CaO'NUN MİDYE KABUKLARINDAN ELDE EDİLEREK ATIK MANTAR KOMPOSTUNUN PİROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Fatma Cansu AYTEKİN

Eskişehir 2019

CaO'NUN MİDYE KABUKLARINDAN ELDE EDİLEREK ATIK MANTAR KOMPOSTUNUN PİROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Fatma Cansu AYTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ağustos 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Fatma Cansu AYTEKİN'in "**CaO'NUN MİDYE KABUKLARINDAN ELDE EDİLEREK ATIK MANTAR KOMPOSTUNUN PİROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**" başlıklı tezi, .../..../20.. 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		**Ünvanı Adı Soyadı**	**İmza**
Üye (Tez Danışmanı)	:	Prof. Dr. Funda ATEŞ	…….....
Üye	:	Doç. Dr. Hande ÇELEBİ	…….....
Üye	:	Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU	…….....

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

CaO'NUN MİDYE KABUKLARINDAN ELDE EDİLEREK ATIK MANTAR KOMPOSTUNUN PİROLİZİNDE KATALİZÖR OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Fatma Cansu AYTEKİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ağustos 2019
Danışman: Prof. Dr. Funda ATEŞ

Bu çalışmada, mantar kompostu atığı biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Mantar kompostu atığının 400, 500, 600, 700^{o}C sıcaklık ve 300 ve 500^{o}C/dk ısıtma hızı ile hızlı piroliz deneyleri azot ortamında sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 500^{o}C sıcaklık ve 500^{o}C/dk ısıtma hızında % 34,3 olarak elde edilmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında katalizörün ürün verimi ve bileşenlerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla katalizör olarak Mussel Shell (deniz midyesi), *Argopecten Gıbbus Curved* (tarak midyesi) ve ticari CaO kullanılmıştır. Katalizör kullanımında sıvı ürün verimi azalmış, gaz ürün verimi ise artmıştır. Elde edilen sıvı ürünler karakterize edildiğinde ise midye kabuklarının ticari CaO'ya benzer ürün dağılımı yarattığı saptanmıştır. Oksijenli bileşikler ve yağ asitleri midye kabukları ve CaO kullanımı ile azalırken fenol ve metol fenoler artmıştır. Bu amaçla hem doğal ve atık bir malzeme olan midye kabuklarının hem de atık mantar kompostunun uygun alanlarda değerlendirilmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Mantar kompostu, Midye kabuğu, CaO, Katalizör, Piroliz, Sentetik Sıvı ürün

ABSTRACT

OBTAINING CaO FORM OBSTATRIC SHELL AND ITS EVALUATION IN PYROLYSIS OF SPENT MUSHROOM COMPOST AS CATALYST

Fatma Cansu AYTEKİN

Department of Chemical Engineering
Anadolu University, Graduate School of Science, August 2019
Supervisor: Prof. Dr. Funda ATEŞ

In this study, spent mushroom compost is used as a biomass sources. Fast pyrolysis experiments were carried out fixed bed reactor at a pyrolysis temperatures of 400, 500, 600, 700^{o}C; with a heating rates of 300 and 500^{o}C/min in nitrogen atmosphere. Max oil yield was obtained as % 34,3 at a pyrolysis temperature of 500^{o}C and heating rate of 500^{o}C/min. The influence of catalyst on the product yields and composition was investigated at the second stage of experiments. For this purpose, Mussel Shell, *Argopecten Gıbbus Curved* and commercial CaO were used as catalyst. Oil product was decreased and gas yield was increased by using catalyst. The oil products obtained by Mussel Shell was similar with that obtained by commercial CaO. Oxygenated compounds and fatty acids were decreased, while phenol and methyl phenols were increased by using catalyst. For this purpose, both Mussel Shell which is the natural and waste material, and spent mushroom compost were evaluated in suitable areas.

Keywords: Mushroom composte, Mussel Shell, CaO, Catalyst, Pyrolysis, Synthetic Liquid products

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince ilgi ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, hep daha fazlasını öğretmeye çalışan, güler yüzlülüğü ve desteği ile her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Funda ATEŞ'e,

Tez süresince hem bilgi birikimi hem de moral motivasyon anlamında yardımını gördüğüm en büyük destekçim ve çok kıymetli arkadaşım Habibe BÜYÜKTUNÇER'e, tezimin yazım aşamasında desteğini esirgemeyen Semih BÜYÜKTUNÇER'e,

Maddi ve manevi destekleriyle bugünlere gelmemi sağlayan aileme,

Sabır ve moral desteği ile sürekli yanımda olan sevgili eşim Fatih LİKOĞLU'na teşekkürü borç bilirim.

08/08/2019

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 programı"yla 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.

Fatma Cansu AYTEKİN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI i

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ii

ÖZET iii

ABSTRACT iv

TEŞEKKÜR v

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ vi

İÇİNDEKİLER vii

ŞEKİLLER DİZİNİ x

ÇİZELGELER DİZİNİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvi

1. GİRİŞ 1

2. ENERJİ 3

2.1. Yenilenemez (Birincil) Enerji Kaynakları 3

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları 4

2.2.1. Güneş enerjisi 6

2.2.2. Rüzgar enerjisi 7

2.2.3. Jeotermal enerjisi 8

2.2.4. Hidrolik enerji 9

2.2.5. Biyokütle enerjisi 9

2.2.6. Hidrojen enerjisi 10

3. Biyokütle 12

3.1. Biyokütle Kaynakları 12

3.2. Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü 13

3.2.1. Doğrudan yakma 13

3.2.2. Gazlaştırma 14

3.2.3. Sıvılaştırma/Hidrojenerasyon 14

3.2.4. Piroliz 15

4. Piroliz 16
4.1. Piroliz Yöntemleri 16
4.1.1. Karbonizasyon 17
4.1.2. Geleneksel piroliz 17
4.1.3. Katalitik piroliz 17
4.1.4. Flaş piroliz 21
4.1.5. Hızlı piroliz 22
4.2. Pirolize Etki Eden Faktörler 22
4.2.1. Hammadde 23
4.2.2. Parçacık boyutu 23
4.2.3. Isıtma hızı 23
4.2.4. Alıkonma süresi 24
4.2.5. Sıcaklık 24
4.3. Piroliz Ürünleri 25
4.3.1. Sıvı ürün (Bio-oil) 25
4.3.2. Gaz ürün 26
4.3.3. Katı ürün (Char) 26

5. LİTERATÜR ÖZETİ 28
5.1. Mantar Kompostu 28
5.2. Midye 32
5.3. Katalizörler 34
5.4. Mantar ile Yapılmış Çalışmalar 35
5.5. Midye Kabuğu ile Yapılmış Çalışmalar 36
5.6. Biyokütle ile Yapılmış Çalışmalar 37

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 40
6.1. Deneyde Kullanılan Hammaddenin Özellikleri ve Analizi 40
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi 41
6.1.2. Nem miktarı tayini 41
6.1.3. Kül miktarı tayini 41
6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini 42
6.1.5. Sabit karbon miktarı 42
6.1.6. Ekstraktif miktar tayini 42
6.1.7. Hemiselüloz miktar tayini 42
6.1.8. Lignin miktar tayini 43
6.1.9. Selüloz miktarı tayini 43

6.1.10. Biyokütlenin termal analizi 44
6.1.11. Biyokütlenin hızlı pirolizi 44
6.2. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu 45
6.2.1. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu 46
6.2.2. Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu 46
6.2.3. Midye kabuklarının karakterizasyonu 46

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR 48
7.1. Biyokütlenin Termal Analizi 48
7.1.1. Biyokütlenin FTIR Analizi 49
7.2. Midye Kabuklarının SEM Görüntüleri 50
7.3. XRD Analizleri 59
7.3.1. Piroliz Ürün Verimleri 65
7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC-MS Sonuçları 76
7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR analizi 88
7.5. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu 91
7.5.1. Piroliz katı ürünlerinin ATR analizleri 91
7.5.2. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri 92

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 95

KAYNAKLAR 98

ÖZGEÇMİŞ 106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Fosil yakıt rezervlerinin türlerine göre kalan ömürleri 4
Şekil 2.2 Türkiye güneş potansiyeli haritası 7
Şekil 2.3 Dünya çapında ülkelerin rüzgâr enerjisi kurulu güç kapasiteleri ve elektrik enerjisi üretimi 8

Şekil 3.1 Biyokütlenin enerjiye dönüşüm yolları 13

Şekil 4.1 Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler 16
Şekil 4.2 Piroliz sıvı ürünü (bio-oil) 26
Şekil 4.3 Piroliz katı ürünü (char) 27

Şekil 5.1 *Pleurotus ostreatus* (istiridye mantarı) 29
Şekil 5.2 Öğütülmüş mantar kompostu 30
Şekil 5.3 *Mussel Shell* (deniz midyesi) 33
Şekil 5.4 *Argopecten Gibbus Curved* (tarak midyesi) 34

