/m² gündür ve toplam yıllık izolasyon periyodu yaklaşık 2460 saattir ve bu periyot solar termal uygulamalarda uygun enerjiyi sağlamak için yeterlidir [8].

2.1.2. Rüzgar enerjisi

Hammaddesinin atmosferdeki hava olması, rüzgar santrallerinin kurulumlarının diğer enerji santrallerine göre daha hızlı oluşu, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynağı olması, enerjide dışa bağımlılığı azaltması, fosil yakıt tüketimini azaltması sonucunda sera etkisinin azaltımına katkı sağlaması, her geçen gün güvenilirliğinin artması ile maliyetlerinin ucuzlaması, bunun yanında rüzgar türbinlerinin kurulduğu arazinin tarım alanı olarak kullanılabilmesi rüzgar santrallerinin avantajları olarak sıralanabilir.

Büyük arazi kullanımı, gürültü, görsel ve estetik etkiler, doğal ve habitata etki, elektromanyetik alana etkisi, gölge ve titreşimler rüzgar enerjisinin dezavantajları arasında sayılabilir [9].

2.1.3. Jeotermal enerjisi

Jeotermal enerji, yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu, sıcaklıkları sürekli olarak bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığın üzerinde olan ve çevresindeki normal yer altı ve yerüstü sularına göre daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su ve buhar olarak tanımlanabilir.

Jeotermal enerji, sıcaklık içeriğine göre düşük sıcaklıklı (entalpili) sahalar (20-70°C), orta sıcaklıklı (entalpili) sahalar (70-150°C) ve yüksek sıcaklıklı (entalpili) sahalar (150°C'den yüksek) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Buna göre yüksek sıcaklıklı ve orta sıcaklıklı jeotermaller daha çok elektrik enerjisi üretiminde, düşük sıcaklıklı

jeotermaller ise daha çok ısıtmada, endüstriyel ve tarımsal uygulamalarda kullanılmaktadır [10].

Jeotermal enerjiye dayalı modern jeotermal santrallerde CO₂, NO_x, SO_x salınımı çok daha az ve çoğu zaman sıfır, özellikle merkezi ısıtma sistemlerinde sıfırdır. Sonuç olarak ucuz, ekonomik ve temiz enerji sağlayan jeotermal kaynakların öncelikli olarak devreye alınması bu yörelere ve ülkemize önemli ölçüde ekonomik ve sosyal katkı sağlayacaktır [11].

2.1.4. Hidrojen enerjisi

Hidrojen bir birincil enerji kaynağı ya da doğal bir gaz kaynağı olmayıp; enerji dönüşümüyle elde edilen sentetik bir enerji bulundurur. Isı enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere salınan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirlletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen gazı farklı yöntemlerle elde edildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgâr, dalga ve biyokütle ile de üretilebilmektedir.

Hidrojen enerjisinin insan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Kömür, doğalgaz gibi fosil kaynakların yanı sıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Hidrojen yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya, sanayiden mutfaklarımıza kadar her alanda yararlanacağımız bir enerji sistemidir [12].

2.1.5. Hidrolik enerji

Suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile sağlanan enerjiye hidrolik enerji denir. Bu enerjinin miktarı düşme yüksekliği ve debi değişkenlerine bağlıdır. Belli bir düşme yüksekliği altında bir boru ile türbine gelen suyun potansiyel enerjisi kinetik enerjiye dönüşür ve jeneratörde elektrik enerjisine dönüşmektedir [13].

Türkiye’de yıllık yağış düşüşü yaklaşık olarak ortalama 220 mm ve 2500 mm arasında değişir. Hidrolik güç santrallerinin çoğu yıllık ortalama 500 mm den daha fazla yağış alan bölgelerdedir [14].

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak avantajları şöyle sıralanabilir;

- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Her ölçekte enerji verimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması,
- Depolanabilir olması,
- 5-35 °C arasında sıcaklık gerektirmesi,
- Sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması,
- Sera etkisi oluşturmaması
- Asit yağmurlarına yol açmaması [12].

3. BİYOKÜTLE

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle doğrudan ve dolaylı olarak bitkisel yaşamdan türeyen ve yüzyıldan daha kısa zaman periyodlarında yetişebilen bütün organik maddeler olarak tanımlanabilmektedir [17].

Petrol ve kömür gibi geleneksel enerji kaynakları bitkilerden türemiş olmalarına rağmen yenilenebilir değildir. Tipik olarak biyokütle kaynakları enerji ekinleri, tarla ve tarımsal atıklar ve belediye atıklarıdır. Bitkilerden türeyen hayvansal atıklar da biyokütle kaynağı olarak kabul edilir [18].

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütlenin yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzlukları içermesine rağmen; çevre kirliliğine neden olmaması, bol miktarda bulunması, elde edilen enerjinin düşük masrafla üretilmesi, kükürt içermemesi, atmosferdeki karbondioksitin kullanılması ile oluşan sürekli yenilenebilir kaynaklara bağlı olması, depolama ve kullanım uygunluğu ile son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır [19].

3.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları tarımsal ürünleri, odun ve odun atıklarını, kentsel atıkları, gıda proseslerinin atıklarını, hayvansal atıkları, su bitkilerini ve algleri içerir. Biyokütle enerjisinin çoğunluğu sırasıyla odun ve odun atıklarından, kentsel katı atıklardan ve tarımsal atıklardan üretilir [20].

Tarımsal atıklar yakıt üretimi için en önemli potansiyel kaynaktır. Temel tarımsal atıklara örnek olarak ayçiçeği, mısır, kolza, pamuk ve ekin sapları ile meyve budama artıkları verilebilir ve bunlar etanol üretimi için en güçlü biyokütle kaynaklarıdır. Tarla ve tohum ürünleri atıklarına, arpa, fasulye ve bezelye, yulaf, pirinç, çavdar, buğday, mısır, pamuk ve darı örnek verilebilir [20].

Hayvansal atıklar genel olarak hayvan dışkılarından oluşur ve oldukça fazla biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilecek hayvansal atık bulunmaktadır. Eskiden bu atıklar gübre olarak kullanılmaktaydı; ancak son zamanlarda bu atıklar enerji üretimi için kullanılmaya başlanmıştır. Gübrenin havasız ortamda ısıtılarak yumuşaması ile açığa çıkan gaz, yakıt olarak tüm evsel enerji ihtiyaçları için ve elektrik enerjisi üretimi için kullanılabilir.

etli ve seker bakımından zengindir. Tohum silindirik, sert ve bir yüzü boyunca derin olukludur.

Hurma meyvesi yüksek düzeyde karbonhidrat içermektedir (toplam şeker %44–88) bunun yanında yağ (%0.2–0.5), protein (%2.3–5.6), vitaminler ve yüksek oranda diyet lifi (%6,4–11,5) içermektedir. Meyve etinde %0,2–0,5 yağ, meyve çekirdeğinde ise %7,7–9,7 yağ bulunmaktadır. Meyve çekirdeği; meyve ağırlığının %5,6–14,2 arasında değişmektedir [22].

Hurma tohumlarında oleik asit içeriği %41,1-58,8 arasında değişmektedir. Bu açıdan hurma tohumları oleik asit kaynağı olarak kullanılabilir görünmektedir.[4] Piyasada çeşitli hurma kaynaklı ürünler mevcuttur: hurma şurubu, hurma suyu, hurma macunu, hurma pekmezi, hurma yağı gibi... Hurma yağı %21 lik bir oranla soya yağından sonra dünyada en çok kullanılan yağ durumundadır [23].

3.1.1.1. Dünyada ve Türkiye’de hurma üretimi

Latince *Phoenix dactylifera* L. olarak geçen hurma, insanoğlunun tarımını yaptığı bilinen en eski tarım ürünlerinden biridir. Hurma 6000 yıldır gıda olarak tüketilmekte olup yöre insanı için ekonomik ve sosyal açıdan çok büyük önem taşımaktadır. Yaşam ağacı olarak da adlandırılan hurmanın tarımı 800.000 hektarlık bir alanda yapılmakta olup dünya üzerinde 2000’in üzerinde farklı çeşidi olduğu bilinmektedir. Orta Doğu ülkelerinde ve Kuzey Afrika’da yetişen bir meyvedir. Dünyada hurma üretimi son 40 yıl içinde 2,9 kat artmıştır. Toplam hurma ihracatı ise son 40 yılda % 1,71 oranında artmıştır. Hurma birçok yönden besleyici ve sağlığa yararlı olmasıyla ideal bir meyvedir. Hurma, yaklaşık 5 yaşında meyve vermeye başlar ve 60 yaşına kadar ortalama 400–600 kg ağaç/yıl verim elde edilir. FAO 2010 yılı değerlerine bakıldığında Mısırdan sonra en yüksek üretim Suudi Arabistan, İran, Pakistan, Birleşik Arap Emirlikleri ve Cezayir’de yapılmaktadır. Türkiye’de ise Ege ve Akdeniz Bölgesinde yetiştirilen hurma dünya hurma üretimi çizelgesinde 16. sırada yer almaktadır. Hurmanın en çok tüketildiği ve üretildiği yer Asya kıtasıdır. Bu kıtada Çin ve Hindistan ana üreticilerdir. Avrupa’da ise hurmanın en çok üretildiği ülkeler sırasıyla Fransa ve Almanya’ dır. Kuzey Amerika’da ise ana üretici olan Amerika Birleşik Devletleri’ni Kanada takip etmektedir. Tablo 3.1’ de dünyada hurma yetiştiren belli başlı ülkeler verilmiştir [23].

Tablo 3.1. 2010 yılı dünya hurma üretimi (Anonim 2012) [23]

ÜLKELER	ÜRETİM(ton)	ÜLKELER	ÜRETİM(ton)
Mısır	1.352.950	Tunus	145.000
Suudi Arabistan	1.078.300	Libya	161.000
İran	1.023.130	Fas	119.360
Pakistan	759.200	Yemen	57.849
Birleşik Arap Emirlikleri	775.000	Nijerya	38.500
Cezayir	710.000	Türkiye	26.277
Irak	566.829	Katar	23.500
Sudan	431.000	İsrail	21.600
Umman	276.400	ABD	21.500
Çin	147.600	Moritanya	19.900

3.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü

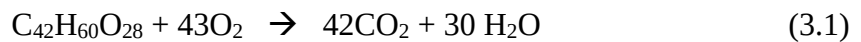
Dört temel termokimyasal biyokütle dönüşüm yöntemi vardır: yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz.

3.2.1. Yanma

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olunması karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütleyle çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışlagelmiş yakma sistemlerinin yerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakmak mümkündür. Ancak nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değer azalır [11].

Büyük biyokütle güç üretim sistemleri fosil yakıt sistemleriyle karşılaştırılabilir verimlere sahip olabilirler, fakat biyokütlenin yüksek nem içeriğinden dolayı maliyeti yüksektir. Buna rağmen, ısı ve elektriğin birlikte üretildiği sistemlerde biyokütle kullanımıyla ekonomi önemli ölçüde ilerlemiştir.

Odun ya da odunsu biyoküteller su buharı ve karbondioksit verecek şekilde aşağıdaki yanma reaksiyonunu verir:



3.2.2. Gazlaştırma

Kısmi oksidasyonla yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C) biyokütlenin yanabilir gaz karışımına dönüştürülmesi gazlaştırma olarak tanımlanmaktadır. Elde edilen düşük kalorifik değerli gaz (4-6 MJ/m³) gaz motorları ve gaz türbinlerinde yakıt olarak veya kimyasal üretimde (metanol) kullanılabilir [24].

Biyokütlenin gazlaştırılmasının temel amacı beslenen malzemenin mümkün olduğunca gaz ürüne dönüşümünü sağlamaktır. İkinci amaç da elde edilen gazın H₂/CO oranını artırmaktır [18].

Biyokütlenin gazlaştırılmasında biyokütle; temel bileşenleri CO ve H₂ olan gaz yakıtı dönüşür. Oluşan gaz ısı ve elektrik üretiminde kullanılabileceği gibi kimya endüstrisinde sentez gazı olarak da kullanılabilir [25].

Sıcaklık artışıyla gaz ürün verimi ve gazın bileşimindeki değişim artar. Herhangi bir biyokütlenin kısmi oksidasyon/gazlaştırma/yanma basamaklarında piroliz, gazlaştırma, termal kraking ve yanma prosesleri eş zamanlı olarak gerçekleşir.

Gazlaştırma her zaman üç temel sınıfta ürün oluşumuyla sonuçlanır. (1) Gaz karışımı (hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve metan); (2) Pirolitik katran; (3) Katı ürün (char). Biyokütle gazlaştırılmasında 823 K'i aşan sıcaklıklarda, sıcaklık artışıyla gaz verimi artıp katran verimi düşerken katı ürün verimi sabit kalır [24].

3.2.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, katalizör kullanılan düşük sıcaklık-yüksek basınç termokimyasal dönüşüm prosesidir. Bu prosesle ticari değeri olan sıvı ürün üretilir. Sıvılaştırma nispeten düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçta hidrojen ilavesiyle gerçekleşir. Reaktörlerin ve yakıt besleme sistemlerinin piroliz proseslerinden daha karmaşık ve pahalı olmasından sıvılaştırmaya olan ilgi azdır [26].

Sıvılaştırma prosesinde genel amaç; reaksiyon hızı ve mekanizmasını kontrol ederek sıvı ürünün oksijen içeriğini minimize, verimi ise maksimize etmektedir. Böylece doğal gaz ve fuel-oil yerine kullanılan ürünler oluşturulabilmektedir. Bu prosesten elde edilen sıvı ürünlerin ısı değeri ve oksijen içeriği karşılaştırıldığında pirolizden elde edilen sıvı ürüne göre daha kaliteli ürün sağlanmaktadır. Sıvılaştırma işleminden elde edilen sıvı ürün oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 15 ve ısı değeri 35-40 MJ/kg iken piroliz

sonucu oluşan sıvı ürünün oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 35, ısı değeri 20-25 MJ/kg' dır [20].

3.2.4. Piroliz

Termokimyasal dönüşüm proseslerinin hepsinin içinde piroliz çok önemli bir rol oynamaktadır. Biyokütlenin yakıtlara dönüştürülmesinde temel bir prosestir.

Yunancadan türeyen piroliz, vakumda, inert ortamda ya da atmosferde organik içerikli maddelerin havasız ortamda ısı bozunması anlamını taşımaktadır. Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere çok çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu karmaşık tepkimeler, biyokütlenin ara ürünlere ayrılması ya da rafinasyonu olarak da ifade edilebilir. Ana piroliz reaksiyonu ve kısmi reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [27].

Ana piroliz reaksiyonu,

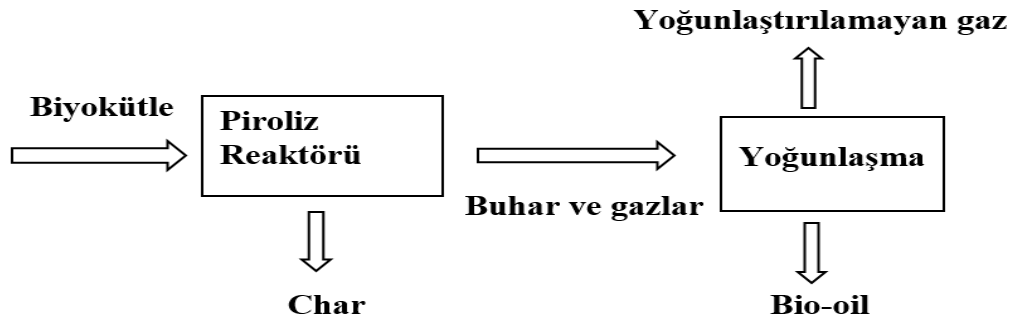


Kısmi reaksiyonlar,



4. PİROLİZ

Piroliz, oksijensiz ortamda meydana gelen termal ayrışmadır ve biyokütleyi sıvı (bio-oil), katı (char) ve yoğunlaşmayan gazlar, asetik asit, aseton ve metanol'e dönüştüren kimyasal bir süreçtir. Şekil 4.1'de sıvı, gaz ve katı üretimi ile piroliz süreci şematik olarak görülmektedir. Düşük proses sıcaklığı ve buharın reaktörde alıkonma süresinin uzunluğu; char oluşumunu destekler. Yüksek sıcaklık ve reaktörde alıkonma süresinin uzunluğu, biyokütlenin gaz ürüne dönüşümü artırır. Orta sıcaklıklar ve buharın reaktörde kısa alıkonma zamanı ise bio-oil oluşması için optimum koşullardır [28].



Şekil 4.1. Piroliz süreci [29]

Piroliz sera gazları oluşturarak çevreye zarar vermeyen, temiz bir termokimyasal dönüşüm yöntemidir ve bu özelliğiyle yanmadan ayrılır [28].

Piroliz süreci şu şekilde gerçekleşmektedir. Oksijensiz ortamda karmaşık organik moleküller 400-600 °C sıcaklık bölgesinde parçalanarak yanmaz gazlar, katran ve zift açığa çıkar. Odunun pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C'ye kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, karbondioksit, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar karbonmonoksit açığa çıkar, reaksiyon hala endotermik olup gazların büyük bir kısmı yanmaz niteliktedir. Üçüncü bölge 280-500 °C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. 280-400 °C arasında yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Yanabilir gazlar karbonmonoksit ve metan olup formaldehit, formik, asetik asit, metanol ve sonraki aşamada bir miktar hidrojen gazı açığa çıkar. Dördüncü bölge 500 °C'nin üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Yüksek düzeyde yanabilen maddeler, CO, H₂, metanol ve aseton oluşur. Karbonla su buharının temasından karbonmonoksit ve hidrojen gazı elde edilir [31].

4.1. Piroliz Yöntemleri

Yapılan çalışmalar sonucu farklı piroliz yöntemleriyle ürün dağılımlarının değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Uygun sıcaklık ve alıkonma zamanı ile gerçekleşen piroliz yöntemiyle istenilen ürünler elde edilir. Yaygın olarak beş ana piroliz yöntemi uygulanmaktadır: karbonizasyon, geleneksel piroliz, flash piroliz, katalitik piroliz, hızlı piroliz.

4.1.1. Karbonizasyon

Karbonizasyonda odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda farklı sıcaklık bölgelerinde parçalanmaya uğrarlar. 170 °C 'de suyun buharlaşması tamamlanarak, 180 °C 'den yüksek sıcaklıklarda odun polimerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350 °C sıcaklık aralığında metanol, asetik asit, katran, CO, su açığa çıkararak ekzotermik tepkime meydana gelir. 500 °C'den yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon tepkimeleri oluşur. Odun kömürü verimi kuru odun temelinde yaklaşık olarak % 28-38 arasında değişir. Bu verim aralığı odun tipine ve karbonlaştırma işleminin son sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterir [31].

4.1.2. Geleneksel piroliz

Yavaş ya da geleneksel piroliz olarak adlandırılan bu uygulama düşük sıcaklıklarda biyokütlenin ısıtılması, uzun gaz ve katı alıkonma zamanı esasına dayanır. Sisteme bağlı olarak, yaklaşık 10° C/dk ısıtma hızı ve yaygın olarak 500 °C sıcaklık uygulanarak gerçekleştirilir. Geleneksel pirolizde biyokütle yavaş pirolizlendiği için ana ürünler katran ve chardır. Geleneksel piroliz ile gaz, sıvı, katı ürün yaklaşık olarak eşit elde edilir. Gaz ürün için 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılır. Sıvı ürün için ise daha düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir [32].

4.1.3. Katalitik piroliz

Biyokütleler sıvı yakıt üretimi için, tükenmeyen bir enerji konumuna sahiptir. Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma gibi yöntemlerle oksijence zengin olan biyokütleden oksijeni uzaklaştırılıp, hidrojenle zenginleştirilerek sıvı ürün verimini arttırmak asıl amaçtır [33].

Bu durum ancak uygun katalizörlerin kullanılması ile hidrojen miktarı artırılarak radikallerin doyurulması ve sıvı veriminin artışı ile sağlanabilir. Biyokütlenin katalitik pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin miktarı ve dağılımına katalizörün etkisinin

araştırıldığı çalışmalar incelendiğinde, katalizörün ürün verimine doğrudan etki ettiği görülmektedir.

4.1.4. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz ile biyokütle, yüksek sıcaklıkta ve akışkan yatak reaktörlerde hızla gazlaştırılır. Oluşan buhar, reaksiyon sisteminden hızla uzaklaştırılır ve soğutulur. Soğuyan gaz yoğunlaşarak katranımsı bir sıvı oluşturur. Bu sıvı, fenol ve furfural türevlerince zengindir, biyokütlenin yaklaşık olarak % 70-80' ini oluşturur [35].

Hızlı piroliz, ani piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir basamak olarak tanımlanmaktadır. Biyokütleden en fazla sıvı ürün elde etmek, hızlı pirolizin temel amacıdır. Yüksek verim için hızlı ısıtma, reaktörde oluşan gazın kısa alıkonma zamanı ve yoğunlaşabilen gazın hızlıca soğutulması esastır. Hızlı ısıtma ile charlaşma önlenir. Bunun için de biyokütlenin tanecik boyutunun olabildiğince küçük olması gerekir. Isıtma hızı 200 °C/dak ve 105 °C/s aralığında ve piroliz sıcaklığı ise genellikle 550 °C civarındadır. Buharın alıkonma zamanından dolayı ürünler yüksek kalitededir [35].

Biyokütlenin hızlı pirolizinde çoğunlukla piroliz buharları, aerosoller ve az bir miktar da char açığa çıkmaktadır. Soğutma ve yoğunşturmadan sonra ısı değeri, günlük hayatta kullanılan sıvı yakıtın (fuel oil) ısı değerin yaklaşık yarısı kadar ısı değere sahip, koyu kahve renkli, viskoz bir sıvı elde edilmektedir. Geleneksel piroliz işlemi char üretimi için uygulanırken, geliştirilen teknolojilerle hızlı piroliz uygulanarak, sıvı yakıt üretilmektedir. Hızlı piroliz ile sıvı yakıt elde etmek için gerekli koşullar:

- Reaksiyon ara yüzeyinde çok yüksek ısıtma hızı ve ısı transfer hızı,
- Dikkatle kontrol edilebilen bir piroliz reaksiyon sıcaklığı, yaklaşık 500 °C civarında,
- İki saniyeden daha kısa buhar alıkonma süresi,
- Piroliz buharlarının hızlı soğutulması,

olarak sıralanabilir.

Hızlı piroliz sürecinde kullanılan hammadde % 10'dan fazla su içermemeli; aksi takdirde, kurutulmalıdır. Hammadde öğütülmeli ve parçacık büyüklüğü 2 mm civarını aşmamalıdır. Yeterli seviyede küçük parçacık boyutuna sahip hammadde hızlı reaksiyona girmektedir.

Ana ürün olan sıvı, kuru besleme bazında % 75'e varan oranlarda elde edilebilir. Bio-oil verimi, biyokütle yapısına, sıcaklığa, buhar alıkonma zamanına, charın ayrışmasına ve biyokütlenin kül içeriğine bağlıdır.

Hızlı piroliz işleminin merkezi kullanılan reaktördür. Entegre tesislerde, toplam maliyetin %10-15 civarı reaktörün geliştirilmesine harcanmaktadır. Diğer kalan kısım ise, biyokütle temini, depolanması, işlenmesi, kurutulması, öğütülmesi ile piroliz ürünlerinin toplanması, depolanması ve iyileştirilmesidir. Son 10-15 yıldır dünyanın pek çok yerinde bulunan araştırma merkezlerinde ve ticari tesislerde hızlı piroliz süreçleri geliştirilmektedir [36].

4.1.5. Ani (Flash) piroliz

Ani piroliz, yaklaşık olarak 105-250 µm (-60+140 mesh) parçacık boyutundaki biyokütlenin, genellikle atmosferik basınç, birkaç saniye veya daha az milisaniye-saniye mertebesinde olan etkileşim süresi (alıkonma zamanı), 100 °C/s' den daha yüksek ısıtma hızı ve hedeflenen ürüne bağlı olarak 400-1200 °C sıcaklık aralığı şartlarında katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi sürecidir. Bu süreçte uygulanan ısıtma hızının çok yüksek olması, biyokütle alıkonma zamanının birkaç saniye olan özel reaktör konfigürasyonu gerektirir. Sürüklemeli (Entrained) akış ve akışkan yatak (fluidized bed) reaktörleri, flash piroliz için uygun tasarımlardır. Biyokütleden hidrokarbon eldesinde en etkin süreç olan flash pirolizinin, diğer teknolojilere olan üstünlükleri ise;

- Diğerlerine göre daha yüksek ısıtma hızı ve çok kısa alıkonma zamanı gibi şartlarda gerçekleştirdiği için, daha yoğun bir ısıtma sağlanmaktadır.
- Düşük alıkonma zamanı ve yüksek ısıtma hızı nedeniyle uçucu ürün verimi yüksektir. Çünkü düşük ısıtma hızı ve yüksek alıkonma zamanı gibi şartlarda gerçekleştirilen piroliz sonucunda oluşan uçucu ürünlerin, kraking ve yeniden polimerleşme gibi reaksiyonlar vermesi, uçucu ürün veriminin azalmasına yol açar.
- Hızlı ısıtma koşullarında yapıldığından, bozunma ve bozunma ürünleri oluşumu kontrollü yapılabilmektedir. Yavaş ısıtma koşullarında bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup, ikincil reaksiyon ürünleri oluşmaktadır.

Ani piroliz sürecinde meydana gelen bütün mekanizmalarda suyun ayrılması, erime ve buharlaşmayla devam eden depolimerizasyon neticesinde, başta gaz ve sıvı olmak

üzere az miktarda da katı ürün meydana gelir. Flash piroliz proseslerinde, 400 °C' nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon yavaş olarak gerçekleşmekte ve ana ürün olarak gaz ve katı meydana gelirken, 400-600 °C sıcaklık aralığında ise maksimum verimle sıvı ürün oluşmakta olup daha yüksek sıcaklıklarda, moleküler parçalanmanın hızının artması nedeniyle, sıvı ürün verimi düşmekte ve gaz ürün verimi artmaktadır. 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda artık ana ürün gaz olmaya başlamaktadır. Flash pirolizin; hidropiroliz, hızlı ısıl süreç, solar ve vakum olmak üzere dört tipi vardır.

4.1.5.1. Hidropiroliz

20 MPa' a kadar olan basınç ve hidrojen atmosferinde yapılan, biyokütle materyalinin hidrokarbonca zengin sıvı ürüne dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeli olan flash piroliz türüdür.

4.1.5.2. Hızlı ısıl süreç

400–950 °C sıcaklık aralığında yapılan, 30 milisaniye ve 1,5 s arasında çok kısa ısı alıkonma zamanına sahip olan önemli bir ısı transfer sürecidir. Bu süreçte biyokütle besleme materyalinin hızlı depolimerizasyon ve krakingi meydana gelir. Hızlı ısıtma yan reaksiyonların oluşumunu minimize eder ki bunun sonucunda da dizel yakıtı ile kıyaslanabilir viskozite değerine sahip ürünler oluşur.

4.1.5.3. Solar piroliz

Yoğunlaştırılmış güneş ışınının kullanılmasıyla gerçekleştirilebilecek olan bir flash piroliz türüdür. Bu piroliz için gerekli olan güneş enerjisi, güneş kuleleri, çukur ışın yansıtıcı konnektörler, güneş fırınları, vb. gibi cihazlar yardımıyla elde edilebilir. Örneğin, Lede ve Bouten (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, selüloz numunelerinin flash solar pirolizi rapor edilmiştir.

4.1.5.4. Vakum piroliz

Biyokütle materyalinin çoklu fırın reaktöründe vakum altında ısıl işleme tabi tutulması sürecidir. Bu süreç de, ikincil bozulma reaksiyonlarının oluşumu sınırlı olduğu için, yüksek verimde sıvı ürün ve düşük verimde gaz ürün meydana gelir. Uygulanan vakum, yoğunlaşabilir ürünlerin sıcak reaksiyon bölgesinde uzaklaşmasını kolaylaştırır. Böylece daha ileri parçalanma ve yeniden yoğunlaşma reaksiyonlarının oluşumu önlenmiş olur. Vakum pirolizine örnek olarak, Kanada'da geliştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların 723 K'de vakumda, 25 kg hammadde kütesel besleme hızı ile

pirolizi yapılmaktadır. Bu süreçte ana ürün olarak elde edilen pirolitik sıvı, ısıtma amaçlı yakıt veya çeşitli özel kimyasal maddelerin eldesinde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Oluşan ürünlerin kuru temelde, %50 verimle sıvı ve %25 verimle odun kömürü olduğu ifade edilmektedir. 2-30 s alıkonma zamanı, orta ısıtma hızı ve maksimum 400 °C sıcaklıkta yapılan vakum pirolizinde meydana gelen ana ürünün sıvı olduğu belirtilmiştir [37].

4.2. Pirolize Etki Eden Faktörler

Bu bölümde piroliz ürün verimlerine etki eden başlıca etmenler; biyokütle bileşimi, parçacık boyutu, ısıtma hızı, alıkonma zamanı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

4.2.1. Biyokütle bileşimi

Piroliz sürecini etkileyen parametrelerden biri kullanılan biyokütle bileşimidir. Biyokütle, lignin, hemiselüloz, selüloz ve ayrıca farklı biyokütle tiplerinde yüzdesi değişebilen küçük bir inorganik madde fraksiyonundan oluşur. Aynı biyokütle, farklı toprak, nem veya ekim koşulları nedeniyle farklı bileşimlere sahip olabilir. Piroliz ürünlerinin bileşimi ve verimi, bu bileşim varyasyonlarına bağlıdır. Sıcaklık ve dönüşüm parametrelerine bağlı olarak her bir bileşenin termal parçalanmasında farklı reaksiyonlar meydana gelir. Bu durum malzemenin özelliklerinde değişikliklere neden olmaktadır. Biyokütle bileşenleri ve tüm biyokütle örneklerinde çok az miktarda doğal olarak bulunan mineral maddeleri arasındaki etkileşimler, piroliz esnasında meydana gelen sayısız reaksiyonu katalize edebilir [38].