Şekil 6.1 Sabit yataklı hızlı piroliz düzeneği deney şeması 45

Şekil 7.1 Hammaddenin TG, DTG analizi 49
Şekil 7.2 Hammadde olarak kullanılan atık mantar kompostunun FTIR analizi . . 50
Şekil 7.3 Mussel Shell'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 51
Şekil 7.4 *Argopecten Gıbbus Curved*'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 52
Şekil 7.5 750°C sıcaklıkta kalsine edilmiş Mussel Shell'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 53
Şekil 7.6 750°C sıcaklıktakalsine edilmiş *Argopecten Gıbbus Curved*'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 54
Şekil 7.7 1000°C sıcaklıkta kalsine edilmiş Mussel Shell'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 56
Şekil 7.8 1000°C sıcaklıkta kalsine edilmiş *Argopecten Gıbbus Curved*'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 57
Şekil 7.9 Ticari CaO'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 58
Şekil 7.10 Mussel Shell hammaddesinin kalsinasyondan önceki XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$; Aragonite: kristal formda $CaCO_3$) 59

Şekil 7.11 Mussel Shell'in 500°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$) 60
Şekil 7.12 Mussel Shell'in 750°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$; Portlandite: $Ca(OH)_2$;) 61
Şekil 7.13 Mussel Shell'in 1000°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Lime: CaO) 62
Şekil 7.14 *Argopecten Gıbbus Curved*'in kalsinasyondan önceki XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$) 63
Şekil 7.15 *Argopecten Gıbbus Curved*'in 500°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$) 63
Şekil 7.16 *Argopecten Gıbbus Curved*'in 750°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Portlandite: $Ca(OH)_2$; Lime: CaO) 64
Şekil 7.17 *Argopecten Gıbbus Curved*'in 1000°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcium Oxide: CaO) 65
Şekil 7.18 Atık Mantar Kompostunun 300°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 66
Şekil 7.19 Atık Mantar Kompostunun 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 67
Şekil 7.20 Atık Mantar Kompostunun 750°C'de kalsine edilmiş Mussel Shell ile 300°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 68
Şekil 7.21 Atık Mantar Kompostunun 750°C'de kalsine edilmiş Mussel Shell ile 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 69
Şekil 7.22 Atık Mantar Kompostunun 750°C'de kalsine edilmiş *Argopecten Gıbbus Curved* ile 300°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 70
Şekil 7.23 Atık Mantar Kompostunun 750°C'de kalsine edilmiş *Argopecten Gıbbus Curved* ile 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 71
Şekil 7.24 Atık Mantar Kompostunun 1000°C'de kalsine edilmiş Mussel Shell ile 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 72
Şekil 7.25 Atık Mantar Kompostunun 1000°C'de kalsine edilmiş *Argopecten Gıbbus Curved* ile 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 73
Şekil 7.26 Atık mantar kompostunun ticari CaO ile 300°C/dak ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 74
Şekil 7.27 Atık mantar kompostunun ticari CaO ile 500°C/dak ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi 75
Şekil 7.28 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı 77

Şekil 7.29 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı 77
Şekil 7.30 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Argopecten Gibbus Curved kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı 78
Şekil 7.31 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Argopecten Gibbus Curved kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı 78
Şekil 7.32 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Mussel Shell kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı . 79
Şekil 7.33 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Mussel Shell kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı . 79
Şekil 7.34 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında ticari CaO kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı 80
Şekil 7.35 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında ticari CaO kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı 80
Şekil 7.36 Furan bileşiği 83
Şekil 7.37 Keton bileşiği 83
Şekil 7.38 Fenol bileşiği 84
Şekil 7.39 Benzen bileşiği 85
Şekil 7.40 Etanol bileşiği 86
Şekil 7.41 Yağ asitleri 86
Şekil 7.42 Alkan bileşiği 87
Şekil 7.43 500°C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in içerdiği bileşenlerin sıcaklığa bağlı değişimi 88
Şekil 7.44 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen sıvıların FTIR analizi 89
Şekil 7.45 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Mussel Shell ile elde edilen sıvıların FTIR analizi 89
Şekil 7.46 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Mussel Shell ile elde edilen sıvıların FTIR analizi 89
Şekil 7.47 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen *Argopecten Gıbbus Curved* ile elde edilen sıvıların FTIR analizi 90
Şekil 7.48 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen *Argopecten Gıbbus Curved* ile elde edilen sıvıların FTIR analizi 90
Şekil 7.49 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında CaO ile elde edilen sıvıların FTIR analizi 90
Şekil 7.50 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında CaO ile elde edilen sıvıların FTIR analizi 91

Şekil 7.51 500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen charın ATR analizi 92
Şekil 7.52 700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen charın ATR analizi 92
Şekil 7.53 Biyokütlenin 500°C sıcaklık ve 5 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 93
Şekil 7.54 Biyokütlenin 700°C sıcaklık ve 5 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü 94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Yenilenebilir enerji alanında yıllık yatırım, net kapasite artırımı ve biyoyakıt üretiminde dünyada ilk beş ülke 5
Çizelge 2.2 Yenilenebilir enerji çeşitleri ve kaynakları 6
Çizelge 2.3 Hidrolik enerjinin 2017 yılına ait dünyadaki durumu 9
Çizelge 2.4 2015 yılına ait ülkelerin biyokütle enerjisinden elektrik üretimi (TWh) 10

Çizelge 5.1 Türkiye mantar üretimi 31

Çizelge 7.1 Atık mantar kompostunun kısa analiz sonuçları 48
Çizelge 7.2 Atık mantar kompostunun bileşen analiz sonuçları 48
Çizelge 7.3 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 300°C/dak ısıtma hızında elde edilen piroliz ürün verimleri . 65
Çizelge 7.4 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında elde edilen piroliz ürün verimleri . 66
Çizelge 7.5 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 300°C/dak ısıtma hızında Mussel Shell midye kabuklarının 750°C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri 68
Çizelge 7.6 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında Mussel Shell midye kabuklarının 750°C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri 68
Çizelge 7.7 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 300°C/dak ısıtma hızında *Argopecten Gıbbus Curved* midye kabuklarının 750°C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri . . . 69
Çizelge 7.8 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında *Argopecten Gıbbus Curved* midye kabuklarının 750°C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri . . . 70
Çizelge 7.9 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında Mussel Shell midye kabuklarının 1000°C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri 71

Çizelge 7.10 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında*Argopecten Gıbbus Curved* midye kabuklarının 1000°C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri 72
Çizelge 7.11 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 300°C/dak ısıtma hızında ticari CaO katalizörü ile elde edilen ürün verimleri 74
Çizelge 7.12 Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında ticari CaO katalizörü ile elde edilen ürün verimleri 75
Çizelge 7.13 Farklı Sıcaklıklarda 500°C/dk ısıtma hızında elde edilen piroliz sıvılarının GC-MS verileri 81
Çizelge 7.14 Atık mantar kompostunun hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen bio-oil'in bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi 82

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å : Angstrom

AB : Avrupa Birliği

ABD : Amerika Birleşik Devletleri

AMS : Atık mantar kompostu

ASTM :American Standart of Testing Methods (Amerika Deney Yöntemleri Standardı)

ATR : Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)

Aw : Su aktivitesi

BET : Brunauer Emmett Teller

C : Celcius

DCM : Diklorometan

DTA : Türevsel Termal Analiz

DTG : Türevsel Termal Gravimetre

F : Fahrenheit

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi)

GC-MS :Gas Chromotography-Mass Spectroscopy (Gaz Kromotografi Kütle Spektrometre)

GW : Gigawatt

KTPE : Kiloton petrol eşdeğeri

LPG : Sıvılaştırılmış petrol gazı

MJ : Mega jul

MW : Megawatt

PAC : Polisiklik aromatik bileşikler

PAH : Polisiklik aromatik hidrokarbonlar

REPA : Rüzgar Enerjisi Potansiyeli Atlası

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Spp : Türleri

TG : Teknik Termogravimetri

TGA : Termogravimetrik Analiz

W : Watt

XRD : X-ray diffraction

XRF : X-ray fluorescence

1. GİRİŞ

Küresel sorunlardan dolayı dünya çapında daha temiz yakıt ve temiz kimyasallar kullanma arzusu artmaktadır. Bu yüzden, kimyasallar ve sıvı yakıtların eski ve mevcut fosil bazlı hammaddelerin yerini alması, yenilenebilir kaynakların büyük ölçüde kullanımını arttırmaktadır. Tüm dünyada olduğu gibi, ülkemizde de enerji ihtiyacının büyük bir bölümü petrol, doğal gaz, kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Kendi kaynaklarımızdan üretilen enerji miktarı, ihtiyacımız olan enerjinin yarısını bile karşılayamamaktadır. Öyle ki kullandığımız enerjinin % 62'si döviz karşılığında ithal edilmektedir. Petrol fiyatlarındaki artışlar, artan işsizlik, yaşanan ekonomik krizler gibi problemlerimizin çözümlenebilmesi ve ülkenin enerjide dışa bağımlılığının yok edilmesi için, tükettiğimiz enerjiyi üretir duruma gelmemiz gerekir [1].

Gelişmiş ülkelerde kişi başına düşen enerji tüketimi az gelişmiş ya da gelişmekte olan ülkelere kıyasla daha yüksektir ve buradan da anlaşılacağı üzere bir ülkedeki hayat standardıyla enerji tüketimi arasında doğrusal bir orantı vardır [2]. Bu sonucu 18. yüzyılda Avrupa'da başlayan sanayi devrimiyle açıkça görmekteyiz. Ülkelerin sanayileri geliştikçe enerjiye olan ihtiyaçları da artmaktadır. Bu ihtiyaç, dünyadaki fosil enerji kaynaklarının hızla azalmasına ve bu enerji kaynaklarının kullanımı sonucunda ortaya çıkan gazlar da hava kirliğine ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve kullanımlarının yarattığı bu çevre kirliliği; yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmakta ve geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Güneş enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektirik enerji, dalga enerjisi, biyokütle ve rüzgâr enerjisi gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının ülkemizde oldukça iyi bir potansiyeli vardır.

Dünya fosil enerji kaynaklarından petrol rezervlerinin 2050 yılında, doğal gaz rezervlerinin 2070 yılında, kömür rezervlerinin ise 2250 yılında tükeneceği tahmin edilmektedir. Dünya enerji üretiminin % 75'inin karşılayan ve yakın zamanda tükeneceği düşünülen bu kaynakların yerine alternatif oluşturacak yeni kaynakların bulunması zorunlu hale gelmiştir. Son yıllarda dünyada biyokütle birincil enerji tüketiminde % 20 pay almıştır. Biyokütle enerjisinin çoğunu % 64 ile odun ve odun atıkları, % 24 ünü belediye katı atıkları, % 5 ini tarımsal atıklar almaktadır. Yenilenebilir enerji tüketiminin yaklaşık 2/3 ünü oluşturan biyokütle toplam enerji tüketiminde % 12,9 luk paya sahiptir. Avrupa Yenilenebilir Enerji Konseyi'nin yapmış olduğu çalışmalara dayanarak, global enerji ihtiyacının yaklaşık olarak yarısı 2040 itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanacaktır [3]. Yapılan bu tahminine göre toplam yenilenebilir enerji kaynaklarının ise yaklaşık % 50'si biyokütle kaynaklarından olacaktır [4]. Biyokütlenin pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünün ham petrol eşdeğeri olması diğer yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında öne çıkmasında etkendir.

Atık biyokütleden sıvı yakıt eldesi için en iyi yöntemlerden biri pirolizdir. Piroliz yöntemi ile hammadde oksijensiz ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edebilmek için bozundurulur. Pirolize sıcaklık, hammaddenin özellikleri, ısıtma hızı, ortam, partikül boyutu, katalizör gibi etki eden pek çok parametre bulunmaktadır. Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak atık mantar kompostu kullanılmıştır. Günden güne artan mantar üretimi hasat sonrası meydana gelen atık mantar kompostununda artmasına neden olmuştur. Bu atık miktarı Türkiye'de 170 - 250 bin ton iken dünyada yaklaşık olarak 50 milyon ton olduğu hesaplanmaktadır. Bu durum işletmeler için büyük sıkıntı yaratmaktadır. Eğer atık mantar kompostları piroliz yöntemi ile değerli ürünlere dönüştürülürse hem atıklar değerlenmiş hem de enerji sorununa alternatif çözümler getirilmiş olacaktır.

Katalitik pirolizde elde edilen ürünlerin verimlerini ve ürün kalitesini arttırmak amacıyla genellikle 400-650^{o}C sıcaklık aralığı ile hammaddenin yüzdece 1-50 arası katalizör miktarı tercih edilir. Katalizör bio-oil verimini % 19-45 arasında değiştirmektedir. Katalizör kullanımıyla bio-oil içerisindeki oksijenli bileşikler bazı tepkimelere girer ve aromatik hidrokarbonlara dönüşümü gerçekleşir. Bu sırada dehidrasyon, dekarboksilasyon, izomerizasyon gibi dönüşüm süreçleri etkili olmaktadır. Biyokütlenin katalitik pirolizinde termal dönüşüm reaksiyonu ürünleri, piroliz buharlarının bileşimini değiştirmek ve ayrıca bio-oil fraksiyonunu yükseltmek için bir katalizörle temas ettirilir. Bu durum bio-oil içerisinde oksijeni azaltır ve sıvı üründeki kimyasalların artmasını sağlar. Ayrıca katalizörler bio-oil içerisindeki azot miktarının da azaltılmasına yardımcı olurlar [5].

Midye kabukları % 95'in üzerinde kalsiyum karbonat içermektedir. Kalsiyum karbonat 850-900^{o}C sıcaklıkta ısıtıldığında yapısından karbondioksit uzaklaşır ve kalsiyumoksit kalır. CaO ise katalizör olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada katalizör olarak *Argopecten Gıbbus Curved* (tarak midyesi) ve Mussel Shell (deniz midyesi) olmak üzere iki farklı midye kabuğundan elde edilen CaO ve ticari CaO kullanılarak, farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında piroliz çalışmalarında değerlendirilmiştir. Çalışmalarda hammadde kaynağı olarak ise atık mantar kompostu kullanılmıştır. Piroliz çalışmalarında elde edilen sıvı ürünlere FTIR ve GC-MS analizleri yapılarak bileşen içerikleri araştırılmış, charların FTIR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları, SEM görüntüleri ile de pore gelişimi değerlendirilmiştir. Piroliz işlemlerinde CaO kaynağı olarak kullanılan Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* isimli midye kabuklarının kalsine edilmemiş ve 500, 750 ve 1000^{o}C sıcaklıklarda kalsine edilmiş hallerinin XRD görüntüleri alınarak yapısı değerlendirilmiştir.

2. ENERJİ

Dünya nüfusunun artması çeşitli sorunlarla birlikte enerji ihtiyacının karşılanması problemini de ortaya çıkarmıştır. Enerji, kullanım, endüstrileşme ve ekonomik gelişme ile yakından ilgili olup, enerji tüketimi, refah seviyesinin yükselmesiyle hızla artmaktadır [6].

Enerji, bir ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınma potansiyelini yansıtmakta olan en temel göstergelerden biridir. Son yıllarda, enerjinin önemi toplumlar tarafından daha iyi kavranmış, hatta bir ülkenin yaşam standardının, ülkelerin ekonomik, kültürel ve bilimsel seviyelerinin, ürettikleri ve kullandıkları enerji miktarı ile orantılı olduğu kabul edilmiştir. Gelişmekte olan ülkelerdeki hızlı nüfus artışı, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah düzeyindeki artış enerjiye olan talebin de hızla artmasına neden olmuştur. Enerji talebindeki artış ile enerjinin tam, zamanında, daha ekonomik, temiz ve güvenilir şekilde sağlanması için kaynak çeşitliliğini arttırma, temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı bulma ve kullanma, enerjiyi verimli şekilde kullanabilecek sistemleri geliştirme çalışmaları da hız kazanmıştır [7]. Bilim adamlarına göre dünyanın geleceğinin belirlenmesinde enerjinin büyük bir rolü olacaktır. Dolayısı ile yeniçağa damgasını vuracak güç, enerji olacaktır. Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez olarak 2 grupta kategorize edilebilmektedir.

2.1 Yenilenemez (Birincil) Enerji Kaynakları

Yenilenemez enerji kaynakları, tabiatta var olan ve tüketildikçe azalan kendi kendini yenileyemeyen enerji kaynakları olarak tanımlanmıştır [8]. Yenilenebilir olmayan enerji kaynakları daha çok fosil kökenli enerji kaynaklarını ifade ederken, nükleer enerji de bu kategoriye dâhil edilmiştir [9]. Yenilenemez enerji kaynaklarının en büyük zararı ise çevre üzerinde görülmektedir. Çevreyi alabildiğine kirleten bu kaynaklar nedeniyle önümüzdeki 50 sene içerisinde kendileri tükenmeden dünyamızı tüketebilir gözükmektedir. Çünkü sera gazı salınımı ile küresel ısınma günden güne iklim yapısını da değiştirerek daha tehlikeli bir hal almaktadır [10]. Doğalgaz, kömür, petrol yenilenemez enerji kaynaklarındandır.

Şekil 2.1'de fosil yakıt rezervlerinin türlerine göre kalan ömürleri verilmiştir.