Daha yüksek selüloz ve hemiselüloz içerikli biyokütle, genellikle yüksek lignin içeriğine sahip biyokütleden daha yüksek bir bio-oil verimi üretir. Lignin ayrışması, daha büyük yapısal stabilitesi ile zordur ve daha yüksek char verimine yol açar. Bununla birlikte, yüksek ısıtma hızı ve sıcaklıkların kullanılması, bu malzemenin bozunmasını destekleyebilir ve bu da daha yüksek sıvı verimi ile sonuçlanabilir. Quan ve arkadaşları (2016), 500 °C'de biyokütlenin en önemli üç bileşeninin piroliz davranışını araştırmışlardır. Selüloz pirolizi % 18,67 sıvı verirken, hemiselüloz pirolizi % 30,83 sıvı verir ve lignin % 0,5' lik az bir sıvı verimine neden olur. Kim ve arkadaşları (2013) tarafından jatropha keki, hurma çekirdeği kabuğu ve boş hurma meyvesi demetleri ile yapılan bir çalışmada, daha yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriğine sahip bir biyokütle kullanarak daha yüksek bir bio-oil verimi gözlemişlerdir. Yanık ve arkadaşları (2007) mısır koçanı, saman ve kekik saplarını kullanarak piroliz veriminde belirgin bir fark

olmadığını bulmuşlardır. Mısır koçanı, saman ve sap ile karşılaştırıldığında daha yüksek bir lignin içeriğine sahip olmasına rağmen, mısır koçanı içinde oluşturulan char miktarı daha büyük değildi. Bu; çalışmada kullanılan yüksek ısıtma hızları ile ilişkili olabilir. Casoni ve arkadaşları (2015) asit ve mantarla muamele edilmiş selüloz ve biyokütleleri inceleyerek, selüloz pirolizinde elde edilen en yüksek bio-oil veriminin lignin içermeyen olduğunu göstermiştir. Ayrıca, mantar ile biyokütlenin muamelesi, sıvı verimini arttırmıştır, çünkü mantarların enzimatik aktivitesi, lignin yapısının bozunmasına yol açmıştır ve biyokütleyi termal bozunmaya daha eğilimli hale getirmiştir [29].

Yüksek miktarlarda uçucu maddenin varlığı, petrol benzeri biyoyakıt üretimini destekleyen yüksek uçuculuk ve reaktiviteye neden olur. Jung ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmada pirinç samanı ve bambu talaşından yüksek verimde elde edilen bio-oil üretiminin sebebini daha fazla uçucu madde içeriğine bağlamışlardır.

Kül ayrıca biyokütle piroliz ürünlerinin oranlarının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Yüksek kül içeriği, bio-oil veriminde azalmaya katkıda bulunur ve char ve gaz üretimini artırır. Sodyum ve potasyumun sıvı ürün eldesinde belirgin bir etkisi vardır, ancak sülfür ve fosfor içeren amonyum tuzları da önemli ölçüde bio-oil verimi sağlayabilir ve char oluşumunu destekler. Abdullah ve Gerhauser (2008) yaptıkları çalışmada, kül içeriğinin ağırlıkça % 5,36' dan % 1,03' e düşürülmesinin organik madde verimini sırasıyla % 34,71' den % 61,34' e çıkardığını göstermiştir. Lee ve arkadaşları (2013) biyokütle veriminin daha yüksek kül içeriğine sahip biyokütlelerde daha düşük olduğunu ve daha yüksek bir char verimine yol açtığını kanıtlamıştır. Pattiya ve Suttibak (2012), daha yüksek miktarda uçucu madde ve daha az miktarda kül içeren biyokütlelerde daha yüksek bio-oil verimi gözlemlemişlerdir [39].

Stefanidis ve arkadaşları (2014), selüloz, hemiselüloz ve ligninin ayrı ayrı pirolizini incelediğinde, selülozun sıvı ana ürünlerinin esas olarak levoglucosan ve daha düşük konsantrasyonlarda basit fenoller, ketonlar, aldehitler ve alkoller gibi şekerler olduğunu gösterdi. Ligninden türeyen bio-oil, neredeyse sadece yüksek moleküler ağırlıklara sahip karmaşık fenollerden oluşur. Hemiselülozdan türeyen bio-oil ana ürünleri; ketonlar, fenoller, asitler ve aldehitlerdir.

Piroliz işlemindeki bir diğer kritik faktör, biyokütlerde bulunan nemdir. Bio-oil, besleme materyaline bağlı olarak, nasıl üretildiğini ve daha sonra toplandığını gösteren, değişen miktarlarda su içerir. Sıvıda bulunan su, hammaddedeki ilk nemin ve piroliz

işlemi sırasında dehidrasyon reaksiyonlarının sonucudur. Standart bir besleme için gereken nem miktarı, bio-oil'deki su içeriğini en aza indirmek için maksimum % 10'dur. Bio-oildeki yüksek nem içeriği kalorifik değerini azaltabilir, stabiliteyi artırabilir ve bio-oilin viskozitesini azaltabilir. Sıvı yakıtın viskozitesi yakıt enjeksiyon sisteminin tasarımı ve çalıştırılmasında, ayrıca atomizasyon kalitesinde ve yakıtın yanma özelliklerinde önemli bir rol oynar.

Verime ek olarak, biyokütlenin ana bileşenleri arasındaki yapısal farklılık da piroliz ürünlerinin bileşiminde farklılaşmaya neden olur. Parparita ve arkadaşlarının yaptığı araştırmada, bileşiklerin sıvı üründeki dağılımı büyük ölçüde biyokütle kaynağına bağlıdır. Farklı biyokütle ile yapılan çalışma, *Okaliptüs globulus* talaşının daha yüksek miktarda karboksilik asit, keton ve furan ve tarımsal biyokütlelerden daha az miktarda fenol verdiğini göstermiştir [29].

4.2.2. Parçacık boyutu

Piroliz sırasında ısı transferi farklıdır çünkü biyokütle, zayıf bir ısı iletkenidir. Büyük parçalar ısıtma hızına bağlı olarak çok daha yavaş ısınmaktadır. Bu yüzden ortalama partikül boyutunun sıcaklıkları da düşük olmaktadır. Düzgün bir sıcaklık dağılımının gerçekleşmesi partikül boyutlarının yeteri kadar küçük olmasına bağlıdır [40].

Yapılan bir çalışmada defne artıklarıyla sabit yatak reaktörde 500 °C sıcaklıkta üç farklı partikül boyutunda yapılan piroliz çalışmasında görüldüğü üzere uygun partikül boyutu ile ($0,420 \text{ mm} < D_p < 0,850 \text{ mm}$) maksimum sıvı ürünü (%23,16) ile elde edilebildiği görülmüştür. Daha büyük ($1,60 \text{ mm} < D_p < 0,850 \text{ mm}$) ve daha küçük ($0,420 \text{ mm} < D_p < 0,250 \text{ mm}$) partikül boyutu kullanıldığında sıvı ürün verimi düşmekte ama küçük boyutlu partiküllerde daha fazla olmaktadır. Aynı şekilde katı ürün verimine bakıldığında da %35,15 ile %35,53 arasında değişen verim en yüksek seviyeye $0,850 \text{ mm} > D_p > 0,420 \text{ mm}$ partikül boyutunda çıkmıştır. Sıvı ve katı ürün veriminin yanı sıra piroliz dönüşümünün verilen üç partikül boyutu arasında en düşüğe sahip olduğu saptanmıştır [41] .

4.2.3. Isıtma hızı

Isıtma hızı piroliz işlemine maruz kalacak biyokütleyi etkileyen önemli faktörlerden biridir. Biyokütleye uygulanan ısıtma hızı ne kadar fazla olursa, pirolizden elde edilen sıvı ürün verimi o kadar yüksek olmaktadır [42].

Onay ve arkadaşları (2001), akışkan yataklı reaktörde kolza pirolizinde 100, 300 ve 800 °C / dk farklı ısıtma hızlarını kullanmışlardır. Bio-oil verimi, ısıtma hızının 100 °C / dak' dan 300 °C / dak' ya yükselmesiyle yaklaşık % 58 daha yüksek olmuştur ve bu ısıtma hızının üzerindeki değerlerde bio-oil verimindeki artış ihmal edilebilir düzeydedir. Tsai ve arkadaşları (2007) sabit yataklı reaktörde pirinç kabuğu pirolizi çalışarak, ısıtma hızını 100 °C / dak ile 500 °C / dk arasında değiştirmiş ve bio-oil verimi 200 °C / dk ısıtma ile maksimum değerine ulaşmış ve daha yüksek ısıtma hızında bu değer sabit kalmıştır. Uzun ve arkadaşları (2006), yüksek ısıtma hızlarının, akışkan yataklı reaktörde soya fasülyesi pres kekinin pirolizinde sıvı üretiminde belirgin bir artışa neden olduğunu gözlemlemişlerdir. 5–700 °C / dk arasındaki ısıtma hızındaki artış, % 23,36 oranında bio-oil verimini arttırmıştır. Putun ve arkadaşları (2007), sabit yatak reaktöründeki tütün artıklarının ürün dağılımlarını karşılaştırmıştır. Bio-oil verimi, 7 °C / dak ısıtma hızı ile % 27 olarak elde edilmiştir. 300 °C / dk' ya kadar artan ısıtma hızı, bio-oil veriminde % 10'luk bir artışa neden olmuştur. Morali ve Sensoz (2015), gürgen kabuğunun pirolizinde ısıtma hızını 7-50 °C / dk arasında değiştirmiştir. Bio-oil verimi, test edilen koşullar için ısıtma hızının etkisinin minimum olduğunu göstermiştir.

Sensoz ve arkadaşları (2006), bio-oil verimlerini, sabit yatak reaktörde zeytin küspesi pirolizinde, 10 °C / dk' lık düşük bir ısıtma hızında, 50 °C / dakikadakilere göre yaklaşık % 3,4 -8,4 daha yüksek bulmuştur. Bu sonuçlar, piroliz prosesi üzerindeki ısıtma hızının etkisinin, sürecin diğer parametrelerine bağlı olduğunu göstermiştir.

Razuan ve arkadaşları (2010), aynı piroliz şartlarında, hurma çekirdeği ve palmye çekirdeği pres keklerinin pirolizinde ısıtma hızının etkisini incelemişlerdir. Isıtma hızında 5 ila 10 °C / dak arası bir artış hurma çekirdeklerinde sıvı verimini düşürmüştür. Palmye çekirdeği pres kekinde ise sonuçlar farklıdır. Isıtma hızının artışıyla sıvı veriminde bir artış olmuştur. Hassen-Trabelsi ve arkadaşları (2014), atık hayvan yağlarının pirolizinde 5 °C / dak ile 15 °C / dk arasında ısıtma oranını arttırmanın etkisini inceleyerek, bio-oil veriminde % 80' den % 5' e kadar bir düşüş gözlemlenmiştir. Isıtma

hızının değişiminden kaynaklanan pirolitik davranış, biyokütle bileşimi ile ilişkilendirilmiştir [29].

4.2.4. Alıkonma Süresi

Alıkonma süresi piroliz işlemi sırasında oluşan buhar fazdaki ürünlerin piroliz ortamında tutulma süresidir. Kısa alıkonma zamanı pirolizin sıvı ürün verimini artırır. Eğer piroliz işleminde hedeflenen ürün sıvı ürün ise biyokütle hızlı veya ani piroliz işlemine tabi tutulmalıdır.

Biyokütlenin piroliz işlemi sırasında önemli miktarda buhar oluşur. Piroliz buharı, termal parçalama, repolimerizasyon ve bio-charın tekrar yoğunlaşması gibi ikincil reaksiyonlara neden olabilir ve bu da bio-oil veriminde bir azalmaya neden olur. Böylece, ikincil reaksiyonları en aza indirmek için buharların reaksiyon bölgesinden hızlı bir şekilde uzaklaştırılması gereklidir. Azot, pirolizde üretilen buharları temizlemek için en çok kullanılan gazdır çünkü inert, ucuz ve kolayca bulunabilen bir gazdır. Proseste daha yüksek bir gaz çıkışı, sıcak piroliz bölgesinde daha kısa bir buhar kalma süresine yol açar.

Onay (2007), statik koşullar altında elde edilen aspir çekirdeğinin akışkan yataklı reaktörde $100 \text{ cm}^3 / \text{dak}$ süpürme gazı akış hızı ile bio-oil verimini karşılaştırmıştır. Statik koşullarda (% 44) elde edilen sıvı ürün verimi, $100 \text{ cm}^3 / \text{dak}$ 'lık bir sürükleyici gaz oranı ile yaklaşık % 23 oranında artmıştır. Asadullah ve arkadaşları (2013), akışkan yatak reaktöründe hurma çekirdeği kabuğunun pirolizinde $1 \text{ L} / \text{dak}$ 'dan $2 \text{ L} / \text{dk}$ 'ya kadar N_2 akış oranını arttırarak bio-oil veriminde % 14'lük bir artış ve bio-char ve bio-gaz veriminde ise azalma gözlemlenmiştir.

Pattiya ve arkadaşları (2012), bio-oil veriminin $1 \text{ L} / \text{dak}$ 'dan $1,5 \text{ L} / \text{dak}$ 'a yükselen gaz akışı ile daha yüksek olduğunu gözlemlemiş, ancak gaz akışında $3 \text{ L} / \text{dk}$ 'ya kadar olan bir artışın, bio-oil verimine etkisi olmadığını gözlemlenmişlerdir. İslam ve ark, sabit yataklı bir reaktörde şeker kamışı küspesinin pirolizinde alıkonma süresinin ürün verimine etkisini incelemişler ve 5 s den 20 s'ye kadar alıkonma süresinin arttırarak, bio-gaz veriminin arttığını, bio-oil ve bio-char veriminin azaldığını gözlemlenmişlerdir [29].

4.2.5. Sıcaklık

Sıcaklık, termokimyasal bir süreç olması itibarıyla piroliz sürecini ve ürün verimlerini etkileyen en önemli faktördür. Piroliz işlemindeki sıcaklığın işlevi, biyokütle bağlarının ayrıştırılması için gerekli ısıyı sağlamaktır. Biyokütle dönüşüm verimliliği

artan sıcaklıkla artar; Bu, biyokütle bağlarını kırmak için mevcut olan fazladan enerjiye bağlıdır.

Sıcaklıkla; sıvı, katı, gaz ürün miktarları değişmekte ve kimyasal bileşimlerinde farklılıklar göstermektedir. Birçok deneysel çalışma, bio-oil verimindeki sıcaklığın rolünü tartışmıştır. Birçok çalışma, piroliz işleminin hedef ürünü olan yüksek sıvı verimi elde etme sıcaklığının 450-550 °C arasında değiştiğini, ancak bu değerlerin kullanılan biyokütle ve süreçteki diğer değişkenlerle değiştiğini göstermektedir. Sıcaklıktaki artış sıvıların verimi üzerinde olumlu bir etkiye neden olur, ancak çok yüksek sıcaklıklarda, verim azalır. Çok yüksek sıcaklıklardaki piroliz, uçucuların ikincil dönüşümleri olduğundan, daha yüksek bir gaz verimi ile sonuçlanır. Pirolizin kullanım amacına bağlı olarak sıcaklık istenilen değere ayarlanabilir [42].

Tsai ve arkadaşları (2007), pirinç kabuğunun pirolizinde sıcaklığın 400 °C'den 500 °C' ye yükselmesiyle, bio-oil veriminin % 11,26' dan % 35,92' ye artış göstererek değiştiğini gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, 500 °C' nin üstünde verim, sıcaklık artışı ile daha düşük bir oranda artmıştır ve 800 °C' de % 40' a ulaşmıştır. Lazzari ve ark (2016), mango tohumu bademinin 450 °C-650 °C arasındaki sıcaklıklarla pirolizini incelemişlerdir. Elde edilen maksimum bio-oil verimi %38,8 ile en yüksek sıcaklıkta (650 °C) gerçekleşmiştir.

Kullanılan biyokütlenin bileşiminin, ideal piroliz sıcaklığın etkilendiğini gösteren çalışmalar mevcuttur. Biswas ve ark. (2017), her biyokütlenin bireysel piroliz sıcaklığında maksimum bio-oil verimi sağlama potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Zheng ve ark (2007), bazı pirinç kabukları ve talaş ile sabit yatak reaktörde yapmış oldukları araştırmada 420 °C'nin altındaki bir sıcaklığın piroliz için yeterli olmadığını göstermişlerdir. Buna karşılık, 540 °C'nin üzerindeki çok yüksek sıcaklıklar bio-oil verimini hızla azaltmıştır. Bu nedenle, bu biyoküteller için, optimum piroliz sıcaklığı 420-540 °C aralığında olmalıdır [29].

Defne yaprakları ile yapılan bir çalışmada parametrelerden biri olarak kullanılan sıcaklık altı farklı değerde piroliz işleminde kullanılmıştır. Kullanılan farklı sıcaklıklardan en düşüğü olan 350 °C için en yüksek katı ürün verimi (% 58,90) olarak

elde edilmiştir. En yüksek sıcaklık olan 600 °C de en yüksek piroliz dönüşümü (% 69,37) gözlenmiştir [42].

Verimin yanı sıra, sıvının kalitesi de sıcaklıkla değişir. Huang ve ark, düşük sıcaklıklarda elde edilen bio-oil, alkenler, alkanlar, uzun zincirli yağ asitleri ve esterler ve alifatik nitriller ve amidler gibi türlerden oluşur. Daha yüksek bir piroliz sıcaklığı alifatik türlerin birleşip aromatiklerin oluşumuna yardımcı olur; bu da düşük H / C oranı ve daha yüksek organonitrojen özel içeriğine sahip bir bio-oil ile sonuçlanır. Ly ve ark (2015), daha yüksek piroliz sıcaklığında üretilen bio-oil'in, ileride adezyon reaksiyonlarına bağlı olarak daha kısa alifatik hidro karbonlar ve düşük moleküler ağırlıklı alkoller, ketonlar ve bunların türevleri içerdiğini saptamışlardır.

Alvarez ve ark (2014), sıcaklıktaki artışın ketonları ve asit konsantrasyonunu azalttığını ve fenollerin oluşumunu arttırdığını, ancak su içeriğinin, azotlu bileşenler, eterler ve aldehydleri etkilemediğini gözlemlemiştir [29].

4.3. Piroliz Ürünleri

Biyokütlenin piroliz işlemi sonrasında sıvı, katı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Bu bölümde elde edilen ürünlerin özelliklerinden ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

4.3.1. Sıvı ürün (Bio-oil)

Sıvı ürün elementel bileşimde biyokütleyle benzer ve oksijene olmuş hidrokarbonların karışımından oluşmuştur. Bu karmaşıklık ligninin bozulması ve kontrolsüz bozunmanın neden olduğu geniş spektrumlu fenolik bileşiklerden kaynaklanır. Sıvı ürün, kısmen flash piroliz proseslerinden elde edilen, genelde ‘oil’ ya da ‘bio-oil’ diye adlandırılır. Ayrıca sıvı ürün, sıvı hidrokarbon yakıtlara zenginleştirilir. Şekil 4.1 ‘de piroliz sıvısının genel görüntüsü verilmiştir.

Ani piroliz proseslerinden elde edilen piroliz sıvısı düşük viskoziteli, koyu kahverengi %15-20’ ye kadar su içeren akışkandır ancak genelde çok nemli besleme kullanılmadıkça faz ayrımı gerçekleşmez. Yavaş piroliz proseslerinden elde edilen sıvı ise; yoğun, siyah katranlı %20’ye kadar su içeren akışkandır ve viskozitesi benzinden heavyoil’e kadar değişir [43].

basınçlı hidro-işlemden sonra bio-oilden taşıma sıvı yakıtların üretimi gerçekleştirilebilir. Buna ek olarak, bio-oil, reçine üretimi için fenoller, gübreleme ve farmasötik endüstrilerindeki katkı maddeleri, gıda endüstrilerinde ve diğer özel kimyasallarda tatlandırıcı maddeler (glikolilaldehit gibi) gibi kimyasalların üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilir.

Depolama sırasında bio-oilin kararsızlığı, karboksilik asitler, alkoller, aldehitler ve fenoller gibi reaktif oksijenli fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşime bağlıdır. Bio-oil stabilitesini iyileştirmek için, bu fonksiyonel grupların çıkarılması gerekmektedir.

Bio-oil ve metanol veya etanol arasında meydana gelebilecek kimyasal reaksiyonlar esterifikasyon ve asetalizasyondur. Böyle bir durumda, organik asitler ve aldehidler gibi bio-oilin reaktif molekülleri, sırasıyla, esterler, asetaller ve alkollere değişik reaksiyonlarla dönüştürülür. Böylece, viskozitedeki düşüşe ek olarak, aynı zamanda düşük asitlik, iyileşmiş uçuculuk ve ısı değeri ve dizel yakıtlarla daha iyi karışabilirlik gibi başka arzu edilen değişiklikler sağlanmış olur.

Reçine endüstrisinde kullanılan fenoller, uçucu organik asitler, azot ve n-alkanlar gibi bio-oilden elde edilebilecek birçok kimyasal vardır. Son zamanlarda, Cao ve ark. bir bio-oildeki triasetonamini (TAA), yüksek miktarda (% 27,9) ve yüksek saflıkta (% 80,4) arıtma çamurunun hızlı pirolizinden çözücü olarak aseton kullanarak ekstrakte etmişlerdir. Bio-oildeki özel kimyasalların ticari hale getirilmesi, güvenilir düşük maliyetli ayırma ve rafine etme tekniklerinin geliştirilmesine daha fazla bağlılık gerektirir [44].

4.3.2. Gaz ürün

Biyokütle pirolizinden salınan gazlar, karbon dioksit (CO₂), karbon monoksit (CO), hidrojen (H₂), düşük karbonlu hidrokarbonlar (metan (CH₄), etan (C₂H₆) ve etilen (C₂H₄) ve az miktarlarda propan (C₃H₈), amonyak (NH₃), azot oksitler (NO_x), sülfür oksitler (SO_x) ve düşük karbon sayılarına sahip alkoller gibi diğer gazlar olabilir. Pirolitik gazların düşük ısı değerleri pratik kompozisyonlarına bağlı olarak 10 ila 20 MJ / m³ arasındadır. Biyokütle pirolizinin birincil ürünleri olan CO₂ ve CO, esas olarak karbonil (C = O) ve karboksil (COO) gruplarının ayrışması ve yeniden yapılandırılmasından kaynaklanmaktadır. Hafif hidrokarbonlar (birincil olarak CH₄) esas olarak, zayıf bağlanmış metoksil (-O - CH₃) ve metilen (-CH₂-) gruplarının ayrışmasına ve ayrıca

oksijenli bileşiklerin ikincil ayrışmasına yol açarken, H_2 'nin oluşumu yüksek sıcaklıklarda aromatik $C = C$ ve $C - H$ gruplarının ikincil ayrışma ve reformundan kaynaklanır.

Biyokütlenin pirolizinden sentez gazı veya hidrojen açısından zengin gazlar üretilir. Islak biyokütle, kurutulmuş biyokütle ile karşılaştırıldığında, gazda % 40'a kadar daha yüksek H_2 verim ve içeriği verebilir. Biyokütleden hidrojen üretimi sıcaklık ve katalizörler yardımıyla daha da artırılabilir.

Piroliz gazı, doğrudan ısı veya elektrik üretimi için kullanıldığı gibi birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Ayrıca sıcak pirolitik gaz, inert süpürme gazını önceden ısıtmak için kullanılabilir veya bir taşıyıcı gaz olarak piroliz reaktörüne geri gönderilebilir [45].

4.3.3. Katı ürün (Char)

Char (aynı zamanda odun kömürü olarak da adlandırılır), biyokütle bileşenlerinin kısmen veya tamamen ayrıştırılmasından üretilen dönüştürülmemiş organik katıları ve karbonlu kalıntıları ve ayrıca bir mineral fraksiyonunu içeren ana katı üründür. Katı ürünün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri, hammadde tipine ve piroliz çalışma koşullarına bağlıdır. Yavaş piroliz (tipik ürün verimleri: ağırlıkça % 30 bio-oil, % 35 bio-char ve % 35 gaz) 300 - 800 °C piroliz sıcaklıkları arasında değişir ve bio-oil verimini azaltarak bio-char üretimine yardımcı olur. Literatürde çeşitli biyokütle hammaddelerinin farklı ısıtma hızları ve sıcaklıklardaki pirolizinden elde edilen char ürünün elementel bileşimi (karbon içeriği % 53'ten % 96'ya kadar), yüksek ısı değerleri (20–36 MJ / kg) ve piroliz verimleri (ağırlıkça % 30-90) olarak özetlenmiştir. Yüksek ısı değer, charı bazı yakıt uygulamalarında kömürün yerine kullanımı için cazip hale getirir [45].

Char düşük kaliteli bir yakıt olarak kullanılabilir ve aynı zamanda bir toprak katkı maddesi olarak kullanılabilir. Pirinç tarlasını dölemek için pirinç kabuğu charının kullanımı, yüzlerce yıldır Asya'da yaygın bir uygulamaya sahiptir. Toprağa char eklenmesi, çoklu hasat sırasında topraktan azalmış karbon, azot ve diğer bitki besin maddelerinin yerini alır. Chardaki karbon, toprak ortamında oldukça stabildir ve binlerce yıldır tecrit edilebilir. Mollinedo ve arkadaşları farklı toprakların su tutma kapasitesini geliştirmek için bio-charın kullanımını göstermiştir. Char katkılı çalışmada, char katkısı olmayan toprağa kıyasla % 25'e kadar toprakta su tutma oranı artmıştır [46].

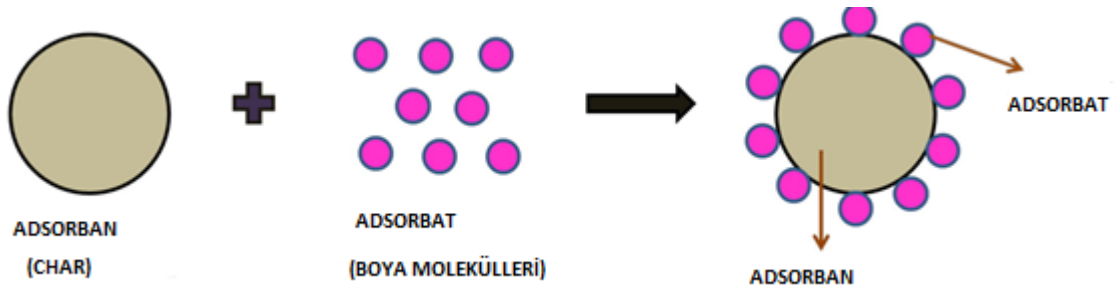
Büyük spesifik yüzey alanı, gözenekli yapı, zenginleştirilmiş yüzey fonksiyonel grupları ve mineral bileşenleri içeren charın spesifik özellikleri, kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için uygun adsorban olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır. Aktif karbon ile karşılaştırıldığında, char yeni bir potansiyel ve düşük maliyetli ve etkili adsorban olarak görünmektedir. Aktif karbon üretimi daha yüksek sıcaklığa ve ilave aktivasyon işlemine ihtiyaç duyar. Karşılaştırma olarak, char üretimi daha düşük enerji gereksinimleri ile daha ucuzdur.

Büyük özgül yüzey alanı, gözenekli yapısı, charın yüzey fonksiyonel grupları, kirletici maddelerin yüksek oranda giderim verimliliğini vaat eden önemli özelliklerdir. Kirletici maddeler arasında ağır metaller, organik kirleticiler ve diğer kirleticiler bulunur.

Char ayrıca organik kirleticiler için yüksek afinite göstermiştir. Son birkaç yılda, organik kirleticilerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bir adsorban olarak charın potansiyelini araştırmak için birçok laboratuvar deneyi gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, biyokütleden türetilmiş charın, su ortamından çevresel organik kirleticilerin uzaklaştırılması için düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Kirletici maddeler arasında boyalar, pestisitler, herbisitler, antibiyotikler ve diğer organik kirleticiler bulunur [47].

5.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir katı veya bir sıvı yüzeyindeki maddelerin (adsorban) anayüzeyde birikimini ifade eden süreç olarak tanımlanır. Şekil 5.1’de adsorban kullanılarak yapılan boya adsorpsiyon süreci görülmektedir. Adsorbanın (adsorplayıcı) yüzeyindeki dengesiz çekme kuvvetleri veya serbest valans kuvvetler, moleküller temas ettikleri zaman onları yüzeylerine çeker ve tutar. Bu işlem, sıvı-sıvı, gaz-sıvı veya sıvı-katı arayüzeyi gibi iki faz arasında gerçekleşebilir. Adsorpsiyon, fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde ve su arıtmada yaygın olarak kullanılır. Adsorpsiyon, esas olarak eski zamanlardan, gaz veya sıvı çözeltilerden maddelerin uzaklaştırılması için karbon gibi katı maddeler kullanılarak gerçekleştirilen bir yüzey olgusudur. Adsorbat (adsorplayıcı tarafından tutulan madde), Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf moleküller arası kuvvetler aracılığıyla adsorbanın yüzeyine yapıştığında buna fiziksel adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı (- 20 ila 40 kJ / mol) ile karakterize edilir ve reaksiyon genellikle tersinirdir. Bununla birlikte, adsorbat, kimyasal bağlar yoluyla adsorbanın yüzeyine yapışır, buna kimyasal adsorpsiyon denir. Bu tip bir adsorpsiyon, yüksek adsorpsiyon ısını gerektirir ve genellikle tersinmezdir. Adsorbatın adsorbanın yüzeyinden çıkarılması desorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun derecesi, molekül ağırlığı, moleküler yapı, moleküler boyut, polarite ve çözelti konsantrasyonu gibi adsorbatın yapısına bağlıdır. Ayrıca, parçacık boyutu, yüzey alanı ve yüzey yükü gibi yüzeyin emici özelliklerine de bağlıdır. Adsorpsiyon prosesi çok etkili bir ayırma tekniği olup, ilk maliyet, tasarım kolaylığı, kullanım kolaylığı ve toksik maddelere karşı duyarsızlık açısından atık su arıtımı için mevcut diğer tekniklere kıyasla üstün olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, atık suyun pH'ı, atık suda bulunan tuzlar, adsorbanın türü, adsorban dozajı, adsorbanın doğası, adsorbanın yüzey kimyası, sıcaklık, temas süresi gibi boya adsorpsiyonu ile ilgili parametreler sürecin etkili olması için belirlenir [48].



Şekil 5.1. Adsorban kullanılarak yapılan boya adsorpsiyon süreci [48]

5.1. Atık Sularda Boyar Madde Adsorpsiyonu

Tekstilde etkin bir şekilde tüketilen boyaların % 50'sinin atık sularda kalmaya devam etmesi nedeniyle, tekstil atıkları en fazla kirletici endüstriyel atıklardan biridir. Sulu ortamda boyar maddelerin varlığı, fotosentetik aktiviteyi azaltır ve ekolojik dengesizliğe neden olur. Aynı zamanda, birçok boya sudaki organizmalarda toksisiteye yol açar. Bu nedenle, boyar maddelerin uzaklaştırılması eko-dengenin korunması için daha fazla önem kazanmaktadır. Çoğu boyar maddeler biyolojik olarak bozunmazlar ve kompleks aromatik moleküler yapıları nedeniyle ışık ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bu nedenle, kanalizasyon tesislerinde uygulanan birincil ve ikincil arıtma proseslerini içeren geleneksel arıtma yöntemleri, bu amaç için gerçekten uygun değildir. Öte yandan, H_2O_2 ve O_3 ile yapılan oksidasyonlar, UV radyasyonu, membran vb. gibi ileri arıtma prosesleri genellikle geniş bir atıksu ve yüksek işletme maliyetine uygulanabilirliğinin olmaması nedeniyle kısıtlı yöntemlerdir. Tersine, adsorpsiyon, atık sulardan boyar madde giderimi için etkili yöntemlerden biridir [49].

Aktif karbon, suda çözünmüş çok çeşitli organik ve inorganik kirletici maddelerin uzaklaştırılması için etkin bir şekilde kullanılan ve iyi bilinen ticari malzemedir. Bununla birlikte, aktif karbon üretimi yüksek sıcaklık ve ek bir aktivasyon işlemi gerektirir. Kimyasal veya buhar aktivasyonu nedeniyle aktif karbon, chara göre çok daha pahalı bir malzemedir. Char bu nedenle uygun maliyetli bir materyal olabilir [50].

5.2. Adsorpsiyon Parametreleri

Adsorpsiyon yöntemi, endüstriyel ölçekte de laboratuvar ölçeğinde olduğu kadar verimli bir şekilde çalışır. Doyurma oranı; adsorpsiyon dozajı, adsorbat ve adsorban arasındaki temas süresi, boya konsantrasyonu, çözeltinin pH'ı ve çözeltinin sıcaklığı gibi adsorpsiyon işlemini etkileyen parametrelere bağlıdır. Beş parametrenin herhangi birindeki değişiklikler, adsorpsiyon verimini etkileyecektir. İstenen adsorplama veriminin elde edilmesini sağlamak için, laboratuvar ölçekli deneyler yapılırken optimum adsorpsiyon koşulları ayarlanmalıdır. Bu, endüstriyel ölçekli boyar madde giderim işlemlerinin geliştirilmesine yardımcı olabilir. Tablo 5.1.'de boyar madde giderim parametrelerinin etkileriyle birlikte adsorpsiyonu etkileyen en önemli beş parametre açıklanmıştır [51].

Tablo 5.1. Farklı parametrelerin adsorpsiyon prosesine etkisi [51]

Parametre	Açıklama	Etkisi
Adsorban miktarı	- Boya partiküllerini adsorbe etmek için kullanılan adsorban miktarının ölçülmesi - Adsorban yüzeyinde bulunan sorpsiyon alanlarının sayısına bağlıdır. - Deneyler, sabit boya konsantrasyonu ve pH ile değişen adsorban miktarlı çözeltiler hazırlanarak yapılabilir.	- Adsorban miktarı yüksek olduğunda yüksek adsorpsiyon verimi - Optimum adsorpsiyon verimi için adsorban miktarı yaklaşık 10 g / L
Temas süresi	- Adsorban ve adsorbatın birbirleriyle temas halinde olduğu süre ölçülür. - Deneyler, sabit bir adsorban miktarı, boya konsantrasyonu ve pH ile çözeltiler hazırlanarak ancak adsorban ve adsorbat arasında farklı temas süreleri sağlanarak yapılabilir.	- Temas süresi uzun ise yüksek adsorpsiyon verimi - Adsorban yeterince verimli ise, boyar madde giderimi için gereken optimum süre 3 saattir.
Boyar madde konsantrasyonu	- Suda çözünen boyar madde miktarının ölçülmesi - Boya partikülü adsorpsiyonu, adsorbanın yüzeyindeki boş bağlanma bölgelerine bağlıdır. - Deneyler, sabit bir adsorban miktarı ve pH ile çeşitli boya konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanarak yapılabilir.	- Boya konsantrasyonu düşük ise daha yüksek adsorpsiyon verimi - En yüksek adsorpsiyon verimi için boya konsantrasyonu yaklaşık 0.1 g / L
Sıcaklık	- Adsorpsiyon gerçekleştiğinde çözeltinin sıcaklığının ölçülmesi - Adsorpsiyonun yapısının endotermik veya ekzotermik olup olmadığını belirtir. - Deneyler, sabit bir adsorban miktarı, boya konsantrasyonu ve pH ile çözeltiler hazırlanarak ve çözeltiyi değişen sıcaklıklara ısıtarak yapılabilir.	- Sıcaklık çok düşük veya çok yüksek olduğunda düşük adsorpsiyon verimi - Sıcaklık 30 ° C civarında ise daha yüksek adsorpsiyon verimi
pH	- Çözeltinin asitliği veya alkalitesinin ölçülmesi - Değişen pH ile sabit bir adsorban miktarı ve boya konsantrasyonu ile çözeltiler hazırlanarak deneyler yapılabilir.	- PH düşük olduğunda yüksek adsorpsiyon verimi - En yüksek adsorpsiyon verimi için pH 6 'dır

5.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetikleri, adsorpsiyon sürecini planlamak için önemli bir faktördür ve adsorban-adsorbat etkileşimi için optimum çalışma koşullarının seçilmesi için çok önemlidir.

Adsorbentin davranışını kavramak ve adsorpsiyon prosedürünün kontrol mekanizmasını araştırmak için, sözde (yalancı) birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden yararlanılır. Bu kinetik modeller kullanılarak tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri belirlenebilmektedir [52].

5.3.1.Sözde (Yalancı) birinci mertebe kinetik model

Lagergren sözde birinci mertebeden kinetik model, sıvı faz sistemlerindeki adsorpsiyon oranını tanımlayan en basit formdur. Lagergren tarafından 1898 yılında türetilen birinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5.1)$$

Burada;

q_e : Denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: süre (dk)

k_1 : Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modelin reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})

Modelin $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye sınır koşullarında integrali alınırsa aşağıdaki lineerleştirilmiş ifade elde edilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e t} \quad (5.2)$$

$1/q_t$ 'ye karşı $1/t$ değerleri grafiğe geçirildiğinde burada k_1 ve q_e sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir. Eğrilerin R^2 değerlerine bakılarak modelin sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modele uygunluğu kontrol edilir.

5.3.2. Sözde (Yalancı) ikinci mertebe kinetik model

Sözde (yalancı) ikinci dereceden mertebe kinetik model diğer modelden farklı olarak tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı açıklamaya çalışır. İkinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (5.3)$$

Burada;

k_2 : Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin reaksiyon hız sabiti ($\text{g/mg}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$)

Modelin $t=0$ 'dan $t=t$ 'ye ve $q=0$ 'dan $q=q$ 'ye sınır koşullarında integrali alınırsa aşağıdaki lineerleştirilmiş ifade elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5.4)$$

Elde edilen eşitlik düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.5)$$

t/q 'ye karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde burada q_e ve k_2 sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir. Eğrilerin R^2 değerlerine bakılarak modelin sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu kontrol edilir [53].

6. LİTERATÜR ÖZETİ

6.1.Hurma Çekirdeğinin Farklı Yöntemler Kullanılarak Biyokütle Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi

Flash piroliz yöntemiyle hurma çekirdeğinin değerlendirilmesi konulu makaleye literatürde rastlanmamaktadır. Hurma çekirdeğinin farklı yöntemler kullanılarak biyokütle olarak değerlendirme çalışmaları ise aşağıdaki gibidir.

Muthanna j.Ahmed (2016) hurma çekirdeğinden aktif karbonların hazırlanması ve atıksu arıtımı çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Aktivasyon parametrelerinin (zaman, sıcaklık, doyurma oranı ve aktive edici aracı) aktif karbonun verim ve gözenekli yapısına etkisi gözden geçirilmiştir. Aktivasyon parametrelerinin verim ve yüzey alanına etkisi: Aktivasyon sıcaklığı > doyurma oranı > aktivasyon süresi şeklinde saptanmıştır. Ayrıca hidroksit kimyasallarının, diğer aktifleştiricilerle karşılaştırıldığında gözenek yapısı açısından en yüksek iyileştirmeye sahip olduğu gözlenmiştir. Araştırmalarda ayrıca sentetik boyalar, fenoller, zirai ilaçlar ve ağır metaller gibi kirleticilerin adsorpsiyonu denenmiştir. Adsorpsiyon parametrelerinin kapasite üzerindeki etkileri başlangıç konsantrasyonu > pH > adsorpsiyon sıcaklığı sırasını izlemiştir. İzoterm verileri iki parametre modeline kıyasla üç parametre modeliyle iyi tanımlanmış ve iki parametre modelinde Langmuir izoterm homojen tek tabaka adsorpsiyonunu teyit eden uygun model olarak saptanmıştır [54].

Mohamed L. Sekirifa ve arkadaşları (2011) yaptıkları çalışmada karbon dioksit ile fiziksel aktivasyon yoluyla bir hurma çekirdeği türünden (Ghars türü) aktif karbonun hazırlanmasını ve karakterizasyonunu araştırmışlardır. Hurma çekirdeğine 4-klorofenol kimyasalı ile aktive etmişlerdir. Aktif karbon, 502 ile 604 m² /g arasında değişen bir BET yüzey alanına ve 0,76 - 0,85 cm³ /g arasında değişen bir mikrogözenek hacmi oranına sahiptir. Elde edilen adsorpsiyon kapasitesi 23,25 ila 28,57 mg /g arasındadır. Buna göre, bu malzeme heterojen katalizörlere destek olarak kullanılabilir sonucuna ulaşılmıştır [55].

Adetola E. Ogunbenro ve arkadaşları (2017), CO₂ adsorpsiyonuna yönelik aktif karbon üretmek için hurma çekirdeklerinin potansiyellerini incelemişlerdir. Fiziksel yöntemle aktivasyon ve piroliz sıcaklığının aktif karbon verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak, 800 °C'de pirolizin ardından 900 °C'de CO₂ aktivasyonunun ve bir saat bekleme süresinin CO₂ adsorpsiyonu için en uygun koşul olduğu belirlenmiştir [56].

F. Bouhamed ve arkadaşları (2012) Tunus hurma çekirdeklerinden hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden bakırın (II) adsorpsiyon kapasitesindeki denge, kinetik ve termodinamiğini araştırmışlardır. En verimli aktif karbon: % 60'lık H_3PO_4 konsantrasyonu, 1,75 doyurma oranı ve 450 °C piroliz sıcaklığı koşullarında elde edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 31,25 mg / g olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, hurma çekirdeklerinden bu koşullar altında hazırlanmış aktif karbonu, düşük maliyetli olduğundan, atıksudan bakır (II) iyonlarının uzaklaştırılması için etkili bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [57].

Abdelrahman B. Fadhil ve arkadaşları (2017) hurma(*Phoenix dactylifera* L.) çekirdeklerinden, biyodizel ve bio-oil gibi farklı sıvı biyo-yakıt türlerinin üretilmesi ile ilgili araştırma yapmışlardır. Elde edilen biyodizellerin yakıt özellikleri belirlenmiştir. 0,25 mm parçacık boyutundaki hurma (*Phoenix dactylifera* L.) çekirdekleri 500 °C'lik piroliz sıcaklığında, 60 dakika süre ile maksimum bio-oil verimle (% 52,67 ± 1,50) üretilmiştir. Elde edilen bio-oilin kimyasal bileşimini belirlemek için FTIR spektroskopisi, kısa analiz ve adsorpsiyon kolonu kromatografisi kullanılmıştır. Hurma çekirdeği bio-oilin, alternatif yakıt ve kimyasal üretmek için potansiyel bir hammadde olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [58].

6.2. Ani Piroliz Yöntemi Kullanılarak Biyokütlenin Değerlendirilmesi

Aşağıda ani piroliz yöntemiyle biyokütlenin değerlendirilmesine yönelik yapılan araştırma çalışmalarının özet ve sonuçları yer almaktadır.

Yorgun ve arkadaşları (2001) tarafından ayçiçeği pres kekinden ani piroliz yöntemiyle sıvı yakıt üretiminde piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz (N_2) akış hızının ürün verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Çalışma sonucunda optimum sıvı ürün verimliliği % 45 bulunmuş, bu sonucun 0,425-0,850 mm'lik bir partikül boyutu aralığı 300 cm^3/dk azot akış hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında elde edildiği raporlanmıştır [59].

Xu ve arkadaşları (2009), üzüm atıklarının ani piroliz ile kabarcıklı akışkan yatakta biyoyakıt dönüşümünü araştırmışlardır. İki çeşit üzüm atığının (üzüm kabukları ve üzüm kabukları ile tohumların karışımı) ani pirolizini 300 - 600 °C'lik sıcaklık aralığının kabarcıklı akışkan yataklı reaktörde, üç farklı alıkonma süresinin (2,5, 5, ve 20 s), ürün verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Üzüm kabukları için 5 sn'lik alıkonma zamanı,

550 °C piroliz sıcaklığı maximum bio-oil eldesi için yeterlidir. Üzüm çekirdeği ve kabuk karışımları için ise optimum sıcaklık 500 °C olarak bulunmuştur [60].

K.Smetsa ve arkadaşları (2011) kolza tohumu kekinin ani pirolizi gerçekleştirilerek, sıcaklığın piroliz sıvı ürün verimi ve karakteristikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Flash piroliz deneyleri, yarı sürekli reaktör kullanılarak dört farklı piroliz sıcaklığında (350, 400, 450 ve 550 °C) gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar bio-oil veriminin artan sıcaklıkla arttığını ve 550 °C'de en yüksek verim % 42,1'e ulaştığını göstermektedir. 550 °C'de elde edilen fraksiyon, sadece ağırlıkça % 6,7 su içerir ve 32,8 MJ / kg ısı değere sahiptir [61].

P. Madhu ve arkadaşları (2016) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise elektrikle ısıtılan bir akışkan yataklı reaktör kullanılarak palmye özünün (*Borassus flabellifer*) ani pirolizi çalışılmıştır. Bu çalışmada piroliz sıcaklığı, partikül boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerine etkisini belirlemek için, akışkan yataklı reaktörde ani piroliz deneyleri yapılmıştır. Piroliz sıcaklığının, ürün verimini belirlediği için önemli bir işlem parametresi olduğu saptanmıştır. Bu çalışmada,% 48,2' lik maximum bio-oil yüzdesine, 500 °C sıcaklıkta, 1 mm partikül boyu ve 2 m³ / saat'lik sürükleyici gaz akış hızı koşullarında ulaşılmıştır [62].

Jon alvarez ve arkadaşları (2015) tarafından yürütülen konik bir oluklu yataklı reaktörde atık su çamurunun ani piroliziyle değerlendirilmesi konulu araştırma gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkisi 450-600 ° C aralığında incelenmiş ve 500 °C'de maksimum % 77' lik bir sıvı ürün verimliliği (kuru ve kül içermeyen baz) sağlanmıştır. Toplanan sıvının, ağırlıkça% 23-27 su içeriğine sahip olduğu ve ağırlıklı olarak oksijen içeren bileşikler (fenoller, ketonlar ve asitler) ve amidler ve piroller gibi azot içeren bileşiklerden oluştuğu bildirilmiştir [63].

Brook Urban ve arkadaşları (2017) tarafından akışkan yataklı reaktörde yağlı biyokütlenin ani pirolizi çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, yağlı biyokütle hammaddelerinden sıvı yakıtların üretimini değerlendirmek için öğütülmüş soya fasulyesi kullanılmıştır. Kısa süreli buhar alıkonma süresi ile birlikte biyokütleyle hızlı ısı transferine izin veren bir laboratuvar ölçekli akışkan yataklı flash piroliz reaktörü tasarlanmıştır. Piroliz 250 -610 °C arasında, buhar kalış süresi 0,2 - 0,3 s arasında gerçekleştirilmiştir. 550 °C veya daha yüksek sıcaklıkta beslemenin yaklaşık% 70'i bio-oil olarak geri kazanılmıştır. Bu çalışmadaki bio-oil, odundan bio-oil e kıyasla daha

yüksek C ve H içeriği, daha yüksek kalorifik değerine ve daha düşük oksijen ve su içeriğine sahiptir. Bu sonuçlar, yüksek verimde yüksek kaliteli bio-oil'in, yağlı besleme stoğunun ani pirolizinden elde edilebileceğini göstermektedir [64]. Tablo 6.1'de burada anlatılan ani piroliz çalışmalarının tablolastırılmış özeti görülmektedir.

Tablo 6.1. *Literatürde ani piroliz kullanılarak yapılan bazı çalışmalardaki proses koşulları*

	K.Smets ve arkadaşları [61]	Jon Alvarez ve arkadaşları [63]	P. Mahdu ve arkadaşları [62]	Xu ve arkadaşları [60]	Koçkar Ö.M ve arkadaşları [59]	Brook Urban ve arkadaşları [64]	P.Madhu ve arkadaşları [62]
Hammadde	Kolza tohumu keki	Kanalizasyon atığı	Palmiye ağacı	Üzüm kalıntıları	Ayçiçeği pres keki	Soya fasulyesi	Pamuk kabuğu
Partikül boyutu	<2 mm	0,63-1 mm	1mm	0,21-0,85 mm	0,425–0,850 mm.	8,4 -1 mm	1 mm
Sıcaklık	550 °C	500 °C	500 °C	550 °C	550°C	550 °C	450 ° C
Alıkonma süresi	5 s den az	30ms-500ms	-	5s	-	0,3–0,6 s	-

6.3. Atık Sulardan Boyar Madde Giderim Çalışmaları

Tablo 6.2'de biyokütleden piroliz işlemi sonrasında elde edilen charların adsorban olarak kullanılmasıyla sulardan boyar madde giderimi ile daha önce yapılmış olan çalışmalar özetlenmiştir.

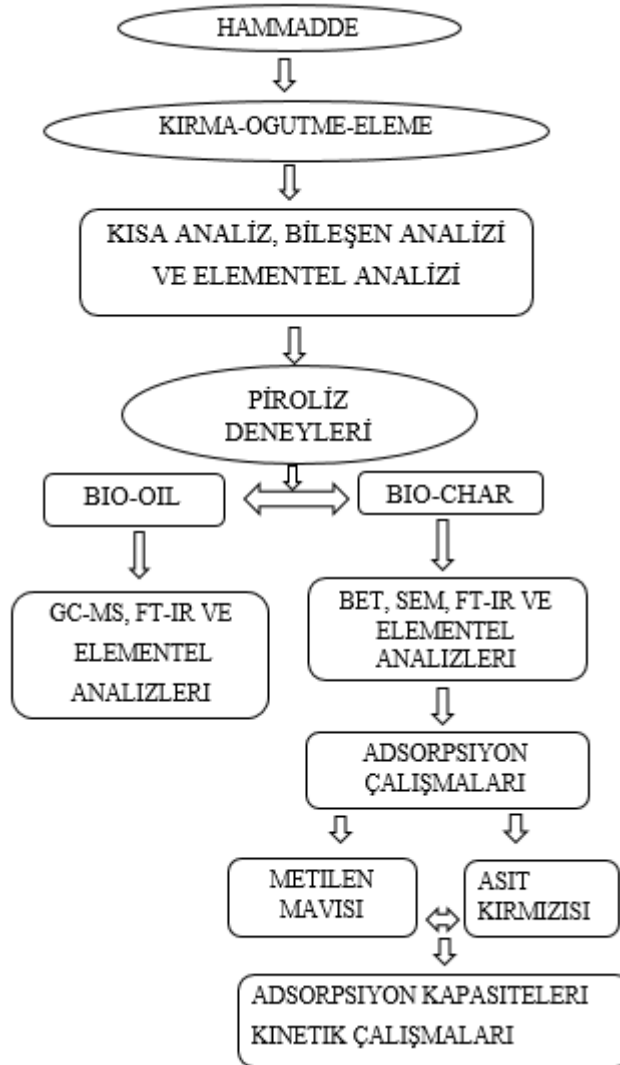
Tablo 6.2. *Charların adsorban olarak kullanılmasıyla yapılan boyar madde giderim çalışmaları*

Hammadde	Adsorbant	Adsorpsiyon kapasitesi(mg/g)	Adsorpsiyon parametreleri	Kaynak
Okaliptüs	Metilen mavisi	2,06	30 dk temas süresi, 40 °C çözelti sıcaklığı	Sun ve ark. (2013b)
Kemik	Royal Blue Tiafix	129,2	10 saat temas süresi, 35°C	Rowander A Moura ve ark.(2018)
Kemik	Black Tiassolan	162,2	10 saat temas süresi, 35°C	Rowander A Moura ve ark.(2018)
Pirinç samanı	Kongo kırmızısı	190,8	1440 dk temas süresi, 30°C çözelti sıcaklığı	Divine D.Sewu ve ark. (2017)
Kenaf lifi	Metilen mavisi	18,18	30 °C adsorpsiyon sıcaklığı	Mahmoud ve ark. (2012)
Palmiye kabuğu	Metilen mavisi	2,66	30 dk, 40 °C	Sun ve ark. (2013b)
Kore lahanası	Kongo kırmızısı	95,81	1440 dk temas süresi,30°C çözelti sıcaklığı	Divine D.Sewu ve ark. (2017)
Soya kalıntıları	Triklorometilen	31,74	25 °C çözelti sıcaklığı	Ahmet M. ve ark.(2012)
Pirinç kabuğu	Metil moru	123,5*	25 °C çözelti sıcaklığı	Xu R. K ve ark.(2011)
Fıstık kabuğu	Triklorometilen	32,2	25 °C çözelti sıcaklığı	Ahmet M. ve ark.(2012)
Çam kozalağı	Metilen mavisi	106,38	3,5 saat, 35°C,	Sara Dawood ve ark.(2017)
Tahta kıymığı	Kongo kırmızısı	110	1440 dk temas süresi,30°C çözelti sıcaklığı	Divine D.Sewu ve ark. (2017)
Kuzey Amerika cevizi	Metilen mavisi	12-16	-	Ding ve ark. (2016)

*(mmol/kg)

7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmalara hurma çekirdekleri hammaddesi temin edilip kurutulduktan sonra uygun partikül boyutuna getirmek için kırma, öğütme ve eleme işlemleriyle başlanmıştır. Daha sonra hammaddenin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kısa (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve bileşen (ekstraktif, hemiselüloz, selüloz, lignin) analizleri yapılmıştır. Çalışmalara ani ve hızlı piroliz deneyleriyle devam edilmiş ve deneylerden elde edilen bio-oil'lerin GC/MS, elementel ve FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen char'ların ise BET, SEM, FT-IR ve elementel analizleri yapılmış, yüzey alanı ve gözenek yapısı belirlenip uygun olan char'lar ile metilen mavisi ve acid red 111 adsorpsiyonları gerçekleştirilerek adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Şekil 7.1'de deneysel akış şeması sunulmuştur.



Şekil 7.1. Deneysel akış şeması

7.1.Hammaddeye Uygulanan Ön Analizler

Çalışmalarda Ankara'daki Hurmatat Fabrikası'ndan temin edilen hurma çekirdekleri kullanılmıştır. Temin edilen hammadde yıkanıp oda sıcaklığında bir gün bekletildikten sonra laboratuvardaki etüvde 105 °C de bir gün süreyle kurumaya bırakılmış ve daha sonra değirmende öğütülerek cam kavanozlarda saklanmıştır.

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Değirmende öğütülen hammadde, elek setinde altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Deneylerde partikül boyutu 1,25 mm > Dp >0,85 mm partikül boyutu aralığındaki hammadde kullanılmıştır.

7.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, bir miktar alınarak, 103±2 °C' ye ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_2] \times 100 \quad (7.1)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.3. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, yaklaşık olarak 2 g tartılıp ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş, üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulup tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze + kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almamasına dikkat edilmelidir. Fırın sıcaklığı, 580 °C ile 600 °C arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmış, bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Kül (\%)} = (g1/g2) \times 100 \quad (7.2)$$

Bu eşitlikte;

$g1$ = Kül ağırlığı, (g)

$g2$ = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, örnekten yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20 °C'deki fırına konulmuştur. Örneğin yanmamasına dikkat edilerek kroze fırında tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulup tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = [(g1-g2) / g1] - M \times 100 \quad (7.3)$$

Burada;

$g1$ = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

$g2$ = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

7.1.5. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş $g1$ gram biyokütle örneği, hacimce 2:1 oranında etanol:toluen karışımıyla sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartılmış ($g2$) ve ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülünden hesaplanmıştır [66].

$$\text{Ekstraktif madde miktarı (\%)} = [(g1-g2)/g1] \times 100 \quad (7.4)$$

$g1$ = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

$g2$ = Özütleme işleminden sonraki kuru ağırlığı, (g)

7.1.6. Selüloz miktar tayini

Aşağıdaki formül yardımıyla biyokütle içeriğindeki selüloz miktarı belirlenmiştir.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\text{ekstraktif madde miktarı (\%)} + \text{hemiselüloz miktarı (\%)} + \text{lignin miktarı (\%)}) \quad (7.5)$$

7.1.7. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen $g1$ gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiş ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat ısıtılmıştır. İçerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmış ve örnek açık havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas teraziyle tartılmış ($g2$) hemiselüloz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [66].

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = [(g1-g2)/g0] \times 100 \quad (7.6)$$

$g0$ = Başlangıçta alınan biyokütle örneğin ağırlığı, (g)

$g1$ = Ekstrakte edilenler deneyi sonunda kalan artıktan alınan örnek miktarı, (g)

$g2$ = Örneğin işlem sonrasında kuruduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.8. Lignin miktar tayini

Ekstrakte edilenler deneyi sonunda geriye kalan artıktan 1g alınarak 105 °C etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş ve kuruyan örnek küçük bir behere alınıp, 15 mL % 72'lik soğuk H_2SO_4 çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra örnek 1 litrelik balona alınıp, üzerine 560 mL saf su eklenmiş ve 4 saat boyunca kaynatılmıştır. Çözelti süzülüp çökelek sıcak suyla yıkanmıştır. Örnek, daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze alınıp, sabit tartıma gelinceye kadar 100-105 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Kroze içinde kalan örnek tartılıp aşağıdaki formül ile lignin miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = (g4/g3) \times 100 \quad (7.7)$$

g_3 = İlk kurutmadan sonraki ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.9. Termogravimetrik analizi(TGA)

Hammaddenin termogravimetrik analizi için Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Bu yöntemde kontrollü olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek hammaddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sıcaklık artışı ile oluşan kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla meydana gelir. Termogravimetrik analiz ile hammaddenin içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlenmiştir.

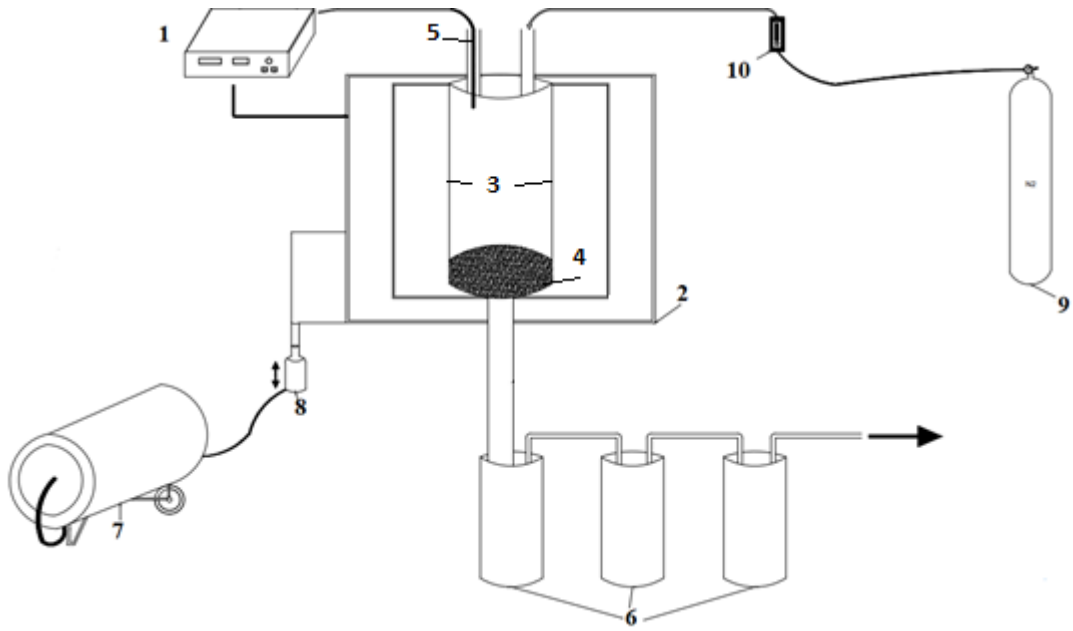
7.2.Hammaddenin Pirolizi

Flash piroliz deneylerinde kullanılan reaktör sabit yataklı borusal reaktördür. Reaktör 5 cm iç çaplı ve 35 cm uzunlukta ve malzemesi titanyum olup, reaktörü çevreleyen hareketli bir fırın bulunmaktadır. Asansör sistemine sahip hareketli fırın özelliği reaktörde gerçekleşen ani piroliz yöntemini mümkün kılmaktadır. Böylece istenen piroliz sıcaklığına ulaşmış reaktör fırını, hammaddenin bulunduğu yatağa kompresör bağlantılı asansör yardımıyla çıkartılarak hammaddenin ani ısı bozundurulması sağlanmıştır. Şekil 7.2’de ani piroliz deney düzeneğinin çizimsel gösterimi sunulmuştur. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla borusal reaktör yatağın hemen üstüne yerleştirilmiş thermocouple ile ölçüm sağlanmıştır. Thermocouple ile alınan sıcaklık ölçümleri kontrol panelinde bulunan sayısal göstergelerle takip edilmiştir. Sürükleyici gaz olarak azot kullanılmış ve deney süresi boyunca reaktöre 100 cm³/dak sabit akış hızında gönderilmiştir. Ani piroliz sıcaklıkları 400-500-600 ve 700 °C de uygulanmış ve uygulanan her bir sıcaklık için ayrı ayrı 3-5-7-9 dk alıkonma zamanlarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan reaktör sistemi olarak ise, ince borusal sabit yatak reaktör seçilmiştir. Reaktör 0,75 cm iç çapa ve 90 cm uzunluğa sahiptir. Sürükleyici gaz (azot) 100 cm³/dk akış hızıyla deney süresi boyunca reaktöre gönderilip, 500 °C/dk ısıtma hızı, 3 dk alıkonma zamanında ve 400, 500, 600 ve 700°C ‘deki piroliz

sıcaklıklarıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Hızlı piroliz için kullanılan reaktörün deney düzeneği akım şeması ise Şekil 7.3 'de gösterilmiştir.