Şekil 2.1. *Fosil yakıt rezervlerinin türlerine göre kalan ömürleri [11]*

Fosil enerji kaynaklarının kullanımı çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Petrol, kömür ve doğalgaz kullanımı ile çevreye yayılan; karbondioksit, kloroflorokarbon, metan, azotoksit vb. gazlar atmosfere zarar vererek, hava kirliliği, asit yağmurları ve küresel ısınmaya neden olmaktadır [12].

Enerji bağlamında dış kaynaklara bağımlılığın önüne geçilebilmesi ve fosil enerji kaynaklarının tükenebilir konumda olması enerji arz ve güvenliğini tehlikeye sokmaktadır. Enerji arz sorununun çıkış noktaları analiz edildiğinde, enflasyon, hammadde fiyatlarında artış, durağanlaşan sanayi, kalkınma ve demokratikleşme süreçleri ve petrol süreçleridir [13].

Yenilenemeyen enerji kaynaklarından elde edilen enerji doğaya çeşitli zararlar verebilmekle beraber canlı yaşantısını tehlikeye atmaktadır. Yenilenebilir enerjiye geçiş nedenlerinden biri de yenilenebilir enerji türlerinin yaygınlaştırılması ile yeni iş alanları oluşturmak ve göç oranlarını azaltmaktır [14].

Her ne kadar, fosil kaynaklar enerjiye dönüşüm sürecinde yaydıkları karbon (emisyonları), çevre kirliliği açısından değişen oranlarda zararlı ise de; gerek enerji üretiminin yanı sıra sanayi hammaddesi olarak da yaşamsal önem arz etmesi, gerek alternatif kaynakların bu kaynakları ikame etme olanaklarının çok kısa sürede mümkün görünmemesi gibi nedenlerle, önümüzdeki on yıllarda da dünya enerji tüketiminde belirleyici olacaktır.

2.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Doğada herhangi bir üretim sürecine ihtiyaç duymadan temin edilebilen, doğal döngü içinde bir sonraki gün aynen mevcut olabilen, elektrik enerjisi üretilirken yoğun karbondioksit salınımı ile çevreye zarar vermeyen, doğrudan veya dolaylı olarak enerjisini Güneşten alan enerji kaynaklarına yenilenebilir enerji kaynakları denilmektedir. Hidrolik enerji, rüzgâr enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle enerjisi, gel-git enerjisi gibi kaynaklar yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Enerji üretimi ve tüketiminde, sürdürülebilirlik açısından fosil yakıtlara göre büyük üstünlüğü olan yenilenebilir enerjinin önemi, özellikle 1973 Petrol Krizi'nden sonra daha iyi anlaşılmıştır. Kömür ve petrol egemenliğine dayanan Enerji Çağı, 1973 yılına kadar sorunsuz bir şekilde devam etmiş, 73 petrol krizi ise fosil enerji konusunda güvensizlik yaratmış, bu güvensizlik ortamı insanları yenilenebilir enerjiye yöneltmiştir. Ekonomik sebeplerin yanında son yıllarda artan çevre bilinci ve hepimizin geleceğini etkileyen küresel ısınma gibi sorunlar, yenilenebilir enerjinin önemini bir kez daha gözler önüne sermiştir. Son derece çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı tesislerin işletme ve bakım masraflarının da az olması bu kaynakları fosil enerji kaynaklarının iyi bir alternatifi yapmaktadır [15]. Çizelge 2.1'de dünya çapında yenilenebilir enerji alanında yıllık yatırım, net kapasite artırımı ve biyoyakıt üretimindeki ilk beş ülke verilmiştir.

Çizelge 2.1. *Yenilenebilir enerji alanında yıllık yatırım, net kapasite artırımı ve biyoyakıt üretiminde dünyada ilk beş ülke [16]*

	1	2	3	4	5
YenilenebilirEnerji Kaynaklarına Olan Yatırım	Çin	ABD	Japonya	Birleşik Krallık	Hindistan
YenilenebilirEnerji Ve Yakıtlara Olan Birim GSYİH Başına Yatırımı	Moritanya	Honduras	Uruguay	Fas	Jamaika
Jeotermal Enerji Kapasite Artışı	Türkiye	ABD	Meksika	Kenya	Almanya/Japonya
Hidrolik Enerji Kapasite Artışı	Çin	Brezilya	Türkiye	Hindistan	Vietnam
Güneş Fotovoltaik Sistem Kapasite Arştı	Çin	Japonya	ABD	Birleşik Krallık	Hindistan
Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi Sistemleri Kapasite Artışı	Fas	Güney Afrika	ABD	-	-
Güneş Kolektörü Kapasite Artışı	Çin	Türkiye	Brezilya	Hindistan	ABD
RüzgârEnerjisi Kapasite Artışı	Çin	ABD	Almanya	Brezilya	Hindistan
Biyodizel Üretimi	ABD	Brezilya	Almanya	Arjantin	Fransa
Etanol Yakıt Üretimi	ABD	Brezilya	Çin	Kanada	Tayland

Enerji güvenliği ile çevre ve ekonomiye olan yararları, dünyada bol ve kendini yenileyebilen aynı zamanda üretim teknolojilerin gelişmesi ile birlikte rekabet edebilme düzeyinin oluşması, fosil yakıtların çevreye ve doğaya zararları yenilenebilir enerji kaynaklarının hızla gelişimini sağlamıştır. 2040 yılına kadar hidroelektrik enerji tüketiminde % 3,2, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının tüketiminde % 2,9 artış beklenmektedir. Hidrolik dışında yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulu güçteki oranı 2013 yılında % 9,6, 2014 yılında % 10,8 iken 2020 yılında % 16,3'e, 2030 yılında % 20,2'ye, 2040 yılında da % 22,7 yükselmesi beklenirken hidroelektriğin ise aynı dönemde % 19,2'den % 15,9'a gerilemesi beklenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarındaki artışa en büyük kurulu güç katkısı 863 gigawaat (GW) ile rüzgâr enerjisinden ve 815 GW ile güneş enerjisinden gelecektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik üretim payı; 2014 yılında % 22,6'dan 2020 yılında % 26'ya ve 2040 yılında ise % 29'a yükselmesi beklenmektedir [17]. Yenilenebilir enerji çeşitleri ve kaynakları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. *Yenilenebilir enerji çeşitleri ve kaynakları*

Yenilenebilir Enerji Çeşitleri	Enerjinin Kaynağı
Güneş Enerjisi	Güneş
Rüzgâr Enerjisi	Rüzgâr
Jeotermal Enerji	Yer Altı Suları
Hidrolik Enerji	Nehir ve Akarsular
Biyokütle Enerjisi	Biyolojik Atıklar
Dalga Enerjisi	Okyanus ve Denizler
Hidrojen Enerjisi	Su ve Hidroksitler

Aşağıda yenilenebilir enerji kaynakları tek tek başlıklar halinde ele alınarak kısaca tanıtılacaktır.

2.2.1 Güneş enerjisi

Güneş daha milyonlarca yıl ışımasını sürdüreceğinden, dünyamız için sonsuz bir enerji kaynağıdır. Güneş, dünyadaki tüm enerji kaynaklarına dolaylı ya da dolaysız olarak temel oluşturmaktadır. Güneş ışınları ile dünyaya 170 milyar MW güçte enerji gelmektedir. Bu değer, dünyada insanoğlunun bugün için kullandığı toplam enerjinin 15-16 bin katıdır. Günümüzde dünyaya ulaşan güneş enerjisinin değerlendirilmesinde iki yol izlenmektedir. Bu yollardan biri ısıya dönüştürme diğeri ise elektrik enerjisine çevirmedir [18]. Fotovoltaik hücreler herhangi bir müdahaleye gerek duymadan güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilirler [19].

Türkiye'de yıl boyunca güneşlenme süreleri farklılıklar gösterse de, coğrafi konumu nedeniyle çok büyük bir güneşlenme potansiyele sahiptir. Araştırmalara göre yıl boyunca yaklaşık 2.738 saat güneşlenme süresi mevcuttur. Şekil 2.2'de Türkiye güneş potansiyeli haritası verilmiştir.