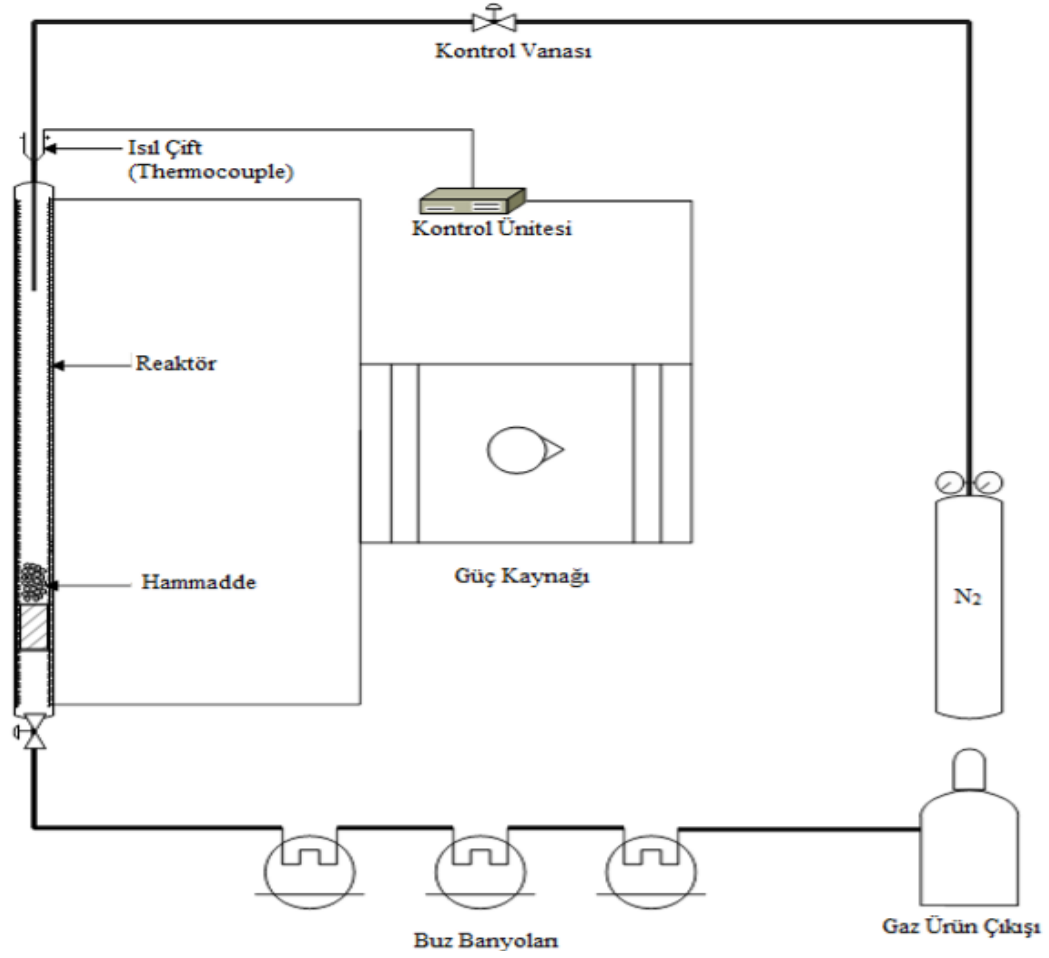
Ani piroliz deneyleri için 8 gram hammadde, hızlı piroliz deneyleri için ise 3 gram hammadde reaktör hacimlerine göre belirlenip reaktörün içerisine yerleştirilmiştir. Her bir deneysel yöntem için piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, susuz Na_2SO_4 'dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün, doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denliğinden hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır ve ürün verimleri en az iki deney ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Şekil 7.2. Ani piroliz deney düzeneği şematik gösterimi

- 1-Güç ve kontrol ünitesi
- 2-Reaktör fırını
- 3-Reaktör
- 4-Hammadde
- 5-Thermocouple

- 6-Buz banyoları (trepler)
- 7-Kompresör
- 8-Asansör sistemi
- 9-Azot tüpü
- 10-Gaz akış ölçer



Şekil 7.3. Hızlı piroliz deney düzeneği şematik gösterimi

7.3. Karakterizasyon İşlemleri

7.3.1. Hammadde, bio-oil ve char'ın elementel analizleri

Hammaddenin veya piroliz ürünlerinin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda Flash Smart cihazında gerçekleştirilmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen içerikleri belirlenen maddelerin üst ısı değerleri (HHV) Dulong Eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değer (MJ/kg)} = 33,83C + 144,3(H-O/8) \quad (7.8)$$

Eşitlikte C, H ve O kuru külsüz bazda karbon, hidrojen, oksijenin ağırlıkça yüzdelidir.

7.3.2. Hammadde, bio-oil ve charların FT-IR spektrumları

Hammaddenin veya piroliz ürünlerinin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Aletli Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Nicolet marka IS10 model FTIR cihazı ile alınmıştır. FT-IR spektrumları; katı örnekler için önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılıp pelletler basılarak, sıvı haldeki örnekler için ise bir disk üzerine küçük bir damla alınıp ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilerek cihaza yerleştirilip alınmıştır.

7.3.3. Bio-oil'in Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC – MS)

Bio-oil' in içerdiği bileşenleri ortaya koymak amacıyla HP 5975 quadrupole dedektörlü Hewlett-Packard HP 7890 gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Gaz kromatografi cihazı 0,25µm kalınlığında bir % 5 fenil-metilpolisiloksan (HP-5) filmle kaplanmış 30 m x 0,25 mm'lik bir kılcal kolon ile donatılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak, 1,2 ml /dk' lık sabit akış hızına sahip helyum kullanılmış, fırın 2 dakika boyunca 45 °C'de tutulacak şekilde programlanmış, daha sonra 5 °C/dk ısıtma hızıyla sıcaklık 290 °C'ye yükseltilmiş ve 10 dakika bu sıcaklıkta tutulmuştur. İyon kaynağı ve transfer hattı sıcaklıkları sırasıyla 230 ve 300 °C'dir. Veriler, tam tarama modunda m/z 33-533 arasında ve 3 dakikalık bir solvent gecikmesi kullanılarak elde edilmiştir. Kromatografik pikler; WILEY kütle spektra veri kütüphanesi ve bileşiklerin standart alıkonma zamanları kullanılarak belirlenmiştir. Piklerin yüzdeleri, TIC (toplam iyon kromatogramı) pik alanından hesaplanmıştır.

7.3.4.Char'ın yüzey alanlarının belirlenmesi

Elde edilen char'ların yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki Isıl Süreçler Laboratuvarında yer alan Quantachrome TouchWin markalı cihaz ile BET (Brunauer Emmet Teller) analizleri yapılmıştır. Ani ve hızlı piroliz deneylerinde elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip char'lar bu analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir.

Doğru ölçüm yapabilmek amacıyla numuneler analiz öncesi vakum ortamında ve 300 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle bekletilerek degas işlemine tabii tutulmuş böylece numunedeki kirlilikler giderilmiştir. Degas sonrasında tartımı alınan numuneler cihaza yerleştirilerek BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

7.3.5.Char'ın SEM görüntüleri

Taramalı elektron mikroskobu ile toz ve bulk (yığın) halindeki malzemelerin yüzey, kesit veya kırık yüzeylerinin nanometre boyutuna kadar yüzey morfolojisi incelemeleri yapılabilmektedir. Bu amaçla piroliz işleminden sonra elde edilen bio-charların Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında SEM görüntüleri alınıp, yüzey morfolojileri incelenmiştir.

7.3.6.Char'ın adsorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmada metilen mavisi (katyonik) ve asit kırmızı 111 (anyonik) olmak üzere iki farklı türdeki boyalarla, ani ve hızlı piroliz olmak üzere iki farklı yöntemden elde ettiğimiz maksimum yüzey alanına sahip charların adsorpsiyon kapasiteleri ve kinetikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon ifadesinin denklemi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$qe = \frac{(C_0 - C)V}{W} \quad (7.9)$$

Co=başlangıç derişimi(mg/L)

C=kalan derişim(mg/L)

V=çözelti hacmi(L)

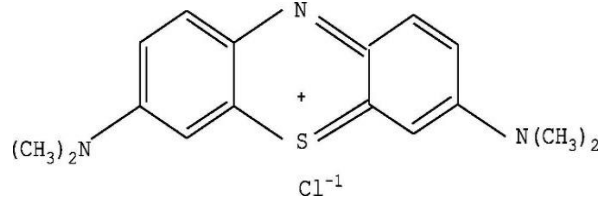
W=numune miktarı(mg)

7.3.6.1. Metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 adsorpsiyonu

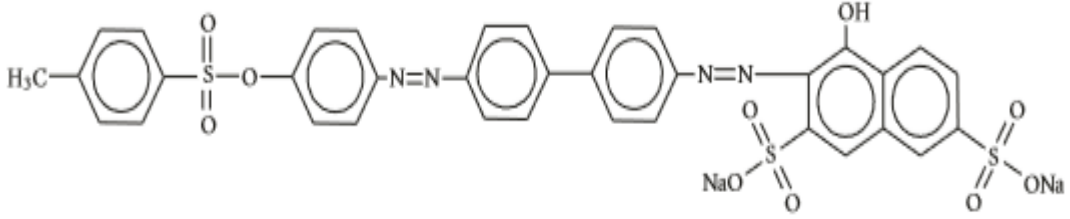
Metilen mavisi ve asit kırmızısı 111'in Tablo 7.1' de bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri sunulmuştur. Ayrıca Şekil 7.4 ve 7.5 de açık formülleri görülmektedir.

Tablo 7.1. Metilen mavisi ve asit kırmızısı 111'in bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri [65]

	Metilen mavisi	Asit kırmızısı 111
Suda çözünürlüğü	40 g/L	25 g/L
Moleküler ağırlığı	319,9 g/mol	830.809 g/mol
Kapalı formülü	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	C ₃₇ H ₂₈ N ₄ Na ₂ O ₁₀ S ₃
İyonizasyon	Bazik(katyonik)	Asidik(anyonik)
Dalga boyu	664 nm	511 nm



Şekil 7.4. Metilen mavisi açık formülü [66]



Şekil 7.5. Asit kırmızısı 111 açık formülü [67]

Adsorpsiyon çalışmalarına başlamadan önce BET sonuçlarıyla en yüksek yüzey alanına sahip ani ve hızlı piroliz charları belirlenmiştir. Seçilen char'la boyar madde giderimi için öncelikle başlangıç derişimi 300 ppm olan metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 ile ayrı ayrı 1 litrelik boya çözeltileri hazırlanmış daha sonra 250 ml lik 2 adet behere 25 ml hacminde hazırlanan bu çözeltiler eklenmiştir. Çözeltilere 0,1 g seçilen charlar ilave edilip beherlerin ağzı kapatılmış ve mekanik çalkalayıcıya yerleştirilerek 20 saat boyunca çalkalanmıştır.

Çalkalanan çözeltiler 10 dakika ve 4000 rpm'e ayarlanmış santifürj yardımıyla çöktürme işlemine tabii tutulmuş ve çözelti içindeki charlar çözeltilerden böylelikle ayrıştırılmıştır. Daha sonra UV cihazında her bir boyar madde için dalga boyu belirlenerek başlangıçta hazırlanan çözeltiler için kalibrasyon yapılmıştır. Böylelikle UV cihazında adsorplama işlemi öncesi ve sonrası değerler okunmuş ve boyar maddelerin adsorplanma yüzdeleri belirlenmiştir.

Kinetik çalışmaları için de aynı işlemler yapılmış olup adsorpsiyon başlangıcından itibaren 10 dakika aryla UV cihazında adsorplama değerleri okunmuş, çözelti derişimi sabitleninceye kadar işleme devam edilmiştir. Şekil 7.6' da metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 çözeltileriyle yapılan adsorpsiyon deneylerine ait görüntüler verilmiştir.

8.DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

8.1.Hammaddenin Kısa, Bileşen ve Elementel Analizleri

Ani piroliz işlemi uygulanacak hurma çekirdekleri etüvde kurutulmuş, öğütülmüş ve uygun parçacık boyutu (1,25 mm > Dp > 0,850 mm) elde etmek üzere elenmiştir. Uygun parçacık boyutundaki örneğin kısa analizleri yapılmış, nem, kül, uçucu madde miktarları literatür sonuçlarıyla birlikte Tablo 8.1’ de verilmiştir. Buna göre; biyokütle örneğinin % 8,4’ si nem, % 1,2’ u kül, % 76,6’ si ise uçucu maddeden oluştuğu saptanmıştır ve toplamının 100’ den çıkarılması ile de sabit karbon miktarı belirlenmiştir. Sonuçlara göre; hurma çekirdeğinin içerdiği uçucu madde yüzdesi şeftali çekirdeğinden ve kayısı çekirdeği kabuğundan yüksek olduğu saptanmıştır. Kül içeriği ise diğer biyokütle örnekleriyle hemen hemen aynı saptanmıştır. Literatürde biyokütlenin kül içeriğinin, bitkinin büyüdüğü bitki ve toprak durumuna bağlı olduğu kanıtlanmıştır [68].

Tablo 8.1. *Hurma çekirdeğinin kısa analiz sonuçları ve diğer çekirdek ve kabuklar ile karşılaştırılması*

Analiz	Hurma çekirdeği	Şeftali çekirdeği [69]	Zeytin çekirdeği [70]	Kiraz çekirdeği [71]	Fıstık kabuğu [72]	Kayısı çekirdeği kabuğu [73]
Nem	% 8,4	% 9,3	% 4,3	% 5,35	% 6,99	% 0,38
Kül	% 1,2	% 1,10	% 0,6	% 1,16	% 0,09	% 0,95
Uçucu madde	% 76,6	% 71,70	% 82,9	% 77,72	% 80,01	% 75
Sabit karbon	% 13,8	% 17,90	% 12,2	% 15,69	%12,08	% 15,75

Hammaddenin lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif içerikleri ile diğer çekirdek ve kabuklar ile içeriklerinin karşılaştırılması Tablo 8.2’ de verilmiştir. Buna göre hammaddenin % 58,1’ i selüloz, %10,6’ i lignin, % 20,5’ i hemiselüloz ve % 10,8’ i ekstraktif maddeden oluşmaktadır. Hurma çekirdeğinin lignin içeriği diğer biyokütle atıklarından daha düşük bulunmuştur. Casoni ve ark.(2015) biyokütle içindeki düşük lignin miktarının daha az karmaşık bir bio-oil’e yol açacağını belirtmişlerdir [74].

Hammaddenin kuru külsüz temelde hesaplanan elementel analiz sonucu ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan üst ısıl değeri Tablo 8.3’ de verilmiştir. Hurma çekirdeğinin elementel analiz sonuçlarına göre, fıstık kabuğundan ve şeftali çekirdeğinden daha yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca şeftali çekirdeği, fıstık kabuğu ve kayısı çekirdeği kabuğunun aksine daha düşük oksijen içeriğine sahiptir.

Tablo 8.2. Hurma çekirdeğinin bileşen analiz sonuçları ve diğer çekirdek ve kabuklar ile karşılaştırılması

1Analiz	Hurma çekirdeği	Şeftali çekirdeği [69]	Zeytin çekirdeği [70]	Kiraz çekirdeği [71]	Fıstık kabuğu [72]	Kayısı çekirdeği kabuğu [73]
Ekstraktif madde miktarı tayini	% 10,8	% 7	% 5,5	% 8,70	% 0,7	-
Hemiselüloz miktarı tayini	% 20,5	% 14	% 24,16	% 28,59	% 20,1	% 17,04
Selüloz miktarı tayini	% 58,1	% 46	% 11,82	% 32,06	% 53,98	% 29,57
Lignin miktarı tayini	% 10,6	% 33	% 50,45	% 29,08	% 25,3	% 47,97

Hurma çekirdeğinin üst ısı değeri, 16,79 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Bu değer fıstık kabuğunun ısı değeriyle daha yüksektir ve diğer biyokütle atıklarının üst ısı değeri ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

Tablo 8.3. Hurma çekirdeğinin elementel analiz sonucu ve diğer çekirdek ve kabuklar ile karşılaştırılması

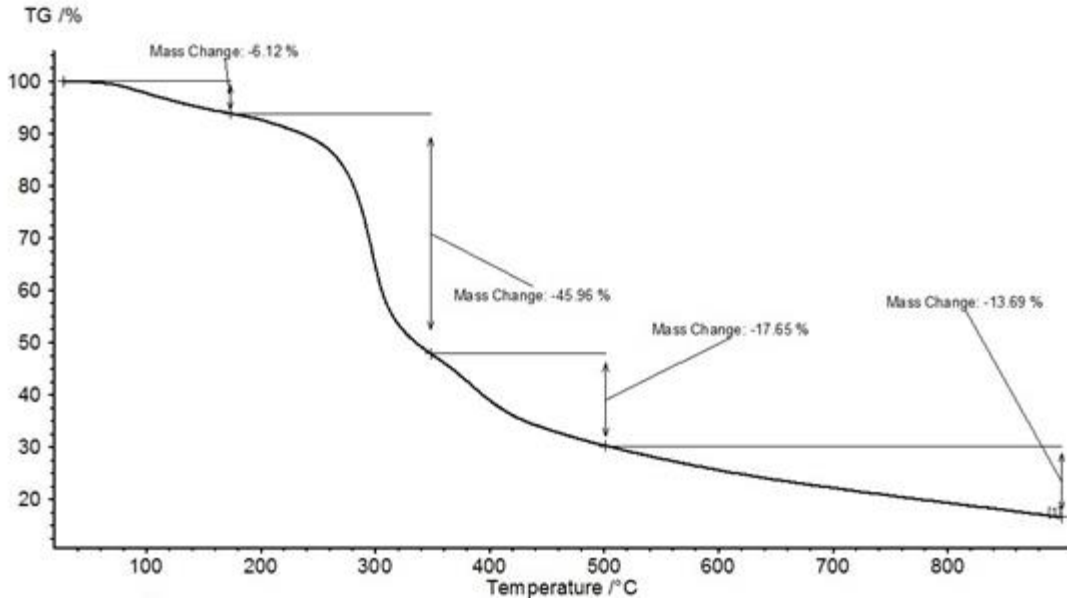
Bileşen (Ağırlıkça%)*	Hurma çekirdeği	Şeftali çekirdeği [69]	Zeytin çekirdeği [70]	Kiraz çekirdeği [71]	Fıstık kabuğu [72]	Kayısı çekirdeği kabuğu [73]
C	46,19	45,92	51,48	52,48	42,41	47,33
H	6,40	6,09	6,07	7,58	5,64	6,37
O (Farktan)	44,76	47,38	43,13	35,30	51,87	45,93
N	0,65	0,58	0,11	4,54	0,07	0,370
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	16,79	15,78	18,39	22,32	13,13	16,91

*Kuru külsüz temel

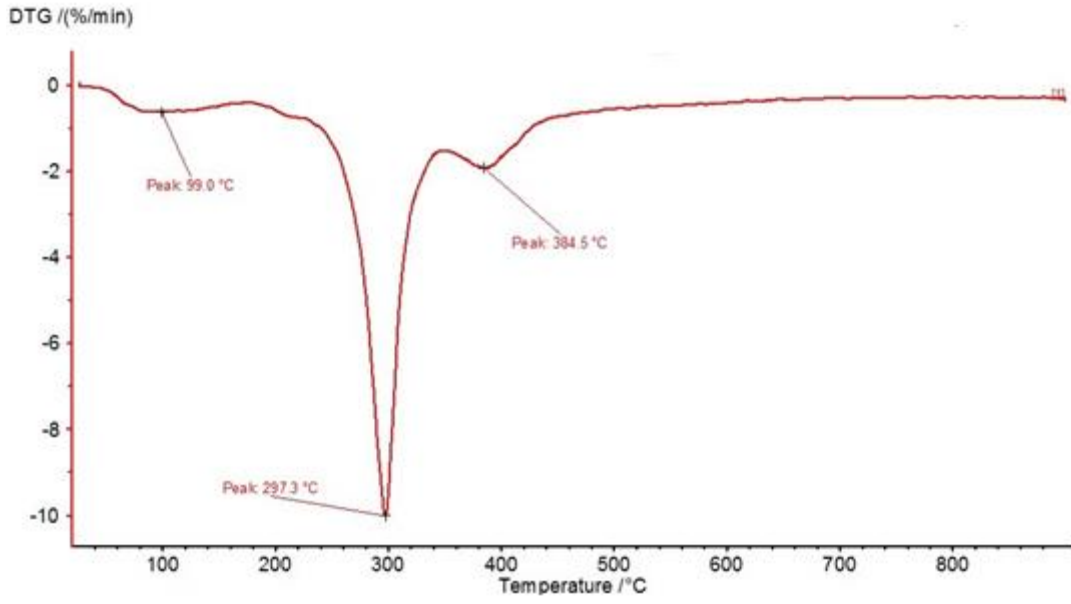
8.2.Hammaddenin Termogravimetrik Analiz Sonuçları

Hurma çekirdeğinin termal davranışları TG ve DTG analizleriyle değerlendirilmiştir ve Şekil 8.1 ve Şekil 8.2 de sunulmuştur.

Birçok hammadde analizlerinde görüldüğü gibi hurma çekirdeğinin termal bozunması da değişik bölgelere ayrılabilir. Biyokütle örneğinin bozunması selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerine göre incelenebilir. TG ve DTG grafiklerine bakıldığında 99 °C de görülen pik suyun biyokütleden uzaklaşmaya başladığını göstermektedir. Suyun buharlaşması 170 °C ye kadar devam etmiş ve bu noktada % 6,12 kütle kaybı olduğu görülmüştür. 245 °C de termal açıdan en az kararlılığa sahip hemiselülozun bozunması başlamış ve 297,3 °C kadar devam etmiştir. Maksimum termal bozunma 297,3 °C gerçekleşmiştir. 293,7 °C derece ile 384,5 ° C arasında selüloz bozunmuştur. Kütle kaybı bu sıcaklıklar arasında hemiselüloz ve selülozun bozunması ile maksimum olmuştur. Toplam kütle kaybı da % 83,42 dir.

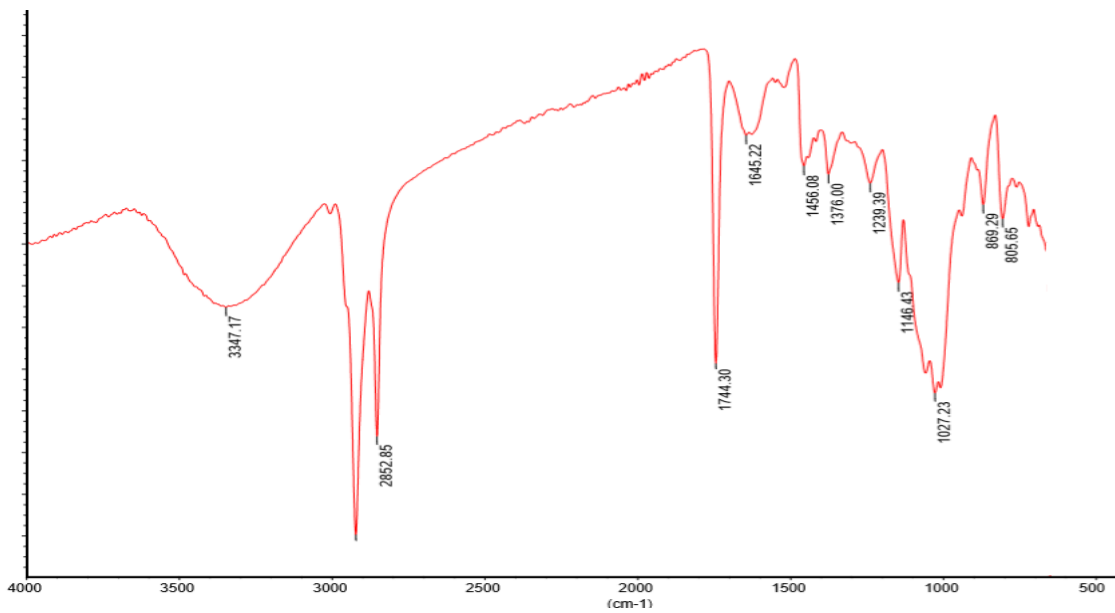


Şekil 8.1. Hammaddenin TG analizi



Şekil 8.2. Hammadde DTG analiz

Hammaddenin FT-IR spektrumu Şekil 8.3’ de sunulmuştur. 3300-3400 cm^{-1} de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2800-2950 cm^{-1} ’de görülen C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1600-1750 cm^{-1} civarında görülen pikler aromatik yapılarda bulunan C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Biyokütlenin bileşiminde bulunan lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumlarda 1027 cm^{-1} civarında görülen C-O titreşim pikleri ligninin varlığını desteklemektedir.



Şekil 8.3. Hammaddenin FT-IR spekturumu

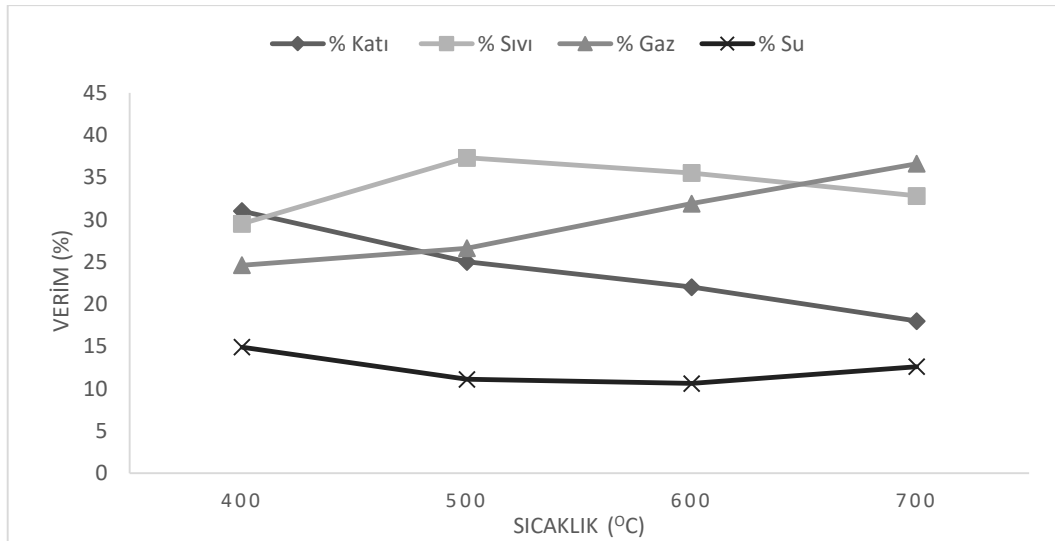
8.3. Piroliz Deney Sonuçları

8.3.1. Ani piroliz deney sonuçları

Hurma çekirdekleri ile yapılan flash piroliz deneyleri 3, 5, 7 ve 9 dk alıkonma zamanlarında; 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında; 100 cm³/dk sabit azot akış hızı ve 1,25 mm > D_p > 0,85 mm parçacık boyutunda gerçekleştirilmiştir. Farklı alıkonma zamanlarında gerçekleşen ani piroliz ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 8.4-8.7 arasında sunulmuştur. Sonuçlara bakıldığında beklenildiği gibi artan sıcaklıkla birlikte biyokütlenin sürekli bozunmasından dolayı katı ürün veriminin azaldığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla birlikte sıvı ürün verimi 500 °C de en yüksek değerine ulaşmış olup, daha yüksek sıcaklıklarda moleküler parçalanmanın hızının artması nedeniyle, sıvı ürün verimi düşmekte ve gaz ürün verimi artmaktadır. Tablo 8.4-8.7 ve arasında farklı alıkonma zamanlarında gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerinin sıcaklığa göre değişen ürün verimleri verilmiştir.

Tablo 8.4. 3dk alıkonma zamanında gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

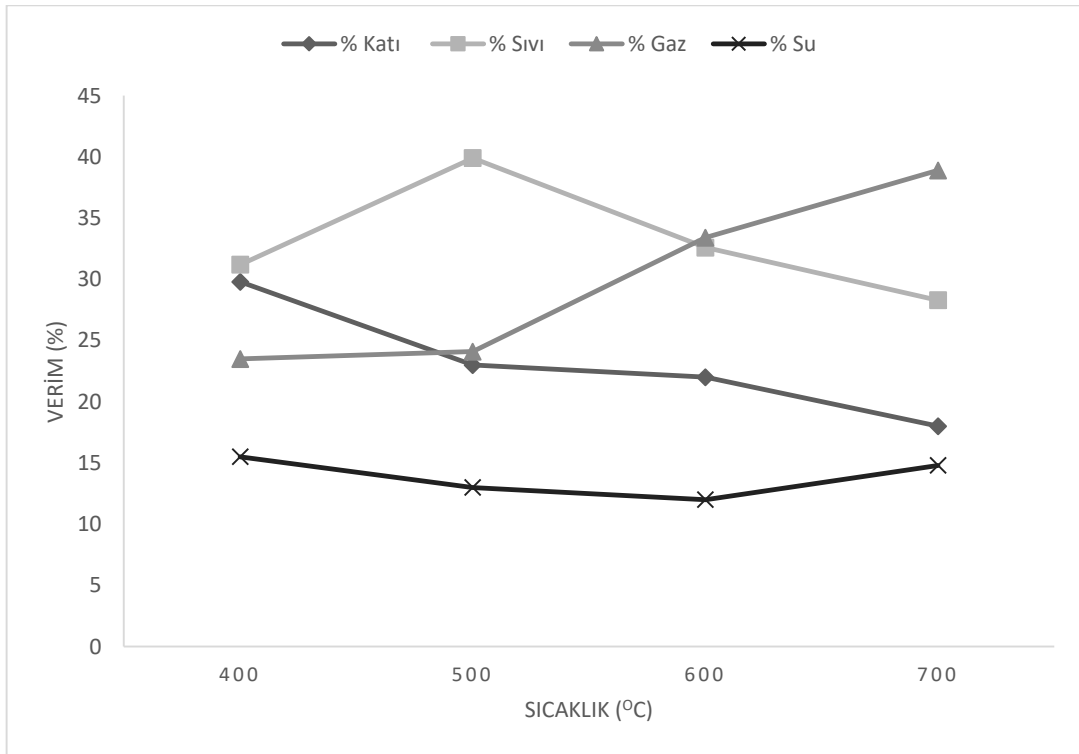
Piroliz Sıcaklığı(°C)	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
400	31	29,5	24,6	14,9
500	25	37,3	26,6	11,1
600	22	35,5	31,9	10,6
700	18	32,8	36,6	12,6



Şekil 8.4. 3 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

Tablo 8.5. 5 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

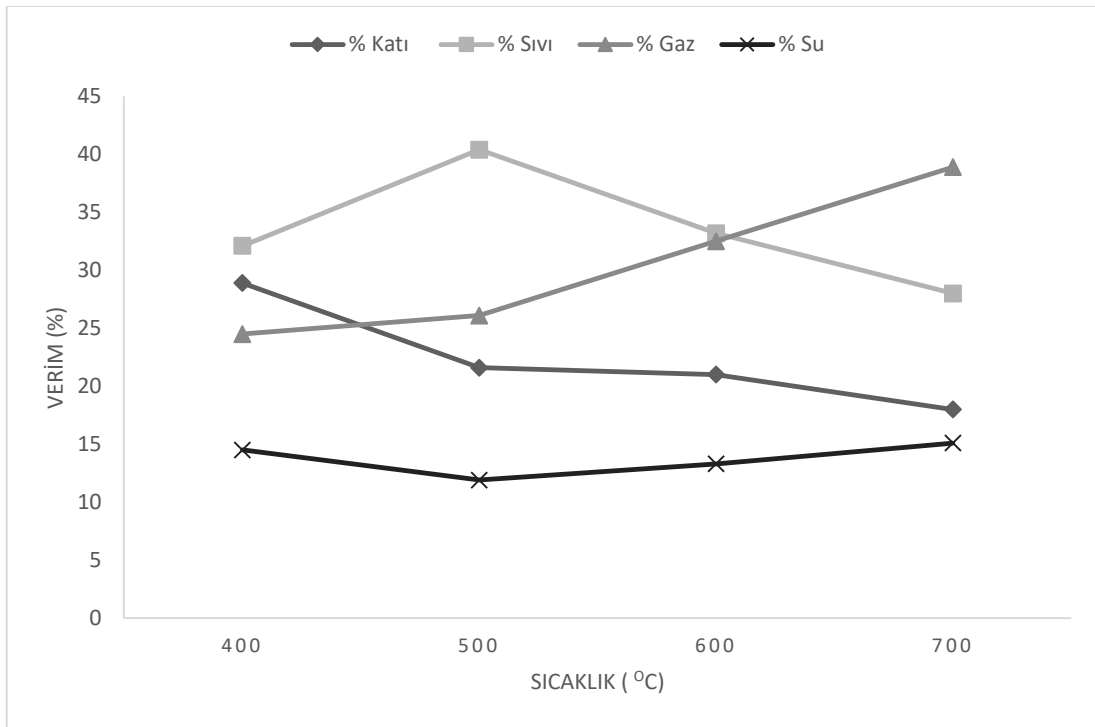
Piroliz Sıcaklığı(°C)	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
400	29,8	31,2	23,5	15,5
500	23	39,9	24,1	13
600	22	32,6	33,4	12
700	18	28,3	38,9	14,8



Şekil 8.5. 5 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

Tablo 8.6. 7 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

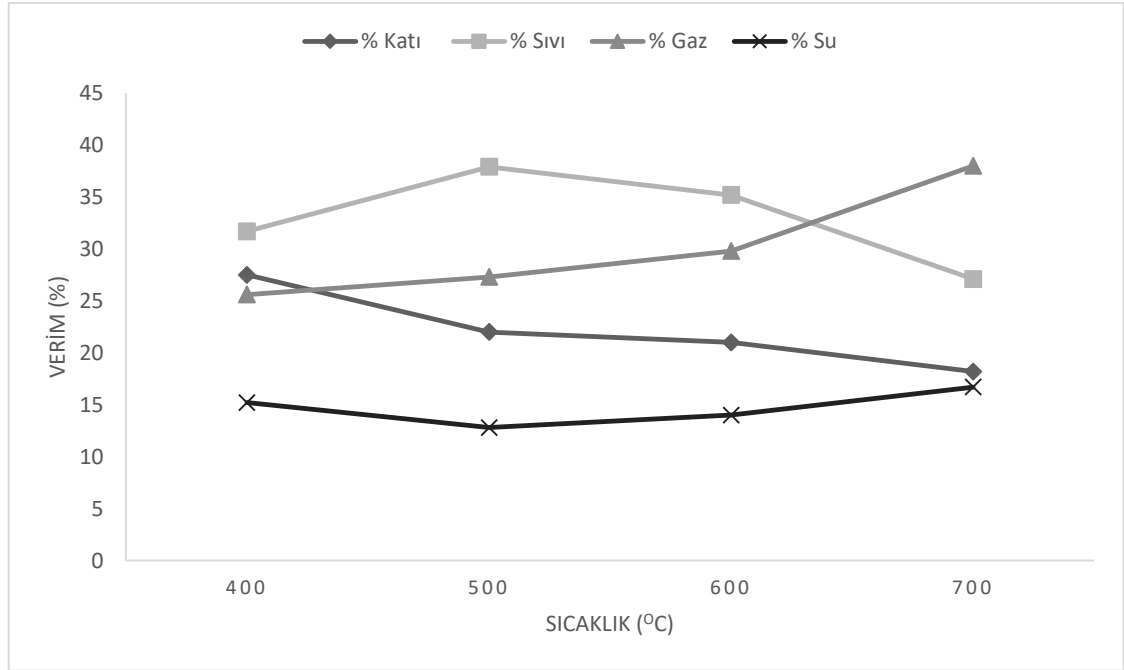
Piroliz Sıcaklığı(°C)	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
400	28,9	32,1	24,5	14,5
500	21,6	40,4	26,1	11,9
600	21	33,2	32,5	13,3
700	18	28	38,9	15,1



Şekil 8.6. 7 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

Tablo 8.7. 9 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

Piroliz Sıcaklığı(°C)	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
400	27,5	31,7	25,6	15,2
500	22	37,9	27,3	12,8
600	21	35,2	29,8	14
700	18,2	27,1	38	16,7



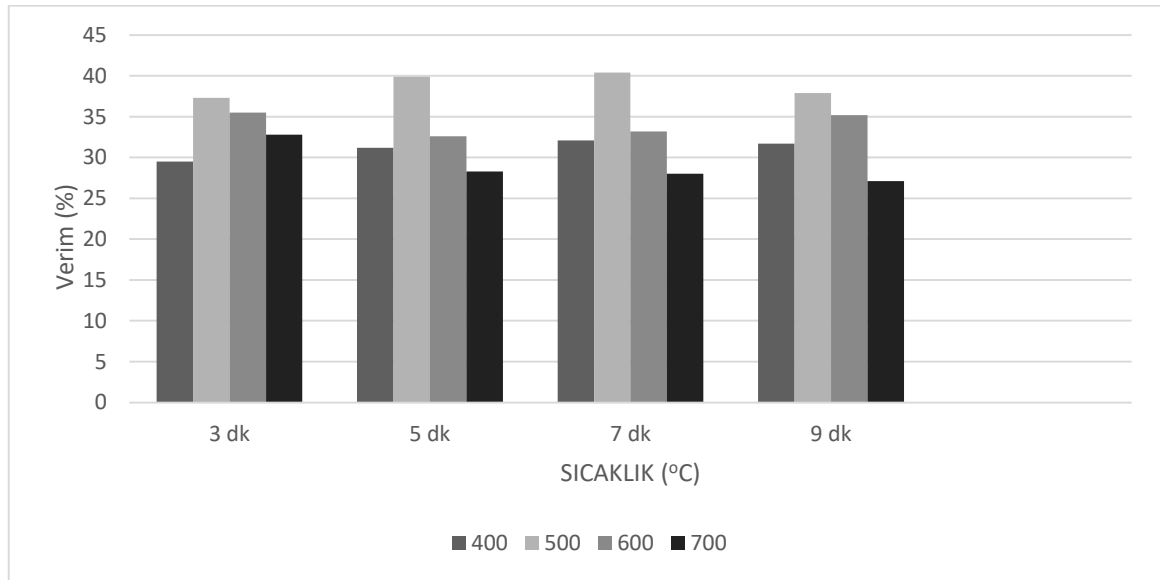
Şekil 8.7. 9 dk alıkonma süresinde gerçekleştirilen ani piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

Elde edilen ani piroliz deney sonuçlarına göre alıkonma süresinin ürün verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde; alıkonma süresi artıkça biyokütlenin sıcaklıkla bozunması devam ettiğinden katı ürün veriminde azalma olmuştur. En yüksek katı ürün verimi 3 dakikalık alıkonma süresinde elde edilmiş ve artan alıkonma süresiyle birlikte

verim giderek azalmıştır. Maksimum katı ürün verim yüzdesi 3 dk alıkonma zamanında % 31 iken bu değer 5 dk, 7 dk ve 9 dk alıkonma sürelerinde sırasıyla %29,8, % 28,9 ve % 27,5 olmuştur.

Sıvı ürün verimi ise alıkonma süresi arttıkça artış göstererek maksimum değerine 500 °C ve 7 dakikalık alıkonma süresinde ulaşmış daha sonra alıkonma süresinin artmasıyla ikincil reaksiyonların oluşumu gerçekleştiğinden verimde azalış göstermiştir. Örneğin; 500 °C’de maksimum sıvı ürün verim yüzdesi 7 dk alıkonma zamanında % 40,4 iken bu değer 3 dk,5 dk ve 9 dk alıkonma sürelerinde sırasıyla %37,3, %39,9 ve %37,9 olmuştur. Şekil 8.8.’de ani piroliz sıvı ürün verimine sıcaklığın ve alıkonma süresi etkisinin kıyaslaması gösterilmiştir.

Gaz ürün verimi ise alıkonma süresi arttıkça artış göstererek 700 °C’ ve 5 dk alıkonma süresinde maksimum değerine ulaşmış, 7 dk alıkonma süresinde sabit kalarak daha sonra alıkonma süresinin artmasıyla verimde % 0,9 azalış göstermiştir. Örneğin; 700 °C’de maksimum gaz ürün verim yüzdesi 5 dk alıkonma zamanında % 38,9 iken bu değer 3 dk,7 dk ve 9 dk alıkonma sürelerinde sırasıyla %36,6, %38,9 ve %38 olmuştur.



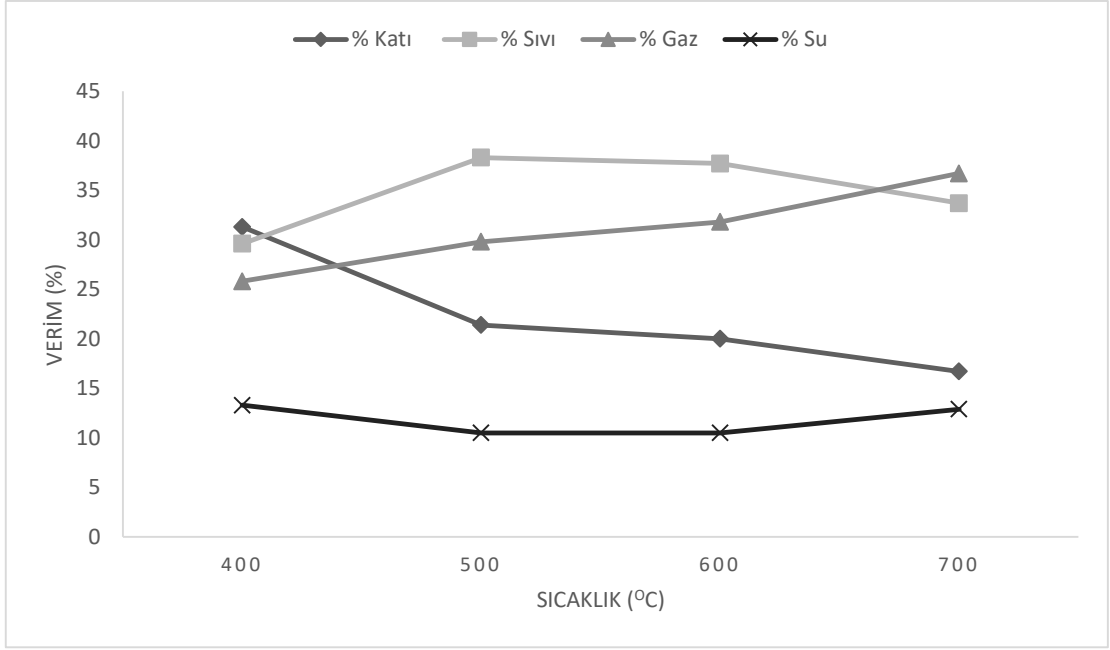
Şekil 8.8. Ani piroliz sıvı ürün verimine sıcaklığın ve alıkonma süresi etkisinin kıyaslanması

8.3.2. Hızlı piroliz deneylerinde sıcaklığın ürün dağılımına etkisi

Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresi; sabit 100 cm³/dk azot akış hızı ve 400, 500, 600 ve 700 °C farklı sıcaklıklarındaki hızlı piroliz ürün verim dağılımları Tablo 8.8' de ve Şekil 8.9' de verilmiştir. Her bir ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi ani piroliz deneyleriyle benzerlik göstermiştir. Katı ürün verimi sıcaklık artışıyla azalırken, sıvı ürün verimi sıcaklıkla artış göstermiş ani pirolizdeki gibi 500 °C de maksimum değerine ulaşarak daha yüksek sıcaklıklarda verim giderek azalmıştır. Gaz ürün verimi ise sıcaklık artışıyla birlikte giderek artmıştır. Ayrıca örneğin; piroliz sıcaklığı 400 °C'den 500 °C'ye çıkarıldığında sıvı ürün verimi artışı %8,7 iken gaz ürün verimi artışı %4 olup, katı ürün veriminde ise %9,9 azalma olmuştur. 500 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise; sıvı ürün verimi artan sıcaklıkla birlikte giderek artan bir değer ile azalmıştır. Örneğin sıcaklık 500 °C den 600 °C ye çıkarıldığında sıvı ürün verimindeki azalma % 0,6 iken, sıcaklık 600°C den 700 °C' ye çıkarıldığında ise bu değer %4 olmuştur. Gaz veriminde ise sıcaklık 500 °C'den 600 °C'e çıkarıldığında verim artışı %2 iken 600 °C den 700 °C'e çıkarıldığında verim %4,9 artmıştır.

Tablo 8.8. Hızlı piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

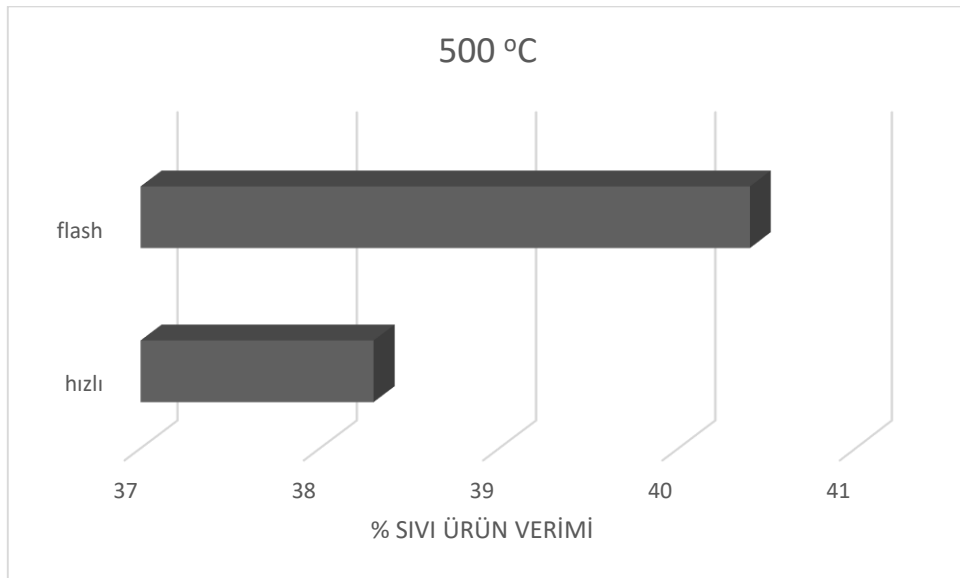
Hızlı Piroliz Sıcaklığı(°C)	% Katı	% Sıvı	% Gaz	% Su
400	31,3	29,6	25,8	13,3
500	21,4	38,3	29,8	10,5
600	20,0	37,7	31,8	10,5
700	16,7	33,7	36,7	12,9



Şekil 8.9. Hızlı piroliz ürünlerine sıcaklığın etkisi

8.3.3. Ani ve hızlı pirolizle elde edilen sıvı ürün verimlerinin kıyaslanması

Hurma çekirdeklerinin pirolizinden elde edilen maksimum sıvı ürün verimine her iki yöntemle de 500 °C de ulaşılmıştır. Maksimum değer ani (flash) piroliz yönteminde % 40,4 iken, hızlı pirolizde bu değer % 38,3 olmuştur. Şekil 8.10’ da ani ve hızlı piroliz ile elde edilen maksimum sıvı ürün verimleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, yüksek verimlilikle sıvı ürün üretimi için ani piroliz yönteminin daha uygun olduğu ön görülmektedir.



Şekil 8.10. Ani ve hızlı pirolizle elde edilen sıvı ürün verimlerinin kıyaslanması

8.3.4. Piroliz bio-oil ve charlarının elementel analiz sonuçları

Hurma çekirdeklerinin farklı sıcaklık ve alıkonma zamanlarında gerçekleştirilen ani ve hızlı piroliz katı ve sıvı ürünlerinin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla gerçekleştirilen elementel analiz (kuru külsüz bazında) sonuçları Tablo 8.9-8.14 arasında sunulmuştur.

Sonuçlara göre her iki piroliz yönteminde de katı üründe düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklıklara gidildikçe karbon yüzdesi artmakta olup hidrojen ve oksijen yüzdeslerinde azalma olmuştur. Bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir. Keiluweit ve arkadaşları (2010) , kolza tohumu charında 400 ° C'den daha büyük piroliz sıcaklıklarında aromatik karbon miktarında belirgin bir artış elde ederek bunu kanıtlamışlardır [75]. Ayrıca B. Zhao ve arkadaşları (2018), charlardaki karbon içeriğinin hem kararsız hem de sabit karbondan oluştuğunu ve piroliz sırasında, belirli bir miktar kararsız karbonun, lignoselülozun depolimerizasyon işlemleri ile sabit karbona dönüştürüldüğünü ve aynı zamanda, diğer kararsız maddelerin (yani, oksijen ve hidrojenin) piroliz sıcaklığı arttıkça deoksijenasyon ve dehidrasyon ile giderek azaldığını belirtmişlerdir [76].

Sıvı üründe ise sıcaklık artışıyla birlikte karbon ve hidrojen yüzdesi artmış, oksijen yüzdesi azalmıştır. Oksijenin sıcaklıkla azalışı; sıcaklık artışıyla oksijen içeren bileşiklerin ileri parçalanma reaksiyonuna girip, bağlı olduğu bileşikten koparak gaz fazına geçmesinden kaynaklanmaktadır. Böylece oksijenin azalmasıyla kalorifik değer yükselmektedir. Aynı etki bir başka çalışmada katalizör ile de görülmektedir [77].

Alıkonma zamanının etkisini incelediğimizde; ani piroliz katı ürününde alıkonma zamanı arttıkça karbon yüzdesi artmış, oksijen ve hidrojen yüzdesi biraz azalmıştır. Bu bilgi literatürle uyum içindedir [76]. Sıvı üründe ise alıkonma zamanındaki artış karbon yüzdesinde azalmaya neden olup oksijen yüzdesini arttırmıştır. Hidrojen miktarında ise alıkonma zamanının sıvı ürününde anlamlı bir etkisi olmamıştır.

Ani pirolizden elde edilen bio-oil'in max. üst ısı değeri 32,34 MJ/kg olarak bulunmuştur; bu değer, dizel yakıtından (42 MJ/kg) daha düşük olmakla beraber fıstık kabuğu (29,71 MJ/kg) ve kayısı çekirdeği kabuğu (28,91 Mj/kg) gibi diğer kabuklardan üretilen bio-oiller için rapor edilen değerlerden daha yüksektir [72, 73, 78]. Bio-oil, orijinal hammaddeden daha az miktarda oksijen içermektedir. Bio-oilin oksijen içeriğinin (% 23,54) orijinal hammaddeye (% 44,76) kıyasla azalması, yüksek oksijen içeriğinin

nakliye yakıtı üretimi için cazip olmaması nedeniyle önemlidir. Ani piroliz charlarının max. üst ısı değeri 28,28 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu ısı değeri kömürün ısı değerine (30,48 MJ/kg) çok yakındır [79].

Tablo 8.9. 3 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen katı ürün elementel analiz sonuçları

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
C	70,2	73,6	76,92	78,22
H	4,01	3,77	3,55	3,32
O (Farktan)	24,35	21,32	17,97	16,47
N	1,44	1,31	1,56	1,99
H/C	0,69	0,61	0,55	0,50
O/C	0,26	0,22	0,18	0,16
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	25,14	26,49	27,90	28,28

Tablo 8.10. 9 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen katı ürün elementel analiz sonuçları

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
C	72,97	75,2	78,78	80,67
H	3,2	2,9	2,8	2,6
O (Farktan)	22,04	21,06	17,3	15,33
N	1,79	0,84	1,12	1,4
H/C	0,53	0,46	0,43	0,39
O/C	0,23	0,21	0,16	0,14
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	25,33	25,82	27,57	28,28

Tablo 8.11. Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen katı ürün elementel analiz sonuçları

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
C	70,82	73,45	76,98	78,96
H	3,01	2,9	2,57	2,49
O (Farktan)	24,5	22,46	19,5	17,54
N	1,67	1,19	0,95	1,01
H/C	0,51	0,47	0,40	0,38
O/C	0,26	0,23	0,19	0,17
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	23,88	24,98	26,23	27,14

Tablo 8.12. 3 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen sıvı ürün elementel analiz sonuçları

	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
C	62,8	63,2	64,5	64,9
H	8,84	9,62	9,84	10,14
O (Farktan)	27,02	25,71	24,69	23,54
N	1,34	1,47	0,97	1,42
H/C	1,69	1,83	1,83	1,87
O/C	0,32	0,30	0,28	0,27
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	29,13	30,62	31,57	32,34

Tablo 8.13. 9 dk alıkonma zamanında hurma çekirdeklerinin ani pirolizi ile elde edilen sıvı ürün elementel analiz sonuçları

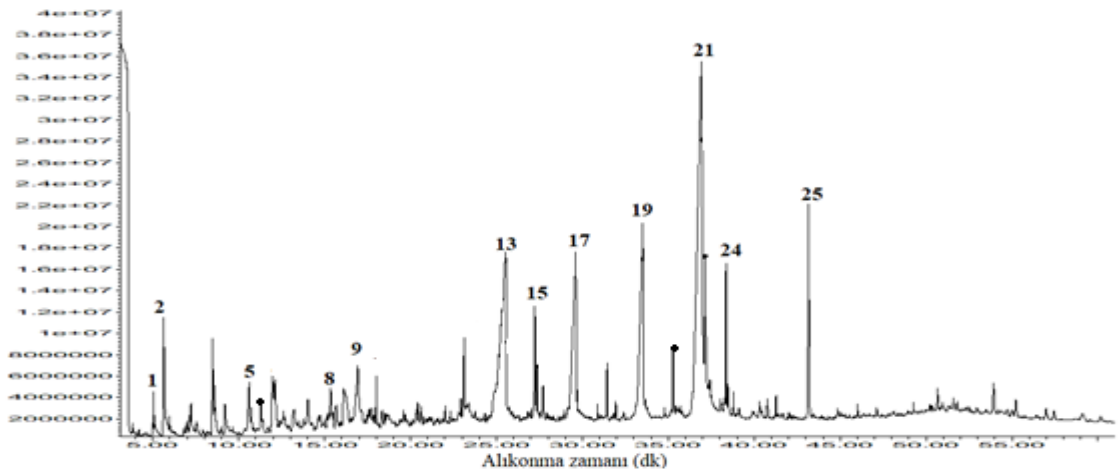
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
C	60,82	61,30	61,41	62,43
H	8,3	8,36	8,7	8,91
O (Farktan)	29,78	29,11	28,38	27,08
N	1,10	1,23	1,51	1,58
H/C	1,63	1,64	1,70	1,71
O/C	0,36	0,35	0,34	0,32
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	27,18	27,55	28,21	29,09

Tablo 8.14. Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürün elementel analiz sonuçları

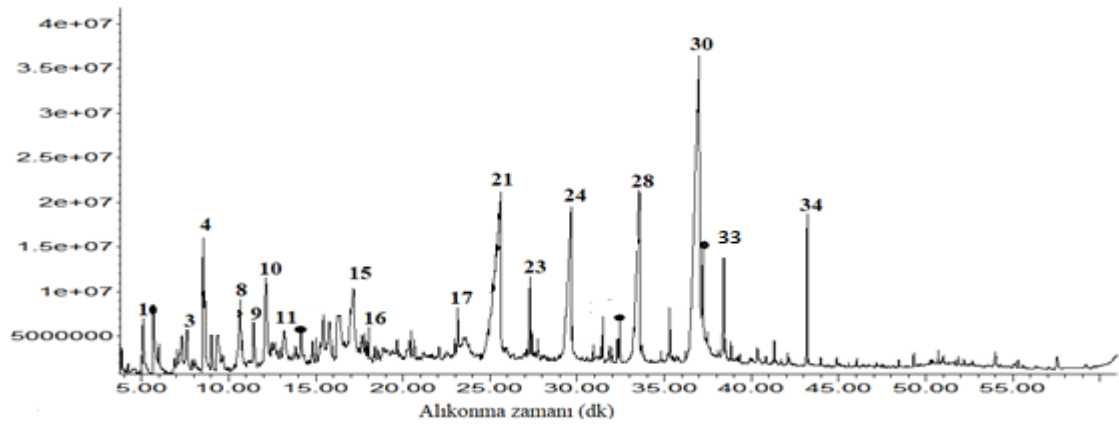
	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
C	60,45	62,31	63,39	65,14
H	8,01	8,29	9,38	9,44
O (Farktan)	29,66	28,12	26	23,93
N	1,88	1,28	1,23	1,49
H/C	1,59	1,60	1,78	1,74
O/C	0,36	0,33	0,30	0,28
Kalorifik Değer(MJ/Kg)	26,66	27,97	30,29	31,34

8.3.5. Ani piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analiz sonuçları

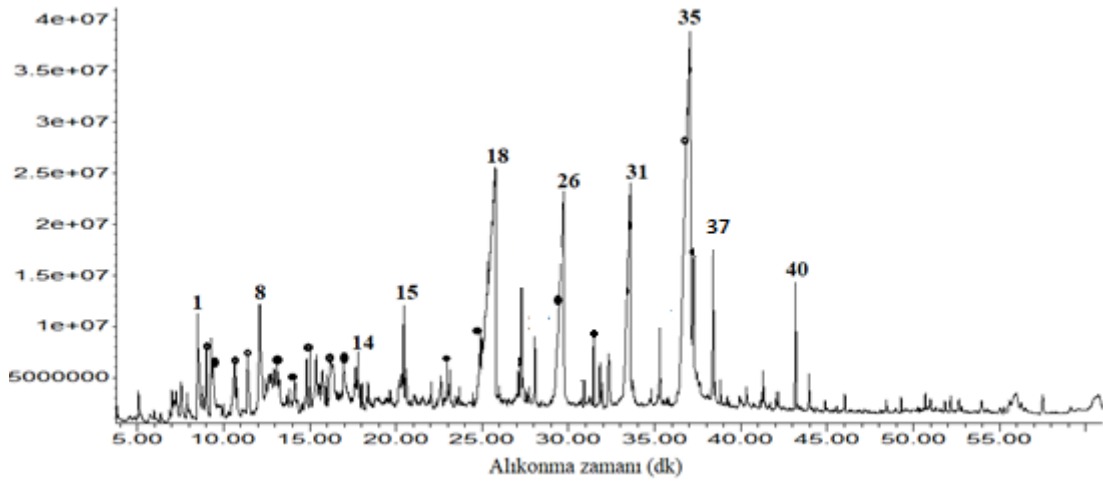
Hurma çekirdeğinin ani pirolizi ile elde edilen sıvı ürünleri furanlar, ketonlar, aldehitler, fenol ve bileşenleri, 2 halkalı aromatikler, alifatikler ve yağ asitleri gibi ana başlıklar halinde sınıflandırabiliriz. Ani piroliz ile 3 dakika alıkonma zamanında değişik sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünler değerlendirilebilir. Şekil 8.11-8.13 arasında sırasıyla 500, 600, 700 °C'deki ani piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürün gaz kromatogramları verilmiş olup, Tablo 8.15 'de ise bu piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin içermiş oldukları bileşiklerin GC/MS sonuçları, alıkonma zamanı ve % alan ile gösterilerek sunulmuştur.



Şekil 8.11. Ani piroliz 500 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı



Şekil 8.12. Ani piroliz 600 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı



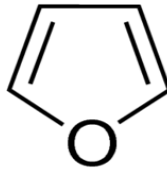
Şekil 8.13. Ani piroliz 700 °C'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Tablo 8.15. Hurma çekirdekleri ani piroliziyle elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Alıkonma zamanı	Bileşik adı	%Alan ve (Pik Numarası)		
		500°C	600°C	700°C
5.07	2-Furancarboxaldehyde	0,49 (1)	0,79 (1)	
5.66	2-Furanmethanol	1,30 (2)	1,91 (2)	
7.61	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-benzen-d5-amine		1,27 (3)	
8.53	2-Furancarboxaldehyde,5-methyl		2,62 (4)	2,08 (1)
9.00	2(5H)-furanone,3-methyl-5-methylene			0,95 (3)
9.38	Phenol			2,31 (4)
10.66	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl	1,20 (5)	1,72 (8)	0,83 (6)
11.42	Phenol,2-methyl-		1,17 (9)	1,38 (7)
12.12	Phenol,4-methyl-	2,04 (6)	2,66 (10)	2,85 (8)

14.82	Naphthalene			0,85 (9)
15.02	1-Dodecene			0,61 (10)
15.44	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	0,79 (11)		1,03 (11)
16.34	1,2-Benzenediol	0,67 (8)	3,18 (12)	0,49 (12)
16.93	2-Furancarboxaldehyde,5(hydroxymethyl)	2,51 (9)	4,68 (15)	0,67 (13)
17.81	1-tridecene			0,60 (14)
18.04	Tridecane	0,40 (16)		
20.47	Tetradecane			1,10 (15)
23.14	Pentadecane	0,60 (17)		0,36 (16)
24.88	1,13-tetradecadiene			1,84 (17)
25.76	Dodecanoic acid	16,57 (13)	17,8 (21)	12,72 (18)
27.26	8-heptadecene	3,61 (15)	0,78 (23)	
28.05	Benzene,hexachloro			0,80 (25)
29.86	Tetradecanoic acid	9,32 (17)	9,50 (24)	8,56 (26)
31.82	Nonadecane			0,47 (29)
32.43	Hexadecanoic acid,methylester		0,74 (26)	
33.59	Hexadecanoic acid	10,74 (19)	8,81 (28)	6,40 (31)
35.27	Octadecanoic acid,2-propenyl ester	1,04 (20)		
36.71	9-octadecenoic acid	33,62 (21)	27,79 (30)	26,85 (33)
37.21	Octadecanoic acid	3,18 (23)	2,33 (31)	2,08 (35)
38.36	1-docosanol	2,36 (24)	1,90 (33)	1,75 (37)
43.17	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	4,10 (25)	2,22 (34)	1,27 (40)

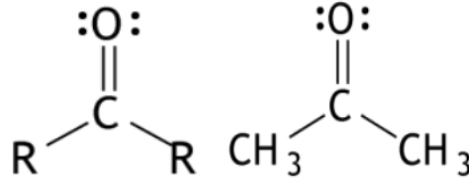
Furan bileşiklerinin orta sıcaklıklarda maksimum elde edildiği saptanmıştır. 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında toplam furan bileşikleri sırasıyla % 4,3, % 10 ve % 3,70 olarak elde edilmiştir. Maksimum furan bileşikleri 600 °C orta piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Furan bileşikleri; 2-Furanmethanol, 2-Furancarboxaldehyde ve türevlerinden oluşmaktadır. Furan ya da furfural, bir heterosiklik aromatik organik bileşiktir. Renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvıdır. Zehirli ve kanserojendir. Kimyasal formülü C_4H_4O ' dir. Şekil 8.14 'de furan bileşiğinin açık formülü gösterilmiştir.