Şekil 2.2. *Türkiye güneş potansiyeli haritası [20]*

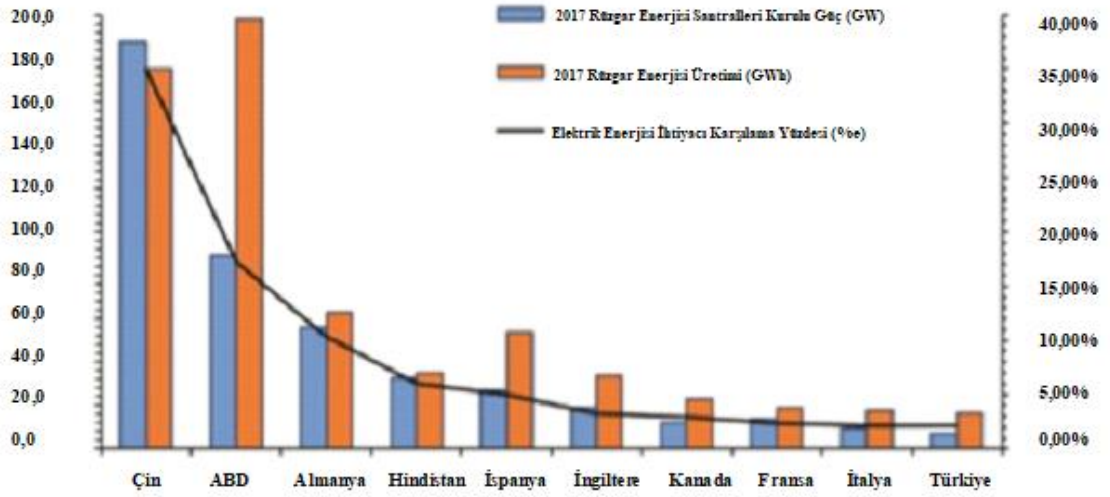
2.2.2 Rüzgar enerjisi

Güneş enerjisinin bir yan ürünü olan rüzgâr, yeryüzünün farklı ısınması sonucunda ortaya çıkar. Yeryüzünün farklı ısınması havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının farklı olmasına neden olur ve basınç farklılıkları sebebiyle rüzgârlar meydana gelir. Hareket halindeki havanın kinetik enerjisine rüzgâr enerjisi denilmektedir. Rüzgâr enerjisi güneşten gelen enerjinin sadece % 1'ini kullanmasına karşın ortaya çıkan bu enerji yeryüzündeki tüm bitkilerin biyokütle enerjisine dönüşmüş olması durumunda ortaya çıkabilecek enerjinin 50-100 katı daha fazladır [21].

Elektriğin temiz ve yenilenebilir kaynağı olan rüzgâr enerjisi, dünyada elektrik enerjisine en kolay ve çabuk dönüştürülebilen bir enerjidir. Rüzgâr enerjisinden elektrik enerjisine dönüşüm, yenilenebilir enerji teknolojilerinin en ileri ve ticari uygulanması mevcut olanıdır. Rüzgâr enerjisi, tamamen doğal bir kaynak olarak kirliliğe neden olmayan ve tükenme olasılığı bulunmayan bir enerji kaynağıdır [22].

Rüzgâr enerjisinden faydalanmanın tarihi 2000 yıl öncesine dayanmaktadır. O dönem su ve rüzgâr değirmenleri dünyanın ilk endüstrilerine güç kaynağı olmuştur. Günümüzde ise rüzgâr enerjisinden elektrik üretimi yeni teknolojiler ve malzemeler sayesinde popülerliği artarak devam eden bir uygulamadır. Rüzgârdan elektrik enerjisi, dev kulelerin üzerine monte edilen kanatlar yardımıyla üretilmektedir. Rüzgâr türbini adı verilen bu teknoloji ile insanların ihtiyaç duyduğu en temiz elektrik üretilmektedir. Aynı yerde ihtiyaca bağlı olarak 1 MW'lık rüzgâr santrali de 100 MW'lık ya da daha büyük rüzgâr santrali de kurulabilmektedir. Ayrıca denizlerde daha kesintisiz ve daha güçlü rüzgâr olması nedeniyle deniz üstü rüzgâr santrallerinin popüleritesi artmaktadır. Rüzgâr enerji santrallerinden en yüksek verimi alabilmek için türbinlerin, rüzgâr hızının sabit olduğu noktalara yerleştirilmesi gerekmektedir [23].

Dünya çapında ülkelerin rüzgâr enerjisi kurulu güç kapasiteleri ve elektrik enerjisi üretimi Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. *Dünya çapında ülkelerin rüzgâr enerjisi kurulu güç kapasiteleri ve elektrik enerjisi üretimi [24]*

2.2.3 Jeotermal enerjisi

Jeotermal kelimesi Yunanca geo (yeryüzü) ve therme (ısı) kelimelerinden gelmekte olup yer ısısı ya da yeryüzü ısısı anlamına gelmektedir. Yaklaşık 4 milyar yıl önce yüksek sıcaklıkta bir araya gelmiş toz ve gazlardan kaynaklanan yeryüzünün iç ısısı, bütün yeryüzü kayaçları içerisinde bulunan radyoaktif elementlerin bozulması sonucunda sürekli olarak yenilenmektedir [25].

Jeotermal Kaynaklar ve Mineralli Sular Kanun Tasarısında jeotermal kaynak; jeolojik yapıya bağlı olarak yerkabuğu ısısının etkisiyle sıcaklığı sürekli olarak bölgesel atmosferik yıllık ortalama sıcaklığın üzerinde olan, çevresindeki sulara göre daha fazla miktarda erimiş madde ve gaz içerebilen doğal olarak çıkan ya da çıkarılan su, buhar ve gazlar ile yeraltına insan düzenlemeleri vasıtasıyla gönderilerek yerkabuğu ya da kızgın kuru kayaların ısısı ile ısıtılarak su, buhar ve gazların elde edildiği yerleri, ifade eder denmektedir [26]. Yani, jeotermal enerji, yer kabuğunun derinliklerindeki sıcak kaya ve akışkanların ısısının zayıf katmanları geçerek yeryüzüne ulaşmasıyla elde edilen enerjidir. Diğer bir ifade ile jeotermal enerji, jeotermal kaynaklardan doğrudan ya da dolaylı her türlü yararlanmayı kapsamaktadır [27].

Jeotermal enerji; kaynak suyunun sıcaklığına göre elektrik üretimi, ısıtma (bölgesel, konut, sera vb.), kimyasal madde üretimi, kurutmacılık, bitki ve kültür balıkçılığı, tarım, seracılık, karların eritilmesi, termal turizm vb. de kullanılmaktadır [28]. Özellikle yanardağ ve lavların yakınlarından geçen sular yüksek sıcaklıkta buhar olarak yeryüzüne ulaşırsa doğrudan elektrik üretiminde kullanılabilir.

Yüksek sıcaklıktaki buhar, türbinleri döndürerek jeneratörlerden elektrik üretilmesini sağlamaktadır [23].

2.2.4 Hidrolik enerji

Hidroelektrik enerji suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesiyle sağlanan enerji türüdür. Suyun üst katlardan alt katlara düşürülmesi ile açığa çıkan enerji, türbinlerin dönmesini sağlamakta ve türbinlere bağlı jeneratörlerin dönmesi ile de elektrik enerjisi üretilmektedir. Üretilen enerji miktarı iki değişkene bağlıdır [29].

• Düşü (üst ve alt kollar arasındaki düşey mesafe).

• Debi (türbinlere birim zamanda verilen su miktarı).

Günümüzde modern türbinler için % 90, jeneratörler için % 98, transformatörler için ise % 98 gibi yüksek sayılabilecek verim katsayıları ile karşılaşmak olağandır. Barajlarda genellikle 2 tip türbin kullanılmaktadır. Bunlar reaction (Francis, Kaplan) türbinler ve implus (Pelton) türbinlerdir. Reaction türbinlerin şaftları yatay ya da dikey olarak dizayn edilmektedir. Bu türbinlerde kullanılan suyun düşme yüksekliği 5 m ile 250 m arasındadır. Pelton türbinlerde kullanılan suyun düşme yüksekliği ise 50 m ile birkaç yüz metre arasında değişmektedir. Modern türbinler enerjinin % 90'ı elektriğe dönüştürebilirken, en iyi fosil yakıt santralinin verimi % 50'dir. Her hidroelektrik santralin karakteristiği birbirinden çok farklı olduğu için türbin, jeneratör ve elektrik teçhizatı da farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle her ünite için farklı bir proje ve tasarım gerektiren, yatırım maliyeti çok yüksek süren bir alandır [30].

Çizelge 2.3'de hidrolik enerjinin 2017 yılına ait dünyadaki durumu verilmiştir.