Şekil 8.14. Furan bileşiğinin açık formülü

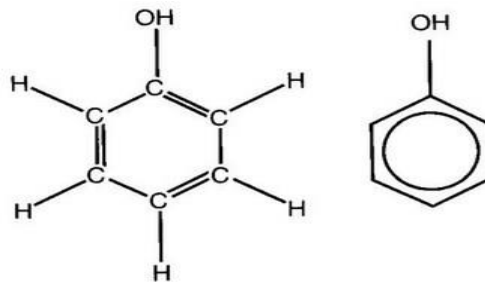
Ketonlar düşük yüzdeli saptanan bileşiklerdir. Ketonlar da furanlar gibi orta sıcaklıklarda maksimum elde edilmiş olup sıvı ürünün içerisinde saptanan keton

bileşikleri; 2-cyclopenten-1-one türevlerinden oluşmaktadır. Toplam ketonlar 500°C de % 1,20; 600 °C de % 2,99 ve 700 °C ise % 0,83 olarak saptanmıştır. Keton, bir organik fonksiyonel grubun ve bu grubu içeren bileşiklerin genel adıdır. Merkezdeki karbon atomuna çift bağla bağlanmış bir oksijen (C=O) ve aynı karbona bağlanmış iki karbon atomundan oluşur. Şekil 8.15 'te ketonların genel açık formülü ve örnek olarak dimetil ketonun açık formülü gösterilmiştir. Karbonil bileşiklerdir.



Şekil 8.15. Ketonların genel açık formülü, asetonun açık formülü

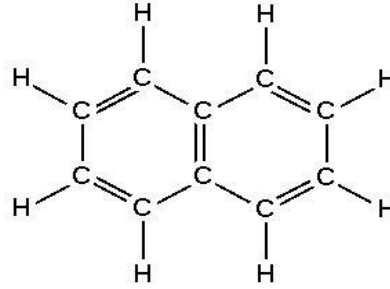
Fenol bileşikleri biyokütle sıvı ürünlerinde en sık raslanılan bileşiklerdir. Fenol değerli bir bileşiktir. Fenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir. Kimyasal formülü C_6H_5OH ’ dir. Şekil 8.16’ da fenolün açık formülü gösterilmektedir. Boyacılıkta, kimi plastik maddelerin ve kimi ilaçların yapımında kullanıldığından ticari değeri vardır. Fenol bileşiği yüksek sıcaklıkta % 2,31 ile saptanmıştır. 350 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda lignin makromoleküllerinin bozunmasıyla oluşan fenolün yüksek piroliz sıcaklıklarında saptanmasının sebebi bozunma reaksiyonlarının çok daha kuvvetli hale gelmesi, içerdiği bazı fenolik hidroksil gruplarının senkronize olarak parçalanması gerçeğiyle açıklanabilir [80]. Phenol, 2-methyl ve phenol,4-methyl de hurma çekirdeği piroliz sıvı ürününde rastlanılan fenolik bileşenlerdir. Sıcaklık yükseldikçe fenolik bileşenlerin miktarı da artmıştır.



Şekil 8.16. Fenol’ ün açık formülü

Naftalin sıvı üründe saptanan tek 2 halkalı aromatik bileşendir. Fenol gibi yüksek sıcaklıklarda elde edilmiştir (%0,85). Naftalin veya naftalen, kapalı kimyasal formülü

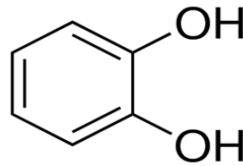
C₁₀H₈ olan, aromatik hidrokarbondur. Maden kömürünün damıtılmasıyla elde edilen orta ve ağır yağlardan ayrıştırılır. Açık formülü Şekil 8.17’de gösterilmiştir.



Şekil 8.17. Naftalinin açık formülü

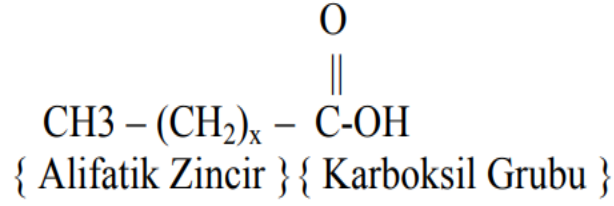
Alifatikler alkanlar ve alkenlerden oluşmaktadır. Sıvı ürünün yapısında da alifatikler bulunmaktadır. Düz zincirli alkan ve alkenler C₁₂-C₁₉ aralığında belirgin bir biçimde gözlenmiştir. Toplam alifatikler 500, 600 ve 700 °C de sırasıyla % 3,61; % 1,78 ve % 4,98 ile elde edilmiştir.

1,2-Benzenediol; oksijen içeren benzen bileşiğidir. Kimyasal formülü C₆H₄(OH)₂’ dir. Şekil 8.18’ de 1,2-Benzenediol açık formülü verilmiştir. Benzenedioller veya dihidroksibenzenler, iki hidroksil grubunun bir benzen halkasına bağlı olduğu organik kimyasal bileşiklerdir. Bu aromatik bileşikler fenol olarak sınıflandırılır. Sıvı üründe maksimum 600 °C de % 3,18 ile elde edilmiştir.



Şekil 8.18. 1,2-Benzenediol açık formülü

Hurma çekirdeği piroliz ürünü büyük oranda yağ asitlerinden oluşmaktadır. Sıvı üründe raslanılan başlıca yağ asitleri; dodecanoic acid (lauric acid) (C₁₂:O); tetradecanoic acid (myristic acid) (C₁₄:O); hexadecanoic acid (palmitic acid) (C₁₆:O); octadecanoic acid, (stearic acid) (C₁₈:O) ve 9-octadecenoic acid (oleic acid) (C₁₈H₃₄O₂) dir. Yağ asitlerinin genel formülü Şekil 8.19 de gösterilmiştir.



Şekil 8.19 Yağ asidinin genel formülü

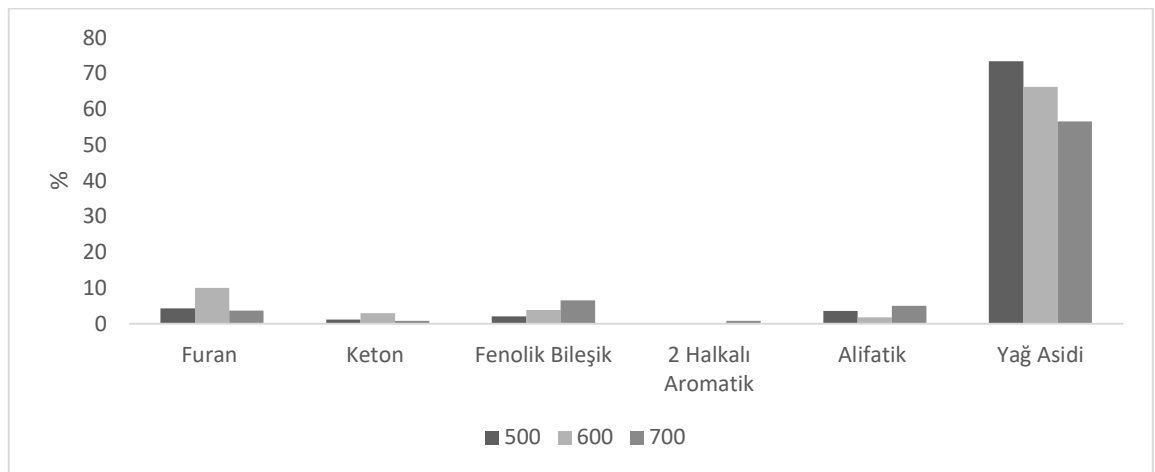
Laurik Asit kimyasal formülü $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ olan doymuş yağ asidi grubunun 12 karbonlu bir üyesidir. Reçinelerde, yardımcı kimyasallarda, kozmetiklerde, lateks ve eldivenlerde geniş kullanım alanı bulur. Son zamanlarda laurik asidin kullanımı sabun, şampuan ve diğer yüzey aktiflerin üretimi ve özel yağlayıcıların üretimidir. İlaç endüstrisinde iyi antimikrobiyal özellikleri ile bilinir. Lipit kaplı RNA ve DNA virüslerine mücadelede bir rol alabilir. Genel olarak anyonik ve noniyonik yüzey aktiflerin üretiminde, tekstil kimyasallarında, gıdada emülsifiyerler için hammadde olarak, kişisel bakım ürünlerinde emülsifiye edici olarak, kauçukta aktivatör/hızlandırıcı-plastikleştirici-yumuşatıcı olarak ve sabun-deterjan üretiminde kullanılmaktadır. Gıdalarda bakteri ve maya karşıtı etkisi bulunmaktadır [81].

Stearik asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ formülüyle gösterilen doymuş bir yağ asididir. Çoğu hayvan ve bitkiden elde edilen katı-sıvı yağlarda, genellikle gliserid stearin şeklinde bulunur. Stearik asit ve bileşikleri, özellikle tuzları ticari öneme sahiptirler. İlaç ve kozmetik sanayinde emülgatör olarak kullanılır. Tekstilde yardımcı madde olarak kullanılır. Kauçukta hızlandırıcı ve yumuşatıcı aktivatör olarak kullanılır. Mum yapımında, pastel boya yapımında kullanılır. Sabunu sertleştirmek amacı ile de kullanılır. Havai fişek yapımında alüminyum ve demir gibi metal tozlarının üzerini kaplamak amacı ile kullanılır. Böylece oksidasyonu engelleyerek malzemenin bekleme periyodunu uzatır. Şekerlemelerde glikoz ile beraber kullanılarak sertleşmeyi sağlar [82].

Palmitik asit hayvan ve bitkilerde bulunan en yaygın doymuş yağ asitidir. 16 karbonludur, baz haline palmitat denir. Ergime sıcaklığı $63,1\text{ }^\circ\text{C}$, kimyasal formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$)'tür. Kozmetiklerde, wax formülasyonlarında ve mumlarda geniş kullanım alanı bulmaktadır. Emülsifiyerlerin üretimi, anyonik ve non iyonik yüzey aktiflerin üretimi, tekstil kimyasalları ve sabun-deterjan üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca gıdalarda topaklanmayı önleyici olarak da kullanılmakta ve bakteri karşıtı etkisinden yararlanılmaktadır.

Miristik asit, veya tetradecanoic asit, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) moleküler formüllü, süt ürünlerinde yaygın bulunan bir doymuş yağ asitidir. Miristat, miristik asitin baz halidir, isminde "miristat" bulunan bileşikler miristik asitin tuzu veya esteridirler. Kozmetik endüstrisinde krem ve losyonların üretiminde yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Kişisel bakım ürünlerinde emülsifiyer olarak da kullanılır. Gıdalarda topaklanmayı önleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kimyasalların üretiminde (anyonik ve non iyonik yüzey aktiflerin üretiminde), tekstil kimyasallarında, gıda bileşenleri (emülsifiyerler için hammadde) ve sabun – deterjan üretiminde kullanılmaktadır. Gıdalarda bakteri karşıtı etkisi olduğu bilinmektedir.

Oleik asit, kimyasal formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ olan bitki lipitleri ve yağlarında büyük miktarlarda bulunan mono-doymamış serbest yağ asitidir. Bu nedenle, yakıtlar ve kimyasallar gibi sıvı hidrokarbonların üretilmesi için besleme stoğu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [83]. Araştırmalar yağ asitlerinin güneş enerjisi ile ilgili termal uygulamalar için kullanılmak üzere ümit verici bir faz değişim malzemesi olduğunu da göstermektedir. Isıyı atmak ve daha sonraki sürümler için saklamak, yenilenebilir enerji depolamasına önemli bir katkı sağlayabilir. Faz değişim malzemeleri, konut enerji gereksinimlerini azaltma ve enerji talebini azaltma potansiyeline sahiptir. Birim hacim başına veya birim kütle başına önemli ölçüde daha fazla enerji depoladığından ısı depolama malzemelerine göre faz değiştiren malzemeler daha uygundur [84]. Yağ asidi ve türevleri, yakın zamanda yenilenebilir hidrokarbon üretmek için olası bir öncü olarak önemli bir ilgi görmüştür [85]. Şekil 8.20’de ani piroliz sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 8.20. Ani piroliz sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı

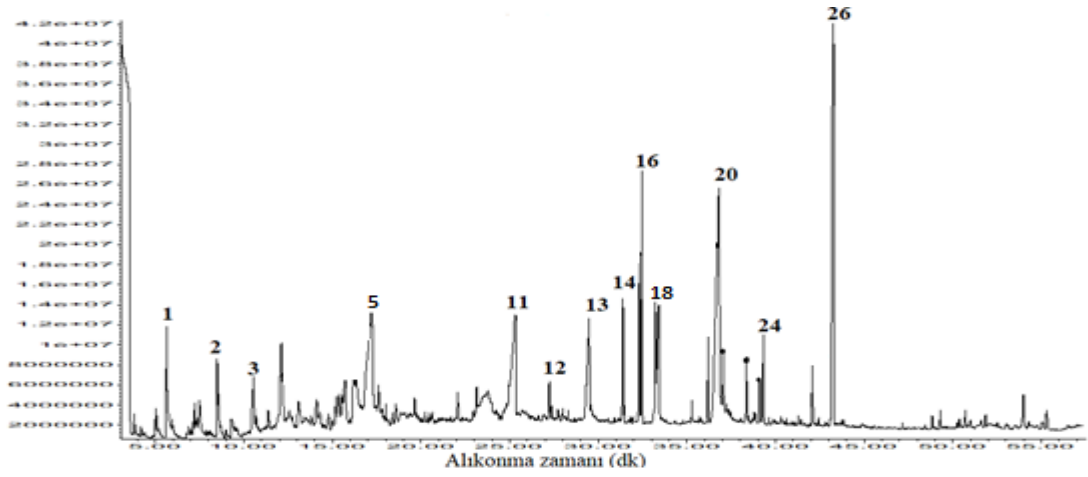
Yağ asitlerinin de sıcaklıkla farklılaştığı dikkat çekmektedir. 500, 600 ve 700 °C 'de elde edilen toplam yağ asitleri yüzdeleri sırasıyla % 73,43, % 66,23 ve % 56,61 olarak saptanmıştır. Görüldüğü üzere artan piroliz sıcaklığı ile yağ asitlerinin azaldığı saptanmıştır. Bu bilgiler literatür ile uyum içerisindedir. Ari Fischer ve arkadaşlarının kahve atığı ile yaptıkları piroliz çalışmasında sıvı ürünlerdeki palmitik asit, stearik asit ve linoleik asit, farklı ısıtma hızındaki pirolizlerinde elde edilmiştir. Yağ asitleri veriminin piroliz sıcaklığındaki bir artışla azaldığı görülmüştür [86]. Bunun nedenini piroliz sıcaklığının C-C bağlarının bölünmesini arttıracak kadar yüksek olmasıyla açıklayabiliriz [87].

8.3.6. Hızlı piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analiz sonuçları

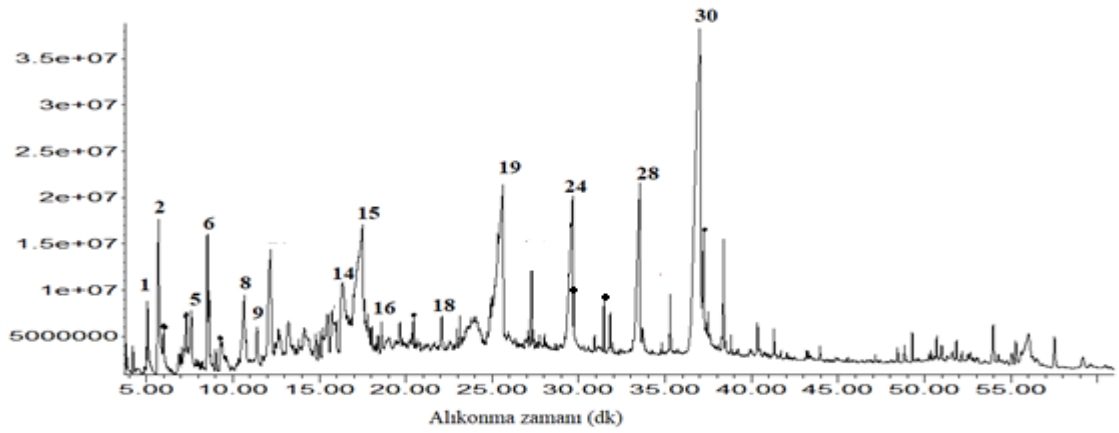
Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen ürün dağılımı flash pirolizinkine benzer saptanmıştır. Tablo 8.17'de hızlı piroliz ürünlerinin sıcaklığa göre değişen ürün dağılım yüzdeleri verilmiştir. Sonuçlara göre hızlı piroliz sıvı ürününün yine furan, keton, aldehit, fenolikler, alifatikler ve yağ asitleri bileşiklerinden oluştuğu saptanmıştır. 500°C de furanlar % 15,7; ketonlar %1,81; fenol bileşikleri % 1,04; alifatikler % 0,91 ve yağ asitleri % 66,2 olarak saptanmıştır. 600°C de furanlar % 17,82; ketonlar % 3,97; fenol bileşikleri % 2,3; alifatikler % 1,36 ve yağ asitleri % 58,69 olarak saptanmıştır. 700°C de furanlar % 10,59; ketonlar % 1,12; fenol bileşikleri % 6,60 ve yağ asitleri % 50,28 olarak saptanmıştır. Şekil 8.21-8.23 arasında hızlı piroliz ile sırasıyla 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin gaz kromatogramları ve Tablo 8.16'da 500,600 ve 700 °C' deki hızlı piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS sonuçları sunulmuştur.

Tablo 8.16 *Hurma çekirdeklerinin hızlı pirolizi ile elde edilen GC/MS sonuçları*

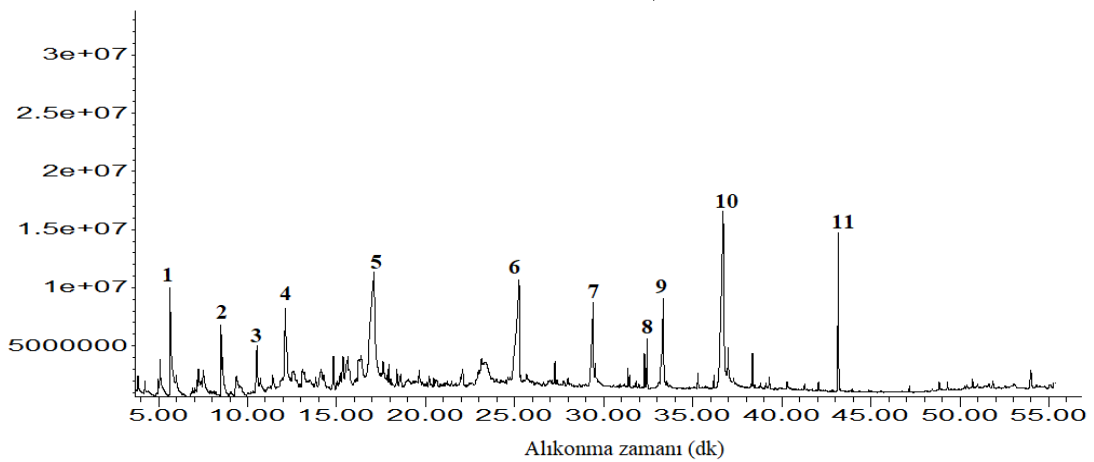
Piroliz Sıcaklığı (°C)	Furan	Keton	Fenolik Bileşik	Alifatik	Yağ Asidi
Hızlı 500	15,7	1,81	1,04	0,91	66,2
Hızlı 600	17,82	3,97	2,3	1,36	58,69
Hızlı 700	10,59	1,12	6,6	-	50,28



Şekil 8.21. Hızlı piroliz 500 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı



Şekil 8.22. Hızlı piroliz 600 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

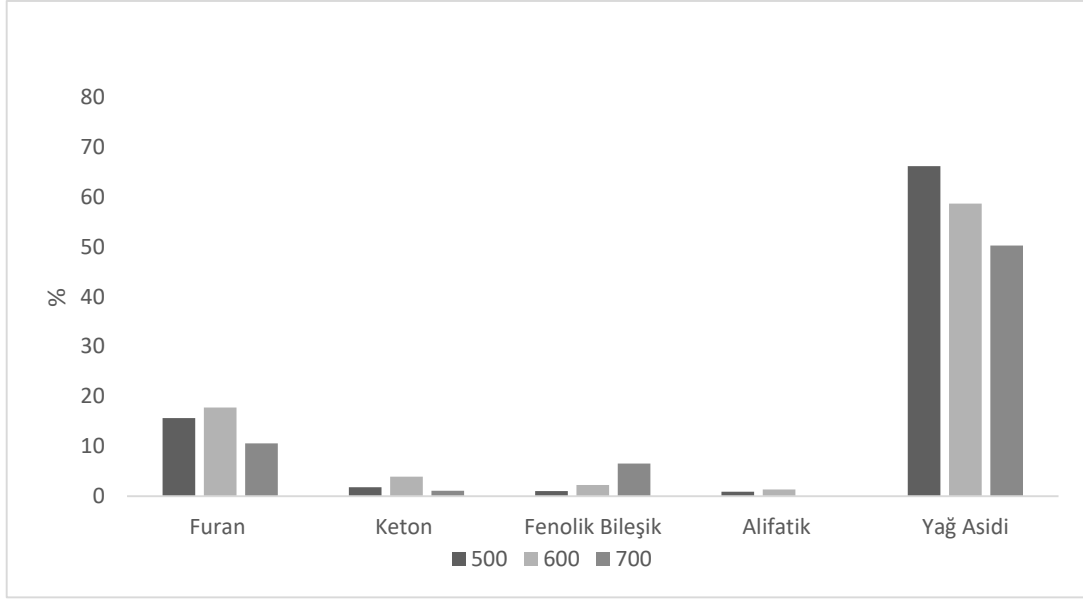


Şekil 8.23. Hızlı piroliz 700 °C 'de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Tablo 8.17. Hızlı piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analiz sonuçları

Aıkonma Zamanı	Bileşik adı	%Alan ve (Pik Numarası)		
		500°C	600°C	700°C
5.07	2-Furancarboxaldehyde		0,95 (1)	1,86 (1)
5.66	2-Furanmethanol	3,31 (1)	4,88 (2)	
7.32	2(5H)-furanone		0,81 (4)	
7.61	2-cyclopenten-1-one,2-hydroxy-benzen-d5-amine		1,11 (5)	
8.53	2-Furancarboxaldehyde,5-methyl	1,62 (2)	2,10 (6)	1,57 (2)
8.64	2-Butanone,1-(acetyloxy)		1,12 (7)	
10.66	2-Cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl	1,81 (3)	1,74 (8)	1,12 (3)
11.42	Phenol,2-methyl-		1,11 (9)	
12.12	Phenol,4-methyl-	1,04 (5)		6,60 (4)
16.34	1,2-Benzenediol	3,74 (7)	3,02 (14)	
16.93	2-Furancarboxaldehyde,5(hydroxymethyl)	10,77 (8)	7,97 (15)	7,16 (5)
18.59	Phenol,2-ethyl-4,5-dimethyl		0,52 (16)	
22.08	Phenol,2-methoxy-5-(1-propenyl)		0,67 (17)	
23.14	Pentadecane		0,33 (18)	
25.76	Dodecanoic acid	18,26 (11)	15,78 (19)	14,38 (6)
27.26	8-heptadecene	0,91 (12)		
29.86	Tetradecanoic acid	8,55 (13)	8,05 (24)	6,89 (7)
29.91	Octadecane		0,46 (25)	
31.82	Nonadecane		0,57 (26)	
32.39	1,2-benzenedicarboxylic acid,bis(2-methylpropyl)ester	5,43 (14)		
32.43	Hexadecanoic acid,methyl ester	4,93 (16)		1,64 (8)
33.59	Hexadecanoic acid	8,88 (18)	7,53 (28)	7,59 (9)
36.71	9-octadecenoic acid	29,03 (20)	26,03 (30)	21,42 (10)
36.90	Octadecanoic acid, methyl ester	1,50 (21)		
37.21	Octadecanoic acid	1,48 (23)	1,20 (31)	
39.32	Octadecanoic acid,10-oxo-,methyl ester	1,68 (24)		
43.17	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	14,52 (26)		5,97 (11)

Hızlı piroliz ürünü bileşimi verimlerinin sıcaklıkla değişim trendi ani piroliz ürünü bileşim verimlerine benzer saptanmıştır. Şekil 8.24’de hızlı piroliz sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı verilmiştir.



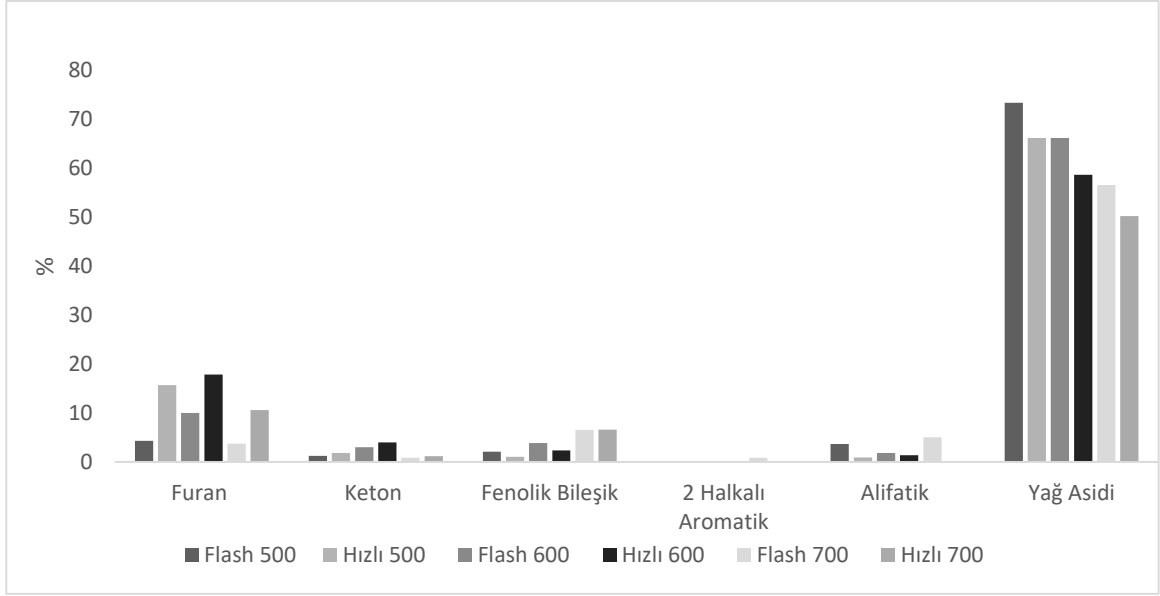
Şekil 8.24. Hızlı piroliz sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı

8.3.7 Ani piroliz ürünleri yüzdelerinin hızlı piroliz ürün yüzdeleri ile kıyaslanması

İki farklı piroliz yöntemiyle elde edilen ürün dağılım yüzdesinde ise belli farklılıklar gözlenmiştir. Örneğin sıvı ürünün yapısını büyük ölçüde oluşturan yağ asitleri hızlı pirolizde ani pirolize göre daha az saptanmıştır. Diğer taraftan furan ve keton bileşikleri hızlıda daha fazla saptanır iken fenolik ve alifatikler hızlıda azalmıştır. Tablo 8.18’ de piroliz yöntemlerine göre değişen ürün dağılım yüzdeleri sunulmuştur. Şekil 8.25’de ani ve hızlı piroliz yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin bileşen dağılımı verilmiştir.

Tablo 8.18. Ani ve hızlı piroliz yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin bileşen yüzdeleri

	Furan	Keton	Fenolik Bileşik	2 Halkalı Aromatik	Alifatik	Yağ Asidi
Ani 500°C	4,3	1,2	2,04	-	3,61	73,43
Hızlı 500 °C	15,7	1,81	1,04	-	0,91	66,2
Ani 600 °C	10	2,99	3,83	-	1,78	66,23
Hızlı 600 °C	17,82	3,97	2,3	-	1,36	58,69
Ani 700 °C	3,7	0,83	6,54	0,85	4,98	56,61
Hızlı 700 °C	10,59	1,12	6,60	-	-	50,28

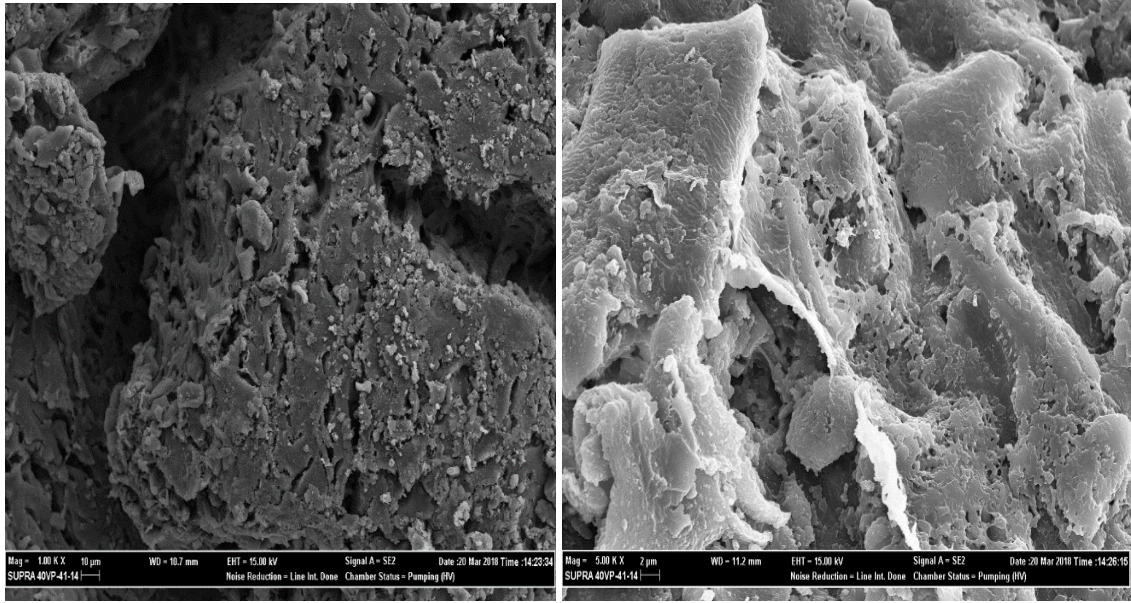


Şekil 8.25. Ani ve hızlı piroliz yöntemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin bileşen dağılımı

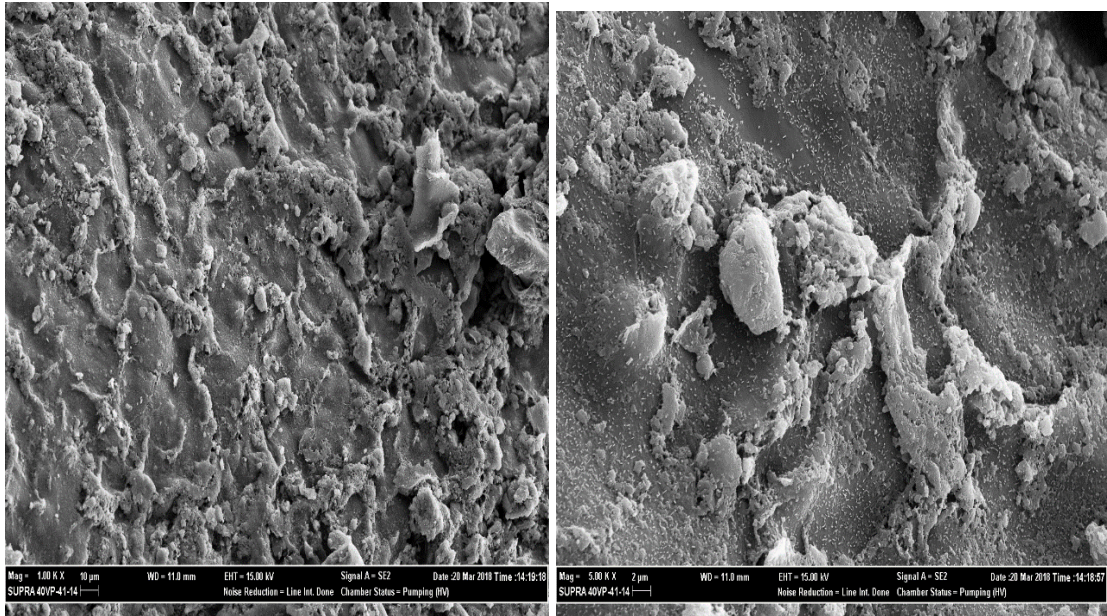
8.3.8. Piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri

Biyokütlenin 400 ve 700°C sıcaklıklarında, 3 ve 9 dk alıkonma zamanlarında gerçekleştirilen ani piroliz deneylerinden elde edilen char'ların ve 400-700 °C de gerçekleştirilen hızlı piroliz char'larının morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu görüntüler Şekil 8,26-8.31 arasında verilmiştir.