Çizelge 2.3. *Hidrolik enerjinin 2017 yılına ait dünyadaki durumu [31]*

ÜLKE	TOPLAM KAPASİTE (2016) (MW)	TOPLAM KAPASİTE (2017 (MW)	KAPASİTE ARTIŞI (2016-2017) (MW)	ELEKTRİK ENERJİ ÜRETİMİ (2016) (TWh)	ELEKTRİK ENERJİ ÜRETİMİ (2017) (TWh)
Çin	331.110	341.190	9.120	1.180,70	1.1974,50
ABD	102.485	102.867	283	266,3	322,39
Brezilya	98.015	100.273	3.376	410,24	430,4
Kanada	79.323	80.985	139	379,63	403,35
Hindistan	51.975	51.975	1.908	120,51	135,54
Rusya	48.086	48.450	364	178,1	178,95
Türkiye	26.249	27.273	592	67,03	17,03
Dünya Toplam	1.096.500	1.266,96	15.782	4.102,05	4.185,00

2.2.5 Biyokütle enerjisi

Biyokütle, mevcut bitki veya hayvanlardan elde edilen, biyolojik kökeni fosil olmayan ve yenilenebilir özellik taşıyan her türlü doğal/organik (çürüyebilen) madde kütlesi/kalıntısı olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle; 100 yıllık dönemden daha kısa sürede yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkileri, orman ve tarım bitkilerini, hayvan atıklarını, otsu ve odunsu enerji bitkilerini, kentlerin, sanayilerin ve belediyelerin organik

atıklarını içeren tüm organik maddelere verilen ortak isimdir [32]. Biyokütle enerjisi, biyokütlenin ısı, elektrik ve sıvı yakıtlara dönüştürülmüş halidir. Biyokütle enerjisi üretimi için hammadde olarak kullanılan biyokütle orman, bitki, ahşap endüstrisi ve tarımsal atıklar, enerji bitkileri, ev ve belediyelerin katı organik atıkları ve alglerden oluşmaktadır [33].

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan biyokütle, değişik fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerden geçirilerek, ticari özelliğe sahip, temel ve belirli özellikleri standartlaştırılmış olan katı, sıvı ve gaz haldeki biyokütle enerjisine dönüşmektedir. Biyokütle enerjisi; metanol, etenol, butanol ve biyodizel olarak sıvı, metan ve hidrojen olarak gaz, odun ve tezek yakma olarak katı ve tribün kazanlarında ve mikrobiyal yakıt hücrelerinde yakma olarak elektrik hallerinde kullanılabilen bir enerjidir [34].

Biyokütle kaynaklarından olan odunsu kaynaklar ve biyokütle kaynaklarının oksijensiz ortamda ayrışması sonucu ortaya çıkan biyogaz enerjisi insanlık tarihi boyunca kullanılan en temel kaynaklardan biri olmuştur. Karakezi ve Kithyoma'ya göre biyokütle enerji dünya nüfusunun yaklaşık % 50'si ve gelişmekte olan ülkelerde yaşayan 2,4 milyar insan için en temel enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi hem gelişmiş ülkeler hem de gelişmekte olan ülkelerde yenilenemez enerjinin ikamesi olarak kullanılabilmektedir. Bu yönüyle biyokütle enerjinin ekonomik kalkınma üzerindeki pozitif etkisi fosil kaynaklı enerjiye göre daha yüksek olabilmektedir [35].

2015 yılına ait dünya çapında ülkeler arası biokütle enerjisinden elektrik üretim miktarları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. *2015 yılına ait ülkelerin biyokütle enerjisinden elektrik üretimi (TWh) [36]*

Ülke	Biyokütle enerji kaynak çeşitleri					Biyokütle enerjisinden toplam elektrik üretimi (TWh)
	Kentsel atık (TWh)	Endüstriyel atık (TWh)	Katı biyoyakıt (TWh)	Biyogaz (TWh)	Sıvı biyoyakıt (TWh)	
ABD	16,6	2,82	48,6	13,6	0,21	81,8
Çin	0	13	44,4	0	0	57,4
Brezilya	0	0	45,4	0,56	0	46
Japonya	4,83	1,77	28,9	0	0	35,5
Hindistan	1,54	0	22,9	0,97	0	25,4
Tayland	0,32	0	7,67	0,55	0	8,54
Kanada	0,27	0	4,12	0,97	0	5,36
Avusturalya	0	0	1,88	1,64	0	3,51
Diğer ülkeler	45,14	7,21	109,13	64,81	6,1	229,49
Dünya Toplam	**68,7**	**24,8**	**313**	**80,1**	**6,31**	**493**

2.2.6 Hidrojen enerjisi

Hidrojen, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan çok daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların

termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252,77^{o}C'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen, bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğal gaz ya da 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur [37].

Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/ya da su buharı olmaktadır. Hidrojenden enerji elde edilmesi sırasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır [38]. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı ve kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrildiği sistemler yakıt hücreleri diye adlandırılır. Yeni geliştirilen bu sistemlerde hidrojen doğrudan ya da hidrojen salan herhangi bir kaynak yardımıyla sisteme verilmekte ve istenilen enerji elde edilmektedir [39].

3. BİYOKÜTLE

3.1 Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynaklarını bitkisel atıklar, hayvansal atıklar, algler ve su bitkileri, enerji bitkileri, endüstriyel ve kentsel atıklar olarak 5 ana başlık altında toplayabiliriz.

Bitkisel atıklar bitkilerin işlenmesi sonucunda oluşurlar. Buğday, arpa, çavdar, yulaf çöpü; mısır sapı ve üzüm posası, kolza, kuru fasulye ve bezelyeden kalan kabuklar ve kökler, seker pancarı ve patates artıkları örnek verilebilir. Genellikle bitkilerin % 60' ı işe yaramayan kısımlardan oluşur ve biyokütle enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir [40]. Hayvansal atıklar genelde saman ve tahta talaşı gibi maddelerle karıştırılıp güneşte kurutulmasıyla elde edilir. Tezek olarak bilinen bu karışım genellikle köylerde yakıt olarak kullanılır. Isıl değeri yüksek olması bir avantaj iken su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olması dezavantajlarıdır. Bu atıklardan doğrudan yakma yöntemi ya da anaerobik sindirimle biyogaz üretimi yöntemleriyle faydalanılır. Biyogaz üretim yöntemi en uygun yöntem olup, kütlenin fermantasyonu sonucu elde edilmektedir. Üretim sonrasında arda kalan organik atıklar ise gübre olarak kullanılır. Bu gübrelerin besin değerleri çok yüksektir.

Algler ve su bitkileri de biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır. Yosunlar ve sümbüller en çok bilinen su bitkileridir, büyüme hızları ve çoğalmaları diğer bitkilere kıyasla yüksektir. Hemen hemen her su ortamında bulunabilen, fotosentez yapabilen organizmalar alg olarak tanımlanmaktadır. Algler, fotosentez yaptıkları için atmosferdeki oksijenin büyük bir kısmının üretimine katkı sağlamaktadırlar.

Enerji üretmek için yetiştirilmiş bitkilere enerji bitkileri denilmektedir. Mısır, arpa, buğday, şeker kamışı, pamuk, pancar, soya fasulyesi, ayçiçeği, kavak, okaliptüs bazı enerji bitkileridir. Enerji bitkilerinin yenilenebilir ve fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha az kirliliğe neden olması, enerji depolama sorununun olmaması, ekilen ürünlere göre besin gereksinimini karşılamak için daha az ilaçlama ve gübre gerektirmesi çevre açısından önemli olduğunu göstermektedir. Bu özellikleri nedeniyle diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda enerji bitkileri üretilebilmektedir.

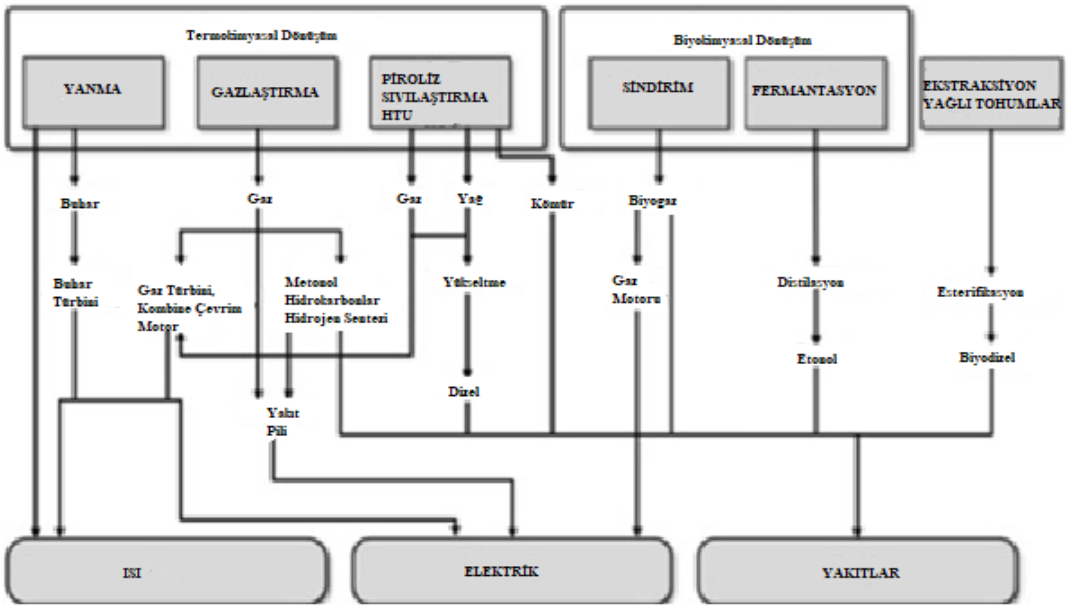
Kanalizasyon ve çöp atıkları şehirsel atık dediğimiz atıklardır. Endüstriyel atıklar ise işletmelerin paketleme, ürün işleme, pazarlama, taşıma, dağıtma gibi işlemlerinin sonucundan meydana gelen atıklardır. Sektörüne göre farklılıklar gösteren endüstriyel atıklar hem enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi hem de çevresel kirliliğinin büyük ölçüde giderilmesi nedeniyle büyük önem taşımaktadır.