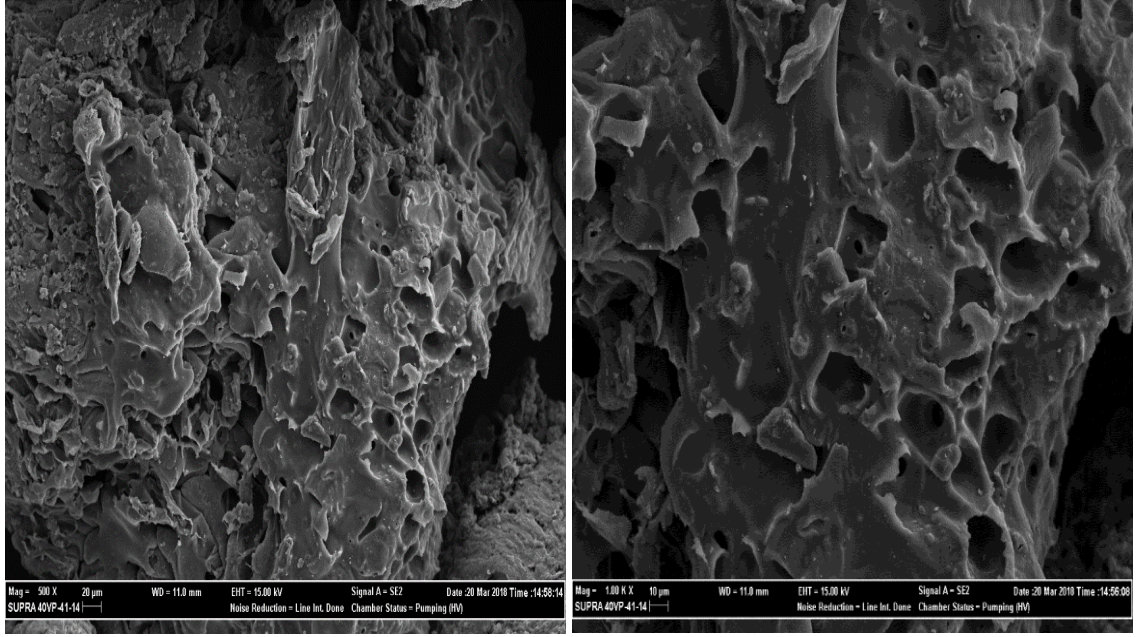
Charların yüzey morfolojileri karşılaştırıldığında gerek alıkonma süresinin gerekse sıcaklık artışının yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe gözenek oluşumunda belirgin bir şekilde artış sağlanmıştır. Aynı şekilde alıkonma süresinin artmasıyla gözenek oluşumu artmıştır. Piroliz yöntemleri karşılaştırıldığında ise hızlı piroliz charlarının daha büyük gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ani pirolizle üretilen charların yüzey alanlarının daha düşük değerlerde olması bu morfolojiyi desteklemektedir.



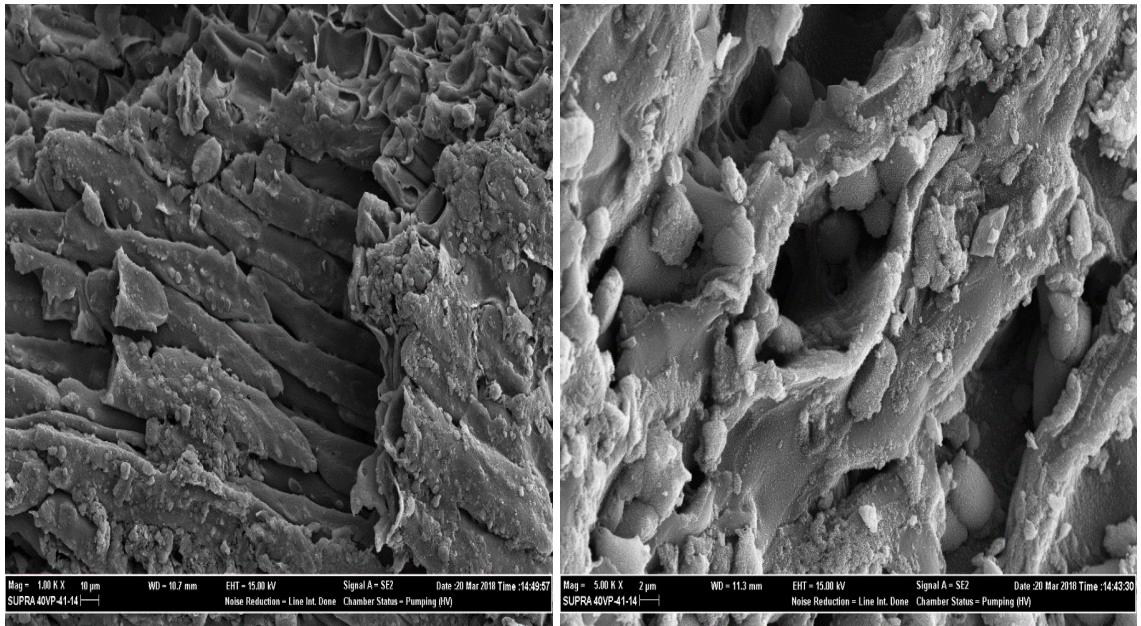
Şekil 8.26. *Biyokütlenin 400 °C sıcaklık ve 3 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



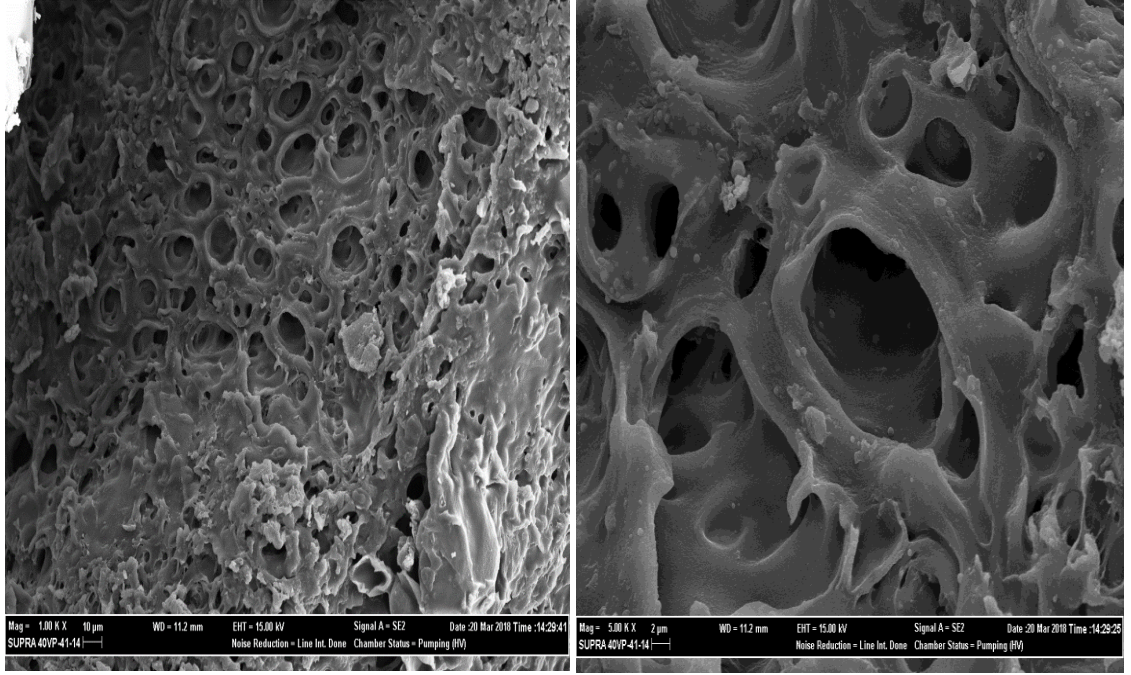
Şekil 8.27. *Biyokütlenin 400 °C sıcaklık ve 9 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



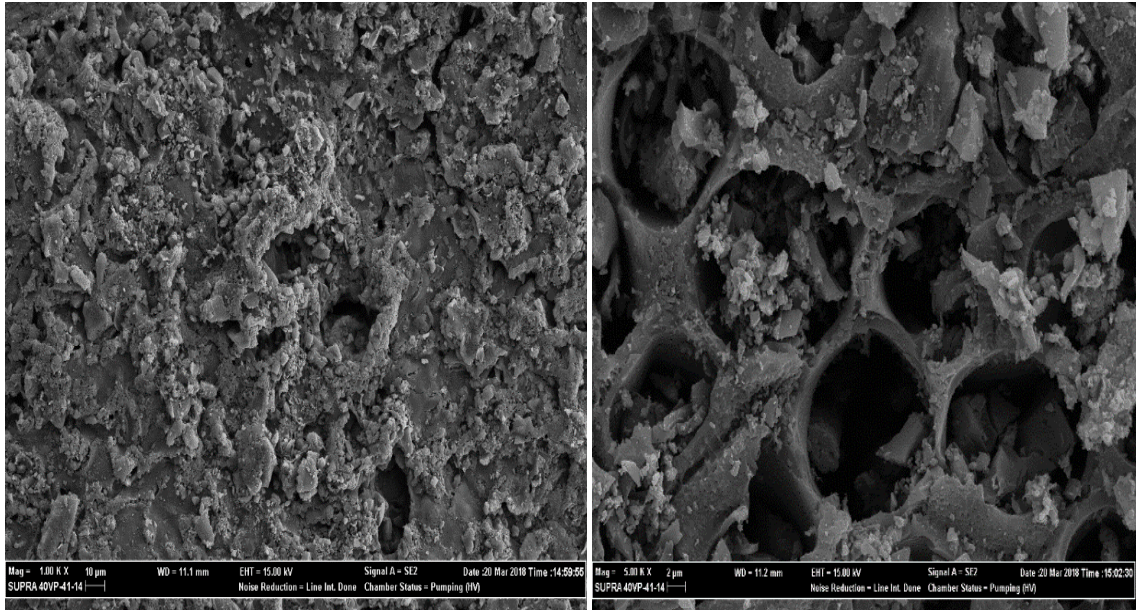
Şekil 8.28. *Biyokütlenin 700 °C sıcaklık ve 3 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 500 ve 1000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



Şekil 8.29. *Biyokütlenin 700 °C sıcaklık ve 9 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen ani pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



Şekil 8.30. *Biyokütlenin 400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



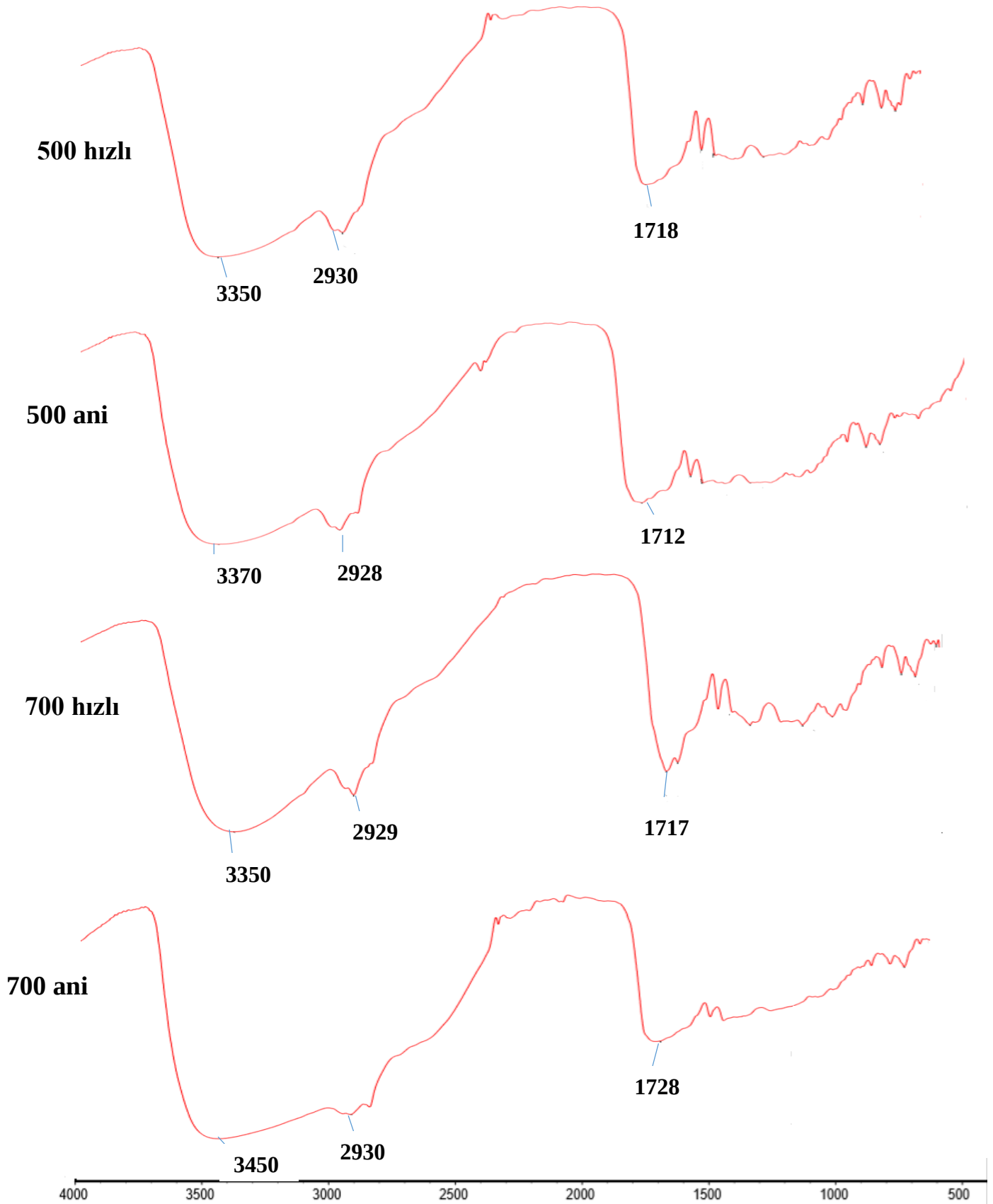
Şekil 8.31. *Biyokütlenin 700 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 1000 ve 5000 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*

8.3.9. Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin FT-IR spektrumları

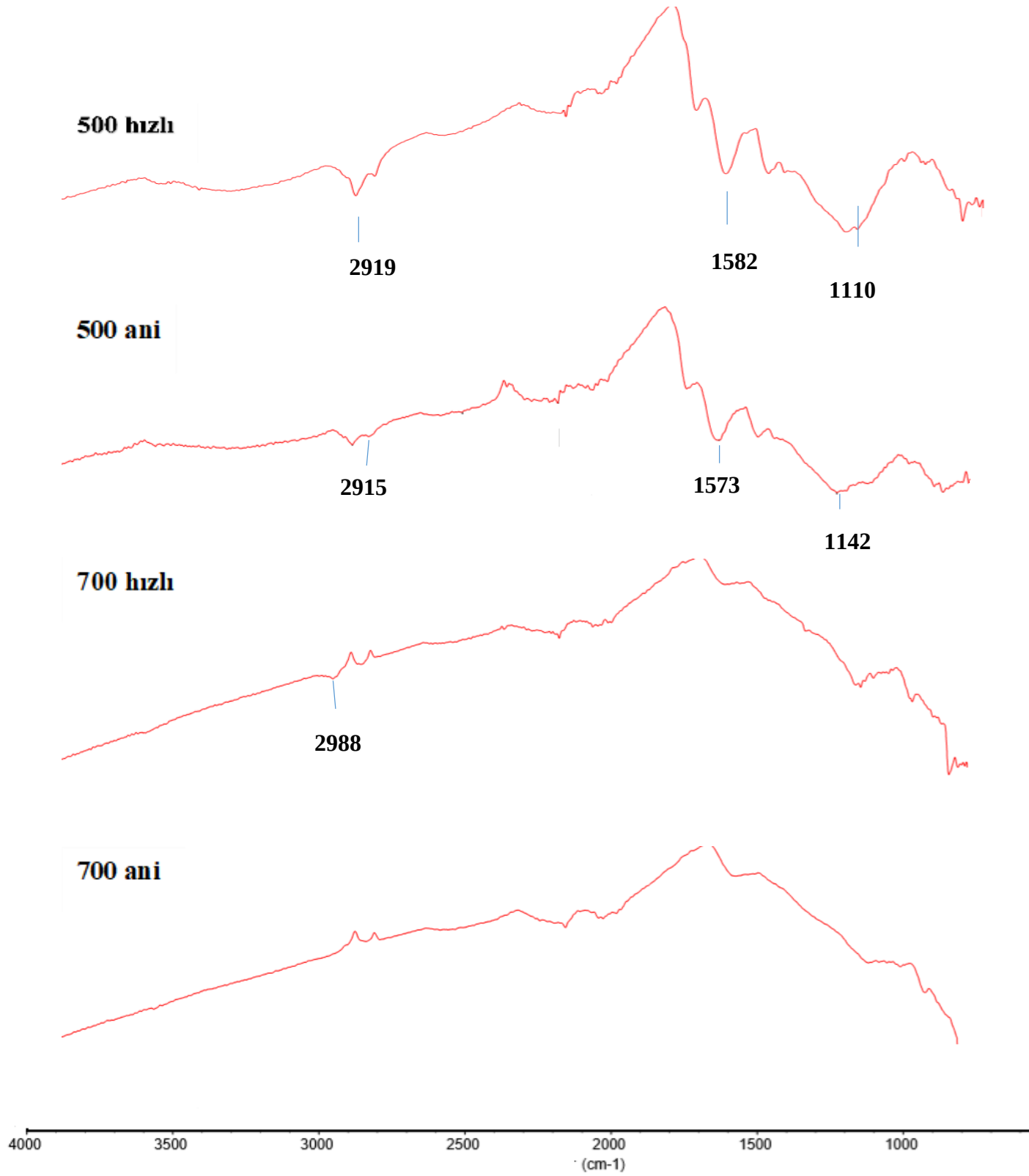
Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresinde ani ve hızlı pirolizi ile 500 ve 700 °C de elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu sonuçları Tablo 8.19 'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar, elde edilen sıvı ürünlerin, alifatik gruplar, oksijenli fonksiyonlar ve aromatik gruplar olmak üzere çeşitli organik grup familyalarına ait çeşitli fonksiyonel gruplardan oluştuğunu göstermiştir. Oksijenli fonksiyonlar ailesi, alkol yapıları, asit ve fenollerin neden olduğu (-OH) gerilme titreşimine karşılık gelen 3450-3350 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler farklı oksijen taşıyan grupların varlığı ile karakterize edilir. Karboksilik asit, keton ve ester gruplarının varlığına ait (C=O) grubunun gerilim bandı, yaklaşık 1716 cm^{-1} 'de belirlenmiştir. 1191 cm^{-1} 'deki pikler, yağ asitlerindeki (C-O) gerilme titreşimine karşılık gelmektedir. Alifatik grup ailesi, 2930 cm^{-1} 'deki pikler ile karakterize edilebilir. Bu absorpsiyon bantları, metilen gruplarının (CH_2) varlığını göstermektedir [83, 84]. Ani ve hızlı piroliz yöntemleri ile elde edilen sıvı ve katı ürünlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 8.32 ve 8.33'de verilmiştir.

Tablo 8.19. Ani ve hızlı piroliz sıvı ürünlerin FTIR sonuçları

Dalga sayısı(cm^{-1})	Fonksiyonel grup	Atomik yapı ve gruplar	Ani piroliz 500 °C	Hızlı piroliz 500 °C	Ani piroliz 700 °C	Hızlı Piroliz 700 °C
3600-3050	O-H gerilim bandı	Polimerik O-H	3370	3350	3450	3350
3050-2800	C-H gerilim bandı	Alkanlar, Alifatik	2928	2930	2930	2929
1750-1690	C=O gerilim bandı	Keton, aldehit, karboksilik asit	1712	1716	1728	1717
1525-1475	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	1515	1519	1517	1518
1475-1330	C-H bükülme bandı	Alkanlar	-	1377	1465	1394
1200-1000	Düzlem dışı C-O bükülme bandı	Alkol, ester, eter	1192	1191	-	1191 1076



Şekil 8.32. Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresinde ani ve hızlı pirolizi ile 500 ve 700 °C de elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu



Şekil 8.33. Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresinde ani ve hızlı pirolizi ile 500 ve 700 °C de elde edilen katı ürünün FTIR spektrumu

Hurma çekirdeklerinin 3 dakika alıkonma süresinde ani ve hızlı pirolizi ile 500 ve 700 °C de elde edilen katı ürünün FTIR spektrumlarını karşılaştırdığımızda hammaddede 3300 cm⁻¹ civarlarında görülen O-H pikinin charlarda yok olduğu görülmüştür. Hammadde ve 500 °C sıcaklıklarındaki ani ve hızlı piroliz katı ürün spektrumlarında 1600-1500 cm⁻¹ de gözlenen aromatik yapılara ait C=C gerilim bandı pikleri 700 °C de gerçekleşen pirolizlerde elde edilen charlarda yok olmuştur.

8.3.10. Elde edilen char'ların BET sonuçları

BET analizi ile ani ve hızlı piroliz ile elde edilen char'lardan en yüksek yüzey alanına sahip olanları belirlenmiş ayrıca makro-mezo ve mikro gözenek alanları ve mikro gözenek hacim sonuçları Tablo 8.20' de sunulmuştur. Ani ve hızlı piroliz ile elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip charların yüzey alanı sırasıyla 140,3 m²/g ve 274,6 m²/g 'dır. Ani pirolizde makro ve mikro gözenek alan dağılımı hemen hemen eşit iken, hızlı pirolizde makro gözenek alanı mikro gözenek alanının yaklaşık 6 katı olarak saptanmıştır.

Tablo 8.20. Char BET analiz sonuçları

Char	Yüzey alanı (m ² /g)	Makro/Mezo gözenek alanı (m ² /g)	Mikro gözenek alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (cc/g)
Ani piroliz (500°C,9dk)	140,3	68,9	71,4	0,0292
Hızlı piroliz (700°C)	274,6	234,2	40,4	0,0036

8.3.11. Adsorpsiyon sonuçları

8.3.11.1 Adsorpsiyon kapasitesi

Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ile hesaplanan değerler Tablo 8.21 ve Tablo 8.22 de sunulmuştur. Giderim yüzdeleri incelendiğinde; her iki boyar madde gideriminde de hızlı piroliz ile elde edilen char, ani piroliz ile elde edilen chara göre daha olumlu sonuç vermiştir.

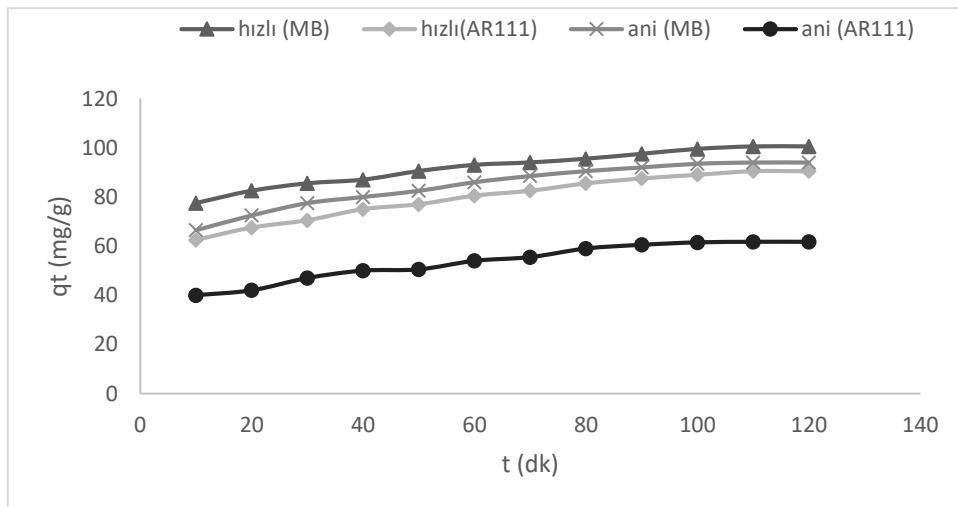
Tablo 8.21. En yüksek yüzey alanına sahip ani ve hızlı piroliz ürünü charların metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları

METİLEN MAVİSİ GİDERİMİ			
NUMUNE	BAŞLANGIÇ DERİŞİMİ(mg/L)	KALAN DERİŞİM(mg/L)	GİDERİM (%)
HIZLI 700 °C	300	99	67
ANİ 500 °C 9dk	300	112,2	62,6

Tablo 8.22. En yüksek yüzey alanına sahip ani ve hızlı piroliz ürünü charların asit kırmızısı 111 adsorpsiyon sonuçları

ASİT KIRMIZISI 111 GİDERİMİ			
NUMUNE	BAŞLANGIÇ DERİŞİMİ(mg/L)	KALAN DERİŞİM(mg/L)	GİDERİM (%)
HIZLI 700°C	300	119,1	60,3
ANİ 500°C 9dk	300	176,56	41,15

Adsorpsiyon kapasiteleri metilen mavisi gideriminde hızlı ve ani piroliz charlarında sırasıyla 100,5 mg/g, 93,9 mg/g olarak, asit kırmızısı 111 gideriminde ise hızlı ve ani piroliz için bu değerler sırasıyla 90,45 mg/g, 61 mg/g olarak saptanmıştır. Ani ve hızlı piroliz yöntemleriyle elde edilen charların metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı grafiği ise Şekil 8.34’de verilmiştir. Tüm adsorpsiyon deneylerinde adsorplanan boyar madde miktarı zamanla artış göstererek 2 saatin sonunda değeri maksimuma ulaşmış ve sabit kalmıştır



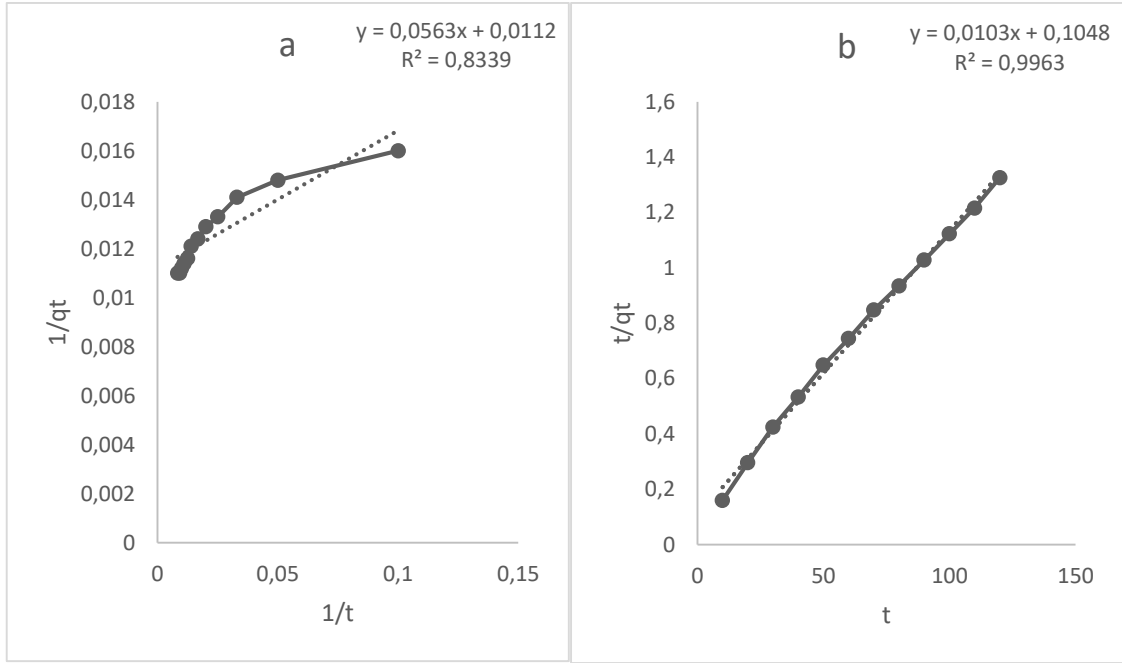
Şekil 8.34. Ani ve hızlı piroliz yöntemleriyle elde edilen charların metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 adsorpsiyon değerlerinin zamana karşı grafiği

8.3.11.2 Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

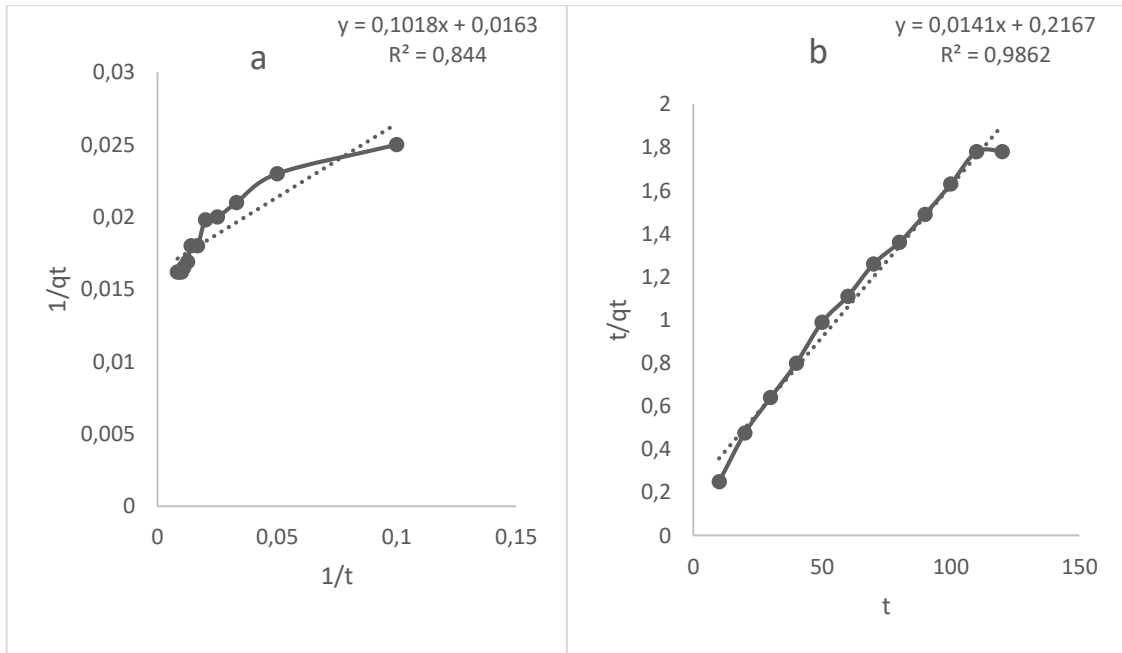
Sözde (yalancı) birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller için çizilen eğriler Şekil 8.35-8.38 arasında verilmiştir. R^2 değerleri incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmektedir. Model kullanılarak denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan metilen mavisi miktarı hızlı ve ani pirolizden elde edilen charlar için sırasıyla 105,2 mg/g ve 100 mg/g'dır. Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin metilen mavisi adsorpsiyonu için reaksiyon hız sabitleri hızlı ve ani piroliz charında sırasıyla 0,0014 g mg⁻¹dk⁻¹ ve 0,0012 g mg⁻¹dk⁻¹olarak hesaplanmıştır. Denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan asit kırmızısı miktarı ise; hızlı ve ani pirolizden elde edilen charlar için sırasıyla 97,09 mg/g ve 70,9 mg/g'dır. Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin asit kırmızısı adsorpsiyonu için reaksiyon hız sabitleri hızlı ve ani piroliz charında sırasıyla 0,001 g mg⁻¹dk⁻¹ ve 0,00092 g mg⁻¹dk⁻¹olarak hesaplanmıştır. Tablo 8.23' de sözde (yalancı) ikinci derece parametreleri verilmiştir.