3.2 Biyokütlenin Enerjiye Dönüşümü

Biyokütle ve diğer organik atıkların enerji amaçlı kullanılması için çeşitli dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Ön işlemden geçirilmiş atıkların elektrik, ısı ve ışık ihtiyacı olarak kullanılması durumunda uygulanan teknolojiler başlıca üç grupta toplanır. Bunlar; termokimyasal dönüşüm, fizikokimyasal dönüşüm ve biyokimyasal dönüşümdür. Günümüzde enerji amaçlı kullanılan atıkların büyük bir kısmı termokimyasal yöntemle ısı ve elektriğe dönüştürülmektedir [41].

Organik madde ve sudan meydana gelen biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması, enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki mevcut olan dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir [42].

Biyokütle kaynakları ve biyokütle dönüşüm süreçleri ile elde edilen biyoyakıtlar Şekil 3.1'de gösterilmektedir



Şekil 3.1. *Biyokütlenin enerjiye dönüşüm yolları [43]*

3.2.1 Doğrudan yakma

Biyokütle içinde depolanan kimyasal enerjinin ısı enerjisi, mekanik güç veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi için buhar türbini, fırın, soba, kazan gibi farklı ekipmanlar kullanarak doğrudan havada yakılması işlemidir. Her tür biyokütleyi yakmak mümkündür ancak pratikte yakma prosesi sadece % 50'den az bir nem içeriğine sahip biyokütleye uygulanmaktadır [44].

Bu proseslerde hem gaz fazında gerçekleşen homejen, hem de katı ve gaz arayüzünde gerçekleşen hetorejen reaksiyonlar gerçekleşir.

3.2.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Üretilen gaz karışımları, enerji üretimi için yakılan veya ulaşımda kullanılan yakıtların sentezlenmesi için işlenen ara enerji taşıyıcılarıdır [45].

Gazlaştırma çok eski bir teknolojidir. Doğal gazdan önce kömürün gazlaştırılması, uzun yıllar kullanılmıştır. Son yıllarda daha temiz yakıt ve çok yönlü kullanılabilecek bir gaz üretilebilmesi nedeniyle gazlaştırmanın biyokütlede kullanılması artmıştır.

Gazlaştırmada biyokütle 800-900^{o}C arasındaki sıcaklıklarda kısmi oksidasyon ile yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülür. Bunun sonucunda CO ve H_2, CO_2 ve metan içeren ağır hidrokarbonlar ile su buharı elde edilir. Gazlaştırma reaksiyonlarında gazlaştırıcı olarak hava, oksijen ve buhar kullanılmaktadır [46].

Biyokütle gazlaştırma, gaz türbinli sistemlerin yardımıyla girdi maliyetini azaltmak ve süreç verimliliğini artırmak için uygulanabilmektedir. Biyokütle, gaz türbinli kombine çevrim sistemlerinde kullanıldığında % 50'ye varan dönüşüm verimliliğine ulaşmaktadır [47].

3.2.3 Sıvılaştırma/Hidrojenerasyon

Biyokütlenin düşük sıcaklık ve yüksek basınçta, suda veya uygun bir çözücü içinde küçük moleküllü yapılara dönüştürülmesi sonucu sıvı ürünlerin elde edildiği bir süreçtir. Sıvılaştırma, daha düşük sıcaklık ve daha yüksek basınç kullanılması dışında nihai ürünler açısından piroliz ile benzer özelliklere sahiptir ancak sıvılaştırma reaktörleri ve yakıt besleme sistemleri piroliz ile karşılaştırıldığında daha karmaşık ve daha pahalıdır [48].

Bu işlem esnasında biyokütle içerisindeki makro yapılar katalizör yardımıyla parçalanarak mikro yapılara dönüşür. Yeni oluşan mikro yapılar genellikle kararsız olduklarından tekrar polimerleşerek yağımsı bileşikleri oluştururlar [49].

Piroliz işleminde ise katalizör kullanma zorunluluğu olmamasının yanında oluşan mikro yapılar gaz fazındaki reaksiyonlar sayesinde yağımsı ürün oluştururlar. Fakat pirolizden ve sıvılaştırmadan elde edilen yağlar birbirlerinden farklılık gösterir. Sıvılaştırmada elde edilen yağ daha kıvamlı ve oksijen içeriği yönünden daha düşüktür [4].

Hidrojenerasyon, yüksek basınçta ve ıslak bir ortamda biyokütleyi kısmen oksijenlenmiş hidrokarbonlara dönüştüren bir süreçtir [50].

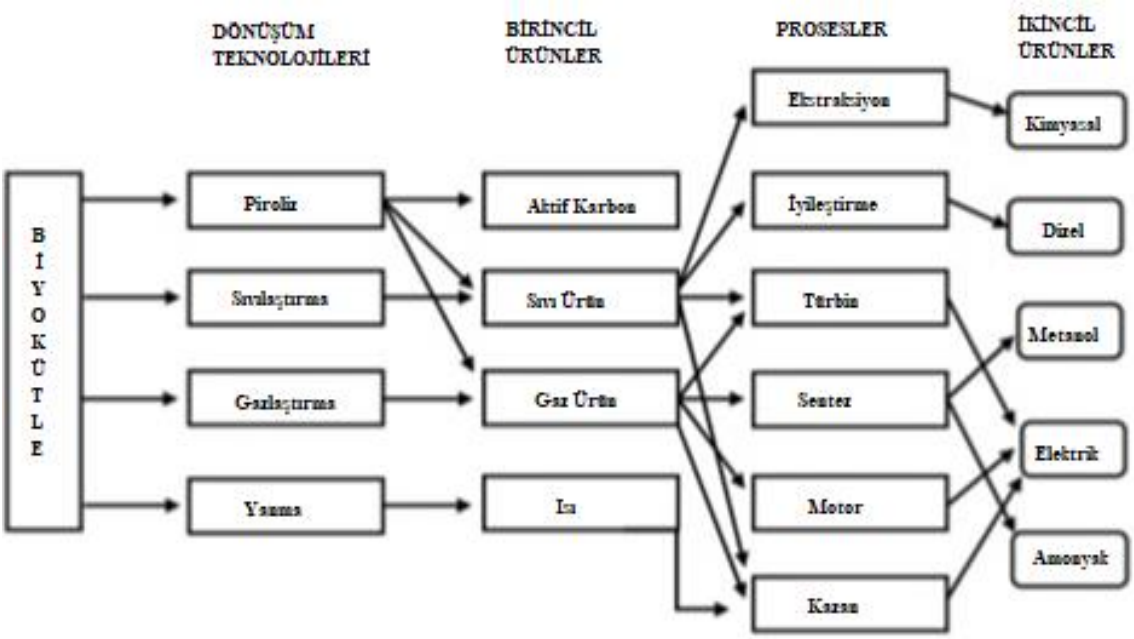
3.2.4 Piroliz

Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik moleküllerin parçalanarak katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülme prosesidir [51]. Bu yöntem ile hammaddeden sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir. Biyokütlenin kalan katı ürün char olacak şekilde havasız ortamda atmosfer basınç altında ısıtılması sonucunda yanar nitelikte gaz üretilmektedir. Üretilen bu gaz hidrojen ve karbon monoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayinde hammadde olarak da kullanılabilmektedir.

4. PİROLİZ

Piroliz, oksijensiz ortamda ısıtılan biyokütleden katı, sıvı ve gaz ürün elde etmek için kullanılan basit ve eski bir yöntemdir. Öte yandan piroliz sırasında meydana gelen termokimyasal olaylar nedeniyle oldukça karmaşık bir proses olduğu da açıktır. Biyokütlenin pirolizi sırasında dehidrasyon, depolimerizasyon, aromatizasyon, dekarboksilasyon ve kömürleşme gibi olayları içeren pek çok seri ve paralel reaksiyonun meydana gelmesi söz konusudur. Biyokütle pirolizinin üç temel adımda meydana geldiği kabul edilir. Bunlar serbest nemin buharlaşması; birincil bozunma olayları ve takiben ikincil reaksiyonlardır (yağ parçalanması ve tekrar polimerleşme). Biyokütle parçalanmasından sorumlu olan en önemli birincil bozunma, katı charı oluşturmak üzere 200-400 °C'de gerçekleşir. İkincil reaksiyonlar ise sıcaklığın ileri derecede artmasıyla katı matriksde gerçekleşir [52].