Tablo 8.23. Sözde (yalancı) ikinci derece parametreleri

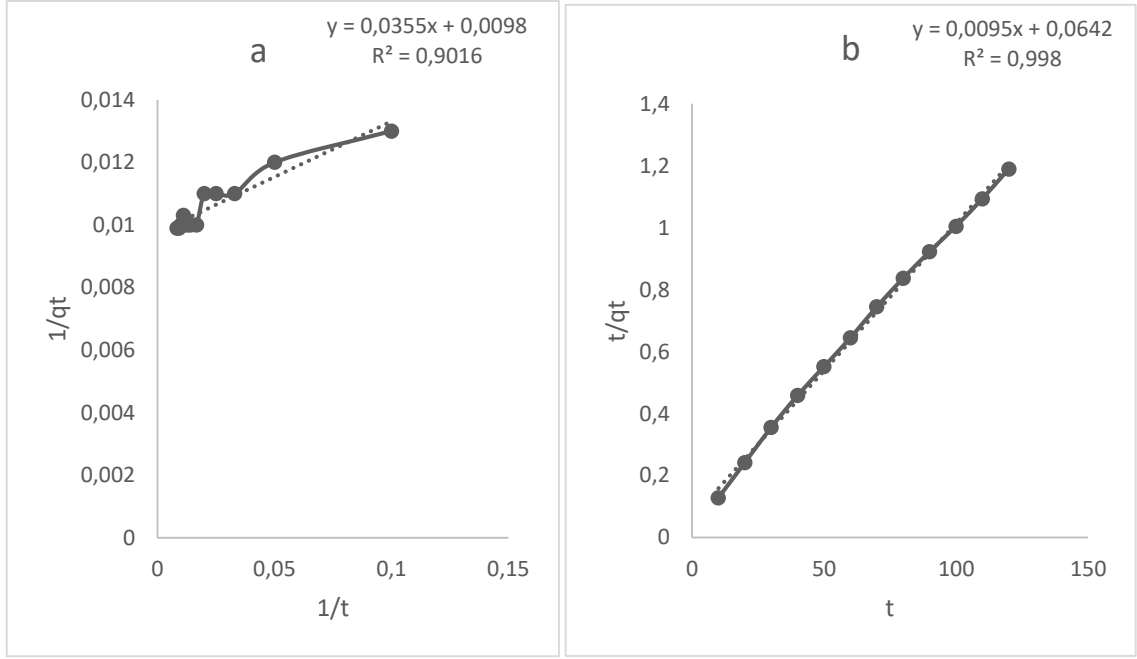
Piroliz yöntemi	Parametreler	Metilen mavisi	Asit kırmızısı 111
Ani piroliz	qe(hesaplanan) (mg/g)	100	70,9
	k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0,0012	0,00092
	qe(deneysel)(mg/g)	93,9	61
	R ²	0,9981	0,9862
Hızlı piroliz	qe(hesaplanan) (mg/g)	105,2	97,09
	k ₂ (g mg ⁻¹ dk ⁻¹)	0,0014	0,001
	qe(deneysel) (mg/g)	100,5	90,45
	R ²	0,998	0,9963



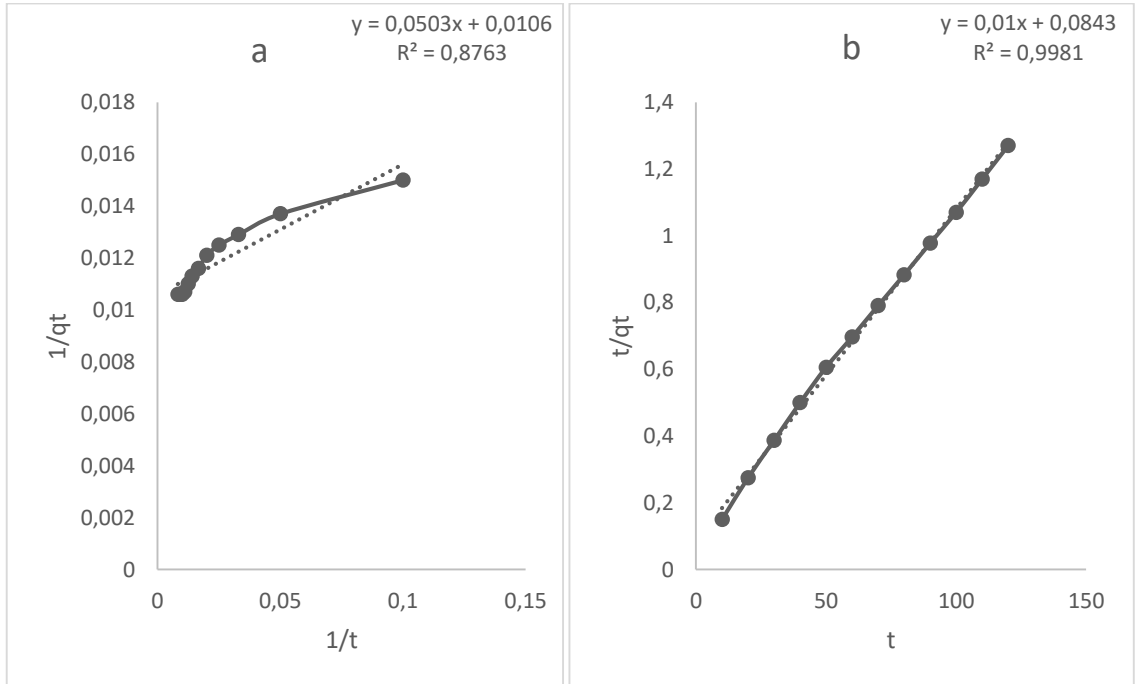
Şekil 8.35 Hurma çekirdeğinden hızlı piroliz ile elde edilen char'a asit kırmızısı adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi



Şekil 8.36. Hurma çekirdeğinden ani piroliz ile elde edilen char'a asit kırmızısı adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi



Şekil 8.37. Hurma çekirdeğinden hızlı piroliz ile elde edilen char'a metilen mavisi adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi



Şekil 8.38. Hurma çekirdeğinden ani piroliz ile elde edilen char'a metilen mavisi adsorpsiyonunun a)sözde (yalancı) birinci dereceden ve b)sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi

8.4.Genel Sonuçlar

Yüksek Lisans alışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Hurma ekirdeğinin nem, kül, uçucu madde gibi kısa analizleri yapılmış; % 8,4 nem, % 1,2 kül, % 76,6 uçucu madde içerdiği saptanmıştır.
- Hurma ekirdeğinin lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif içerikleri bileşenleri belirlenerek % 58,1'i selüloz, %10,6'i lignin, % 20,5'i hemiselüloz ve % 10,8'i ekstraktif maddeden oluştuğu saptanmıştır. Hurma ekirdeğinin lignin içeriği diğer biyokütle atıklarından daha düşük bulunmuştur.
- Hurma çekirdeğine elementel analiz uygulanmış, şeftali çekirdeği ve fıstık kabuğundan daha yüksek karbon ve hidrojen içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Hurma ekirdeğinin üst ısıl değeri, 16,79 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu ısıl değer yaklaşık linyitin üst ısıl değerine (16 MJ/kg) eşittir. Yüksek ısıl değerinden dolayı hurma çekirdeğinin iyi bir biyoenerji kaynağı olabileceği düşünölmüştür.
- Piroliz alışmaları değerlendirildiğinde en yüksek sıvı ürün verimi ani pirolizle elde edilmiş, alıkonma süresi arttıkça artış göstererek maksimum değere (% 40,4) 500 °C piroliz sıcaklığında ve 7 dakikalık alıkonma süresinde ulaşılmış daha sonra alıkonma süresinin yeterince artmasıyla ikincil reaksiyonların oluşumu gerçekleştiğinden verimde azalış göstermiştir.
- Ani piroliz ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek katı ürün verimi (% 31), 3 dakikalık alıkonma süresi ve 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiş ve artan alıkonma süresiyle birlikte verim giderek azalmıştır.
- Hızlı piroliz deneylerinde her bir ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi ani piroliz deneyleriyle benzerlik göstermiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 38,3 katı ürün verimi ise % 31,3 bulunmuştur.
- Katı ürünün elementel analiz sonuçlarına göre sıcaklık yükseldikçe oksijen ve hidrojen yüzdelerinin düştüğü, ısıl değerinin yükseldiği saptanmıştır. En yüksek ısıl değere 700 °C'de uygulanan ani piroliz yöntemiyle 28,28 MJ/kg ile ulaşıldığı saptanmıştır. Sıvı ürünün elementel analiz sonuçlarını incelediğimizde ise sıcaklık artışıyla birlikte karbon ve hidrojen yüzdesi artmış, oksijen yüzdesi azalmıştır. En yüksek ısıl değerine 3 dk alıkonma zamanı ve 700 °C'de uygulanan ani piroliz yöntemiyle 32,34 MJ/kg ile ulaşıldığı saptanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin ısıl

değerleri arasında kayda değer bir fark görülmezken bu değerlerin hammaddenin ısıtılma değerinin yaklaşık iki katı olduğu saptanmıştır.

- Alıkonma zamanının etkisini incelediğimizde; ani piroliz katı ürününde alıkonma zamanı arttıkça karbon yüzdesi artmış, hidrojen ve oksijen yüzdesi azalmıştır. Sıvı üründe ise alıkonma zamanındaki artış karbon yüzdesinde azalmaya neden olup oksijen yüzdesini arttırmıştır. Hidrojen miktarında ise alıkonma zamanının sıvı üründe anlamlı bir etkisi olmamıştır.
- Elde edilen piroliz ürünlerinin yapıları ayrıntılı bir şekilde aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bunun için öncelikle sıvı ürünlerin GC/MS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, sıvı ürün içeriğini oluşturan bileşikler belirlenebilmiştir. Sonuçlara göre 3 dk alıkonma zamanı ile gerçekleştirilen ani piroliz sıvı ürününde furan, keton, aldehit, fenolikler, alifatikler ve yağ asitleri bileşiklerinden oluştuğu saptanmıştır. 500 °C’de furanlar % 4,3; ketonlar %1,2; fenol bileşikleri % 2,04; alifatikler % 3,61 ve yağ asitleri % 73,43 olarak saptanmıştır. 600°C de furanlar % 10; ketonlar % 2,99; fenol bileşikleri % 3,83; alifatikler % 1,78 ve yağ asitleri % 66,23 olarak saptanmıştır. 700°C de furanlar % 3,7; ketonlar % 0,83; fenol bileşikleri % 6,54, alifatikler % 4,98 ve yağ asitleri % 56,61 olarak saptanmıştır. Hızlı piroliz ürünü bileşimi verimlerinin sıcaklıkla değişim trendi ani piroliz ürünü bileşim verimlerine benzer saptanmıştır.
- Sıcaklığın piroliz sıvı ürün bileşimine olan etkisi incelendiğinde, fenolik bileşiklerin sıcaklıkla arttığı, 700 °C ‘de en yüksek değerine ulaştığı saptanmıştır. Yağ asitlerinin ise sıcaklık artışıyla azaldığı görülmüştür.
- Hurma çekirdeğinin ve elde edilen katı ve sıvı ürünlerin FTIR analizleri yapılmış, bu sonuçlara göre; sıvı ürünün alifatik gruplar, oksijenli fonksiyonlar ve aromatik gruplar olmak üzere çeşitli organik grup familyalarına ait çeşitli fonksiyonel gruplardan oluştuğunu göstermiştir. Hurma çekirdeği ve charların FTIR spektrumlarını incelediğimizde ise hammaddede 3300 cm⁻¹ civarlarında görülen O-H pikinin charlarda yok olduğu görülmüştür. Hammadde ve 500 °C sıcaklıklarındaki ani ve hızlı piroliz katı ürün spektrumlarında 1600-1500 cm⁻¹ de gözlenen aromatik yapılara ait C=C gerilim bandı pikleri 700 °C de gerçekleşen pirolizlerde elde edilen charlarda yok olduğu saptanmıştır.
- Katı ürünlerin BET analizi ile yüzey alanları ölçülmüş, SEM ile yüzey morfolojileri karşılaştırılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklık

yükseldikçe gözenek oluşumunda belirgin bir şekilde artış olduğu görülmüştür. Aynı şekilde alıkonma süresinin artmasıyla gözenek oluşumu artmıştır. Piroliz yöntemleri karşılaştırıldığında ise hızlı piroliz charlarının daha büyük gözenek yapısına sahip olduğu görülmektedir. Ani pirolizle üretilen charların yüzey alanlarının daha düşük değerlerde olması bu morfolojiyi desteklemektedir.

- En yüksek yüzey alanına sahip ani ve hızlı piroliz katı ürünlerin adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi amacıyla, char miktarı (0,1 g) ve çözelti derişimleri (300 ppm metilen mavisi ve asit kırmızısı) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 2 saate çıkarıldığında tüm adsorpsiyonların dengeye ulaştığı görülmüştür.
- Adsorpsiyon kapasiteleri metilen mavisi gideriminde hızlı ve ani piroliz charlarında sırasıyla 100,5 mg/g, 93,9 mg/g olarak, asit kırmızısı 111 gideriminde ise hızlı ve ani piroliz için bu değerler sırasıyla 90,45 mg/g, 61 mg/g olarak saptanmıştır.
- Sözde (yalancı) birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin R^2 değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon kinetikleri sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ($R^2=0,998$) görülmüştür. Model kullanılarak denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarları metilen mavisi gideriminde hızlı ve ani piroliz charları için sırasıyla 105,2 mg/g, 100 mg/g ve sözde (yalancı) ikinci merteye kinetik modelin reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla $1,4 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$, $1,2 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Asit kırmızısı 111 gideriminde ise gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarları hızlı ve ani piroliz charları için sırasıyla 97,09 mg/g, 70,9 mg/g ve sözde (yalancı) ikinci merteye kinetik modelin reaksiyon hız sabitleri ise sırasıyla $1 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$, $9,2 \times 10^{-4} \text{ g mg}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Yapılan bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kullanılan biyokütle adayı hurma çekirdeğinin ani pirolizi ile elde edilen bio-oilde bulunan, yüksek miktardaki yağ asitleri, fenolik bileşikler ve aromatik hidrokarbonlar nedeniyle, üretilen bio-oilin, kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği saptanmıştır. Bunun yanında, ani piroliz sıvı ve katı ürünlerinin, ısı değerleri sayesinde, yakıt olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca uygun koşullarda

alışıldığında hurma çekirdeğinden elde edilen katı ürünlerin atık sulardan metilen mavisi ve asit kırmızısı 111 gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E., Pütün, E. (2005). Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions. *Fuel Processing Technology*, 87, 25 – 32.
- [2] Apaydin, E., Pütün, E., Pütün, A.E. (2007) . Slow pyrolysis of pistachio Shell. *Fuel*, 86 1892–1899.
- [3] Demirbaş, A.,” Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (in press)
- [4] Çengel, Y.A. ve Boles, M.A.,’Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik’, *Literatür Yayıncılık*, Türkiye.
- [5] Atılğan, İ., (2000). Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt No 15, No 1, 31-47, Ankara,
- [6] Kural, O. (1991). Kömür, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul
- [7] <http://www.kimyamuhendisi.com> (Erişim tarihi: 09.12.2017)
- [8] Onay, Ö. (2004). Kolza Yağlı Tohumunun Yavaş, Hızlı ve Hidrojen Pirolyzi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir, Eylül,
- [9] Acaroğlu, M. (1998). Türkiye'de Biyokütle Enerjisinin Mevcut Durumu, Araştırma ve Geliştirme Çalışmaları, Politikaları ve Alınması Gereken Önlemler, Özel Rapor, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul,
- [10] Probstein, R. F., Hicks, R.E. (1980). Synthetic Fuels. *Mc-Greg-Hill Book Company*, p.390,407, New York,
- [11] Yavuz, B., Köle, D.E, Yıkar, E.(2004). Katalizörlü Ortamda Biyokütleden Sentetik Yakıt Üretimi, Bitirme Tezi, Müh.-Mim.-Fak., Kimya Müh. Bölümü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- [12] Akgül, M.(2003). Biyokütlenin Yakıt Potansiyeli Olarak Değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, TMMOB, 281-283, Kayseri,
- [13] <http://www.ucl.ac.uk/chemeng/people/academicresearchers/ramirez> (Erişim tarihi: 05.12.2017)

- [14] Adıgüzel, A., (2013). Lignoselülozik materyallerden biyoetanol üretimi için kullanılan ön-muamele ve hidroliz yöntemleri, Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Mersin,.
- [15] Harun, R., Jason, W.S.Y., Cherrington, T., Danquah, M.K., (2010). Microalgal Biomass AS A Cellulosic Fermentation Feedstock for Bioethanol Production, *Renew. Sust. Energ. Rev.*
- [16] <https://www.bilgitimi.com/wp-content/uploads/2017/02/kemosentez-fotosentez-karsilastirmasi.jpg>
(Erişim tarihi: 27.06.2018)
- [17] Kilzer, F.J, Broido, A.,(1965). Speculations on The Nature of Cellulose Pyrolysis, *Pyrodynamics*, 2, 151-163,
- [18] Fan, L.T., Gharpuray, M.M., Lee, Y.-H., (1987). Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs, *Springer*, Volume 110(11), pp 211-230,.
- [19] Shafizadeh, F., Lai, Y.Z. (1975). Thermal Degradation of 2-Deoxy-Darabino-Hexonic Acid and 3- Deoxy-D-Ribo-Hexono-1,4-Lactone, *Carbohydr., Res.*, 42, pp 39-53.
- [20] Rabelo S.C., Filho R.M., Costa A.C., (2009). Lime Pretreatment of Sugarcane Bagasse for Bioethanol Production, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, Volume 153, pp 139–150,.
- [21] Mielenz J.R., “Biofuels: Methods And Protocols”, Springer New York Dordrecht Heidelberg London, ISBN: 978-1-60761-214-8
- [23] Süleymani A. (2012). Hurma Suyu Konsantresi Üretimi ve Bileşim Unsurları, Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği AnaBilim Dalı, Ankara Üniversitesi, Ankara,
- [24] Demirbaş, A.(2000). Biomass Resource Facilities And Biomass Conversion Processing For Fuels And Chemicals, *Energy Conversion & Management* 42, pp 1357-1378.

- [25] Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A. E., (2004). Fast Pyrolysis Of Sesame Stalk: Yields And Structural Analyses Of Bio-oil, *Journal Of Analytical And Applied Pyrolyses* 71, 779-790,
- [26] Iwasaki, W. (2003). A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, pp 939-944,
- [27] <http://www.pyne.co.uk> (Erişim tarihi: 27.03.2018)
- [28] <https://www.ctgreenbank.com/about-us/studies-and-reports/> (Erişim tarihi: 02.12.2017)
- [29] Raquel Escrivani Guedes, Aderval S. Luna, Alexandre Rodrigues Torres;(2018). Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review’ ,*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 129, Pages 134-149
- [30] Wyman, C. E (1994). Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Technology, Economics, and Opportunities. *Bioresource Technol*, 50, 3-16,
- [31] H.F. Gercel, (2006). Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse. *Bioresour. Technol.* 85 (2),113–117
- [32] Haag, W.D., Rodewald, P.G, ve Weisz, P.B., (1980). Catalytic production pf aromatics and olefins from plant materials, *Symp. on Alternative Feedstocks for petrochemicals*, ACS- Div.Petroleum Chem.,S.Francisco, 650-656
- [33] Bridgwater, A.V., (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass ”,*Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102,.
- [34] Ö. Bilgin, (2009). Gördes Zeolitlerinin Hammaddesel Özelliklerinin İncelenmesi ve Değişik Sektörlerde Kullanılabilirliğinin Araştırılması’, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir 174
- [35] Dr.Samy Sadaka, P.E., (2009). Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Enviroment Technologies’, Iowa State Universty, Newada,
- [36]A. V. Bridgwater,(2012). Reviw of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass and Bioenergy*, Volume 38, Pages 68-94

- [37] Osman ALTUNBAŞ (2015). Pelemir Bitkisinin Pirolyzi ‘Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Selçuk Üniversitesi,
- [38] Bridgwater, A.V, Peacocke, G.V.C. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass., *Sustainable Energy Reviews* , 4(1), 1-73 ,
- [39] N. Abdullah, H. Gerhauser (2008). Bio-oil derived from empty fruit bunches, *Fuel*, Volume 87, Issue 12, Pages 2606-2613
- [40] Ertaş, M., Alma, M.H., Fidan, M.S., (2008). Defne artıklarından piroliz metodu ile sentetik sıvı yakıt üretimi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES, İstanbul.
- [41] Bridgwater, A.V., Bridge, S.A., (1991). A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization’, *Elsevier Appl. Sci.*, 11-31,
- [42] Fanchiang, W., Lin, Y., ‘Catalytic fast pyrolysis of furfural over H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 catalysts’, *Applied Catalysis A: General*, 419-420(2012), 102-110.
- [43] Haag, W.D., Rodewald, P.G., Weisz, P.B. (1980), ‘Catalytic production of aromatics and olefins from plant materials’, Symp. On Alternative Feedstocks for petrochemicals, ACS-Div. Petroleum Chem., S. Francisco.
- [44] Shuangning Xiu, (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 16, Issue 7, Pages 4406-4414
- [45] Tao Kan, (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 57, Pages 1126-1140
- [46] Vaibhav Dhyani, (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass’, *Renewable Energy*.
- [47] Xiaofei Tan et al, (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*, Volume 125, Pages 70-85
- [48] Subramanian Natarajan et al., (2018). Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *Journal of Environmental Sciences*, Volume 65, Pages 201-222

- [49] Toptas, Asli; Demierege, Salih; Ayan, Ebru Mavioglu; et al.(2014). Spent Mushroom Compost as Biosorbent for Dye Biosorption, *CLEAN-SOIL AIR WATER*, Volume: 42 Issue: 12 Pages: 1721-1728
- [50] Caglar, Ezgi; Donar, Yusuf Osman; Sinag, Ali,(2018). Adsorption of anionic and cationic dyes on biochars, produced by hydrothermal carbonization of waste biomass: effect of surface functionalization and ionic strength, *TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY* Volume: 42 Issue: 1 Pages: 86
- [51] Vanitha Katheresan, Jibrail Kansedo, Sie Yon Lau,(2018). Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, In press, accepted manuscript, 26 June 2018
- [52] Abida Kausar, Munawar Iqbal, Anum Javed, Kiran Aftab, Shazia Nouren (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A Review , *Journal of Molecular Liquids*, Volume 256, Pages 395-407
- [53] Mandu I. Inyang, Bin Gao, Ying Yao, Yingwen Xue, Andrew Zimmerman, Ahmed Mosa, Pratap Pullammanappallil, Yong Sik Ok & Xinde Cao, (2016). A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Volume 46, Issue 4, Pages 406-433, 2016
- [54] Tang ZX, Shi LE, Aleid SM, J Sci Food Agric.(2013). Date fruit: chemical composition, nutritional and medicinal values, products; 93(10):2351-61
- [55] Vayalil PK, Crit Rev Food Sci Nutr.(2012). Date fruits (*Phoenix dactylifera* Linn): an emerging medicinal food. 2012;52
- [56] 249-71 3.Al-Farsi MA, Lee CY, Crit Rev Food Sci Nutr.(2008). Nutritional and functional properties of dates: a review” Nov;48(10):877-87
- [57] Al-Shahib W, Marshall RJ, Int J Food Sci Nutr. (2003). The fruit of the date palm: its possible use as the best food for the future. 54(4):247-59
- [58] S. Yorgun, S. Şensöz, Ö.M. Koçkar ,(2001). Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 60, Issue 1, Pages 1-12

- [59] K. Smets,(2011). Flash pyrolysis of rapeseed cake: Influence of temperature on the yield and the characteristics of the pyrolysis liquid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 90, Issue 2, Pages 118-125
- [60] R. Xu, (2009). Flash pyrolysis of grape residues into biofuel in a bubbling fluid bed',*Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 86, Issue 1, Pages 58-65
- [61] P. Madhu,(2015). Production and Upgradation of Cotton Shell Pyrolytic Oil for Biofuel from Flash Pyrolysis by Fluidized Bed Reactor, *The National Academy of Sciences*, India.
- [62] P. Madhu, I. Neethi Manickam & H. Kanagasabapathy, (2016). Flash pyrolysis of palmyra palm (*Borassus flabellifer*) using an electrically heated fluidized bed reactor. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38;15, Pages 2161-2169
- [63] Jon Alvarez,(2015). Sewage sludge valorization by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, Volume 273, Pages 173-183
- [64] Brook Urban,(2017). Flash Pyrolysis of Oleaginous Biomass in a Fluidized-Bed Reactor, Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Toledo, Toledo, Ohio 43606, United States,
- [65] https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue
(Erişim tarihi: 20.05.2018)
- [66] Y. Chen, X. H. Chen, Y. W. Liu, Z. N. Yang, Z. Zhang,(2018). Evaluation of physical and chemical adsorption using electrochemical noise technique for methylene blue on mild steel', *The Journal of Chemical Thermodynamics*, In press, accepted manuscript, 5 July 2018
- [67] Berraksu N., Ayan E, Yanik J.,(2012). Use of Forestry Wastes for Biosorption of Dyes and Cr(VI)', Hindawi Publishing Corporation, *Journal of Chemistry*, Volume 2013,10 pages.
- [68] Abdelrahman B. Fadhil, (2017). Date (*Phoenix dactylifera* L.) palm stones as a potential new feedstock for liquid bio-fuels production', *Fuel*, Volume 210,Pages 165-176

- [69] Uysal T, Duman G, Onal Y, Yasa I, Yanik J. (2014). Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. *J Anal Appl Pyrol*, 108:47–55.
- [70] M. C Blanco López, C. G Blanco, A Martínez-Alonso, J. M. D Tascón, (2002). Composition of gases released during olive stones pyrolysis , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , Volume 65, Issue 2, Pages 313-322
- [71] Gozde Duman, Cagdas Okutucu, Suat Ucar, Ralph Stahl, Jale Yanik,(2011). The slow and fast pyrolysis of cherry seed ', *Bioresource Technology*, Volume 102, Issue 2, Pages 1869-1878
- [72] Acıkalın K, Karaca F, Bolat E.(2012). Pyrolysis of pistachio shell: effects of pyrolysis conditions and analysis of products. *Fuel*, 95:169–77.
- [73] Demiral I, Kul SC. (2014). Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: characterization of bio-oil and char. *J Anal Appl Pyrol*,;107:17–24.]
- [74] Casoni AI, Bidegain M, Cubitto MA, Curvetto N, Volpe MA.(2015). Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils. *Bioresour Technol*, 177:406–9.
- [75] M. Keiluweit, P.S. Nico, M.G. Johnson, M.Kleber, (2010), Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar),*Environ. Sci. Technol.* 44 pp. 1247-1253
- [76] Bin Zhao, David O' Connor, Junli Zhang et al. (2018). Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar, *Journal of Cleaner Production*, Volume 174, Pages 977-987
- [77] Ateş F.,Pütün A.E., and Pütün E, (2005). Fixed bed pyrolysis of Euphorbia rigida with different catalyst, *Energy Conversion and Management*, 46, 421-432
- [78] Michael S. A. Bradley,(2016). Biomass fuel transport and handling', Book chapter, *Fuel Flexible Energy Generation*, Pages 99-120.
- [79] Kaushlendra Singh, John Zondlo,(2017). Characterization of fuelproperties for coal and torrefied biomass mixtures, *Journal of the Energy Institute*, Volume 90, Issue 4, Pages 505-512.

- [80] Chao Liu, Jun Hu, Huiyan Zhang, Rui Xiao (2016). Thermal conversion of lignin to phenols: Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors', *Fuel*, Volume 182, Pages 864-870
- [81] <http://www.pl-desskimya.com.tr/urundetay.asp?UrunID=173&GrupID=0>
(Erişim tarihi: 20.05.2018)
- [82] <http://www.askimya.com/urunler/stearik-asit-81.html>
(Erişim tarihi: 20.05.2018)
- [83] Mehdi Omidghane, Ehsan Jenab, Michael Chae, and David C. Bressler (2017). Production of Renewable Hydrocarbons by Thermal Cracking of Oleic Acid in the Presence of Water. *Energy Fuels*, 31 (9), pp 9446–9454
- [84] E. Oró, et al. (2012). Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications' ,*Appl. Energy*, 99 pp. 513-533
- [85] Rami M. Saeed, et al.(2017). Preparation and thermal performance of methyl palmitate and lauric acid eutectic mixture as phase change material (PCM), *Journal of Energy Storage*, Volume 13, Pages 418-424
- [86] Fischer, Ari, Du, Shoucheng, Valla, Julia, Bollas, George M. (2015). The effect of temperature, heating rate, and ZSM-5 catalyst on the product selectivity of the fast pyrolysis of spent coffee grounds, Volume: 5, Issue: 37,Page; 29252-29261
- [87] Mehdi Omidghane, Ehsan Jenab, Michael Chae, and David C. Bressler,(2017). Production of Renewable Hydrocarbons by Thermal Cracking of Oleic Acid in the Presence of Water', *Energy Fuels*, 31 (9), pp 9446–9454