Sonuç olarak piroliz olayının işleyişi başta sıcaklık olmak üzere işletme şartlarına bağlıdır. Bu nedenle işletme şartlarına bağlı olarak piroliz prosesi, kendi içerisinde bir sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır.



Şekil 4.1. *Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler [53]*

4.1 Piroliz Yöntemleri

İşletme şartlarına, özellikle de biyokütlenin ısınma hızına bağlı olarak piroliz prosesi beş ana başlık altında sınıflandırılmaktadır: Bunlar karbonizasyon, geleneksel piroliz, katalitik piroliz, hızlı ve flaş piroliz prosesleridir. Piroliz parametreleri, proses

sıcaklığı, ısınma hızı, katı alıkonma süresi, biyokütle boyutu, katalizör kullanımına göre farklılık göstermektedir.

4.1.1 Karbonizasyon

Karbonizasyon, karbonlu metaryalin termal parçalanmasını, inorganik maddelerin charda artakalmasını ve sabit karbonlu bir kütle ile gelişmemiş bir por yapısı üretilmesini kapsamaktadır [54].

Karbonizasyon, maksimum aktif karbon üretimi için düşük ısıtma hızlarından yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif karbonun yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanılabilen yan ürünler verir [55].

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Sıvı ürün oluşumu 300^{o}C dolayında başlamakta ve 550-600^{o}C'ye kadar sürmektedir. Gaz ürün çıkışı ise 900-1000^{o}C'ye kadar devam eder [56].

4.1.2 Geleneksel piroliz

Geleneksel ya da yavaş piroliz düşük sıcaklık ve düşük ısınma hızlarında char üretimini gerçekleştirmek için binlerce yıldır kullanılmaktadır. Bu proseste, buhar alıkonma süresi çok yüksektir (5 dk-30 dk arasında) ve aynı zamanda buhar fazındaki bileşenler birbirlerini etkilemeye devam etmektedirler. Bununla beraber yavaş piroliz iyi kalitede biyoyakıt üretimine imkan vermeyen bazı teknolojik sınırlamalara sahiptir. Yavaş piroliz prosesindeki birincil ürünlerin parçalanması uzun alıkonma süresine bağlı olarak oluşmaktadır ve biyoyakıt verimi ve kalitesini ileri derecede etkilemektedir. Bununla beraber uzun alıkonma süresi ve düşük ısı transferi ekstra enerji girişini gerektirmektedir [57].

4.1.3 Katalitik piroliz

Flash, hızlı ve yavaş piroliz prosesleri ile biyokütleden elde edilen sıvıların, taşıma yakıtı olarak doğrudan kullanılamadığı literatürde ifade edilmektedir. Bu sıvı ürünler yüksek oksijen ve su içeriği nedeniyle çeşitli iyileştirme işlemlerine tabi tutulmalıdır. Aynı zamanda bu ürünlerin bir diğer olumsuz tarafı ise, geleneksel yakıtlarla çok az karışabilir özellikli ve daha az kararlı olmalarıdır. Elde edilen sıvı ürün (bio-oil) kalitesinin artırılması için katalitik piroliz uygulanır. Samolada ve ark göre (2000) biyokütlenin katalitik pirolizinden elde edilen pirolitik sıvı ürün, oldukça pahalı olan yeniden buharlaştırma ve yoğunlaştırma işlemlerini kapsayan ön iyileştirme tekniklerine tabi tutulması gerek kalmaz. Bu süreç de zeolitler ve inorganik materyaller gibi katalizörler biyokütle besleme malzemesi ile muamele edilir. Örneğin, bu amaçla kullanılan katalizörlere: doğal zeolit (A: HZSM5, FCC katalizörleri (FCC, B: Re USY),

alüminyum oksitler (α-, γ-Al_2O_3) ve geçiş metal katalizörlerini (Fe/Cr) örnek gösterebiliriz [58].

Oksijence zengin pirolitik sıvıların gerek benzin gerekse dizel yakıt olarak kullanılabilmesi için iyileştirilmeleri gerekmektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısıl değerli olup, kararsız ve korozif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Piroliz yağının bahsedilen bu problemlerinden dolayı ve özellikle taşıt yakıtı olarak da kullanılabilmesi için bir iyileştirme prosesine tabi tutulması gerekmektedir. Bu güne kadar piroliz yağının benzin, mazot, gazyağı, LPG gibi yakıtların kalitesine iyileştirilmesi için birçok teknik geliştirilmiştir. Bu metotlar şu şekilde sınıflandırılabilir: fiziksel metotlar (filtrasyon, çözücü ekleme, emulsifikasyon), esterifikasyon, gazlaştırma ve katalitik metotlar. Katalitik metotlardan olan hidrodeoksijenasyon ve katalitik parçalama (cracking) biyo-yağdan hidrokarbon yakıt üretiminde kullanılan iki önemli metottur [59].

Hidrodeoksijenasyon işlemi Co-Mo, Ni-Mo ve oksit formlarının alümina destekli katalizörler eşliğinde yüksek basınçlı hidrojen ve/veya CO ortamında gerçekleştirilir. Yapıdaki oksijen H_2O ve CO_2 formunda uzaklaştırılarak sıvı ürünün enerji yoğunluğu artırılır. Hidrojenleme işlemi iki aşamalı yapılmaktadır. Birinci aşamada katalizörsüz hidrojen ile muamele, ikinci aşamada katalizör eşliğinde daha düşük sıcaklıkta hidrojen ile muameledir. Sonunda elde edilen ürün genellikle CH_2 ile karakterize edilen alkanlardan oluşan yakıt özelliğindedir [60]. Hidrojenle muamele işlemi basınçlı ortamda gerçekleşmesinden dolayı karmaşık ekipmanlara ve ileri tekniklere ihtiyaç duymaktadır ve bu da maliyeti artırmaktadır.

Diğer yandan katalitik parçalama işlemi alimünasilikatlar ve zeolitler gibi katı asidik katalizörler varlığında gerçekleştirilen bir süreçtir. Bu süreçte biyo-yağ bileşenleri şekil seçici özelikteki bu zeolit katalizörlerin varlığında deoksijene olurlar. Bu yaklaşımda hidrodeoksijenasyon işleminin aksine ortama hidrojen verilmesine gerek yoktur ve oksijen, su ve CO_2 olarak bileşiklerin yapısından uzaklaşmaktadır. Hidrojenleme ile karşılaştırıldığında parçalama (cracking) metodu yüksek aromatik içerikli daha yüksek kalitede taşıt yakıtı özellikli sıvı ürün vermektedir. Katalitik parçalama terimi genel bir ifadedir piroliz sırasında veya piroliz sonrası elde edilen biyo-yağın tekrar buhar fazına geçirilmesi sırasında uygulanabilir. Katalitik pirolizde oluşan buharlar üretildikleri anda katalizör ile parçalama işlemine tabi tutulurlar. Bu işlem ile hem iyileştirme basamaklarından bir kaçı azaltılmış olur hem de üretilen biyo-yağ daha az oksijen içeriğine sahip olur. Biyo-yağın özelliklerinin iyeleştirilmesi için katalitik pirolizin bazı avantajları vardır. Deoksijenasyon buhar fazında piroliz ile eş zamanlı olarak gerçekleştiği için, yeniden ısıtma sırasında yoğunlaşmış moleküllerin polimerizasyonu önlenebilir. Buna ek olarak, anhidro şekerler gibi bazı bileşikler buhar fazında nispeten kararlıdır; bu nedenle kok oluşumuna sebep olmazlar [61].

Katalitik piroliz işlemi piroliz sırasında reaksiyona bir katalizörün girmesi ile benzin kalitesinde hidrokarbon yakıtların üretilmesine olanak sağlar. Katalitik piroliz sırasında dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon ile C-C bağlarının kopması sonucunda aramotik hidrokarbonlar, su ve karbondioksit oluşur. Katalitik piroliz işlemi katalizör, hammadde ve piroliz buharlarının birbiri ile ilişkisine göre iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerden birinde hammadde katalizör ile karıştırılarak veya reaktördeki katalizör yatağına beslenerek piroliz işlemi gerçekleştirilmekte diğerinde ise piroliz buharları reaktör içinde veya hemen dışında bulunan bir sabit katalizör yatağının içinden geçirilmektedir. Bu yöntemler plastik atıkların pirolizinde sırasıyla "sıvı-faz teması" ve "buhar-faz teması" metodu şeklinde adlandırılmaktadır [62].

Sıvı faz reaksiyonunda ince toz haline getirilmiş yüksek dış yüzey alanına sahip katalizör doğrudan plastik hammadde ile birlikte reaktöre konulur, reaktör operasyon koşullarına ısıtıldığı zaman iki madde eriyik halde karışır böylece plastikler katalizörün aktif bölgelerinde polimer zincirlerindeki ayrışmalar ile hafif ürünlere dönüşürler. Bu yöntem yüksek miktarda katalizör kullanımına sebep olur, buda maliyeti artıran önemli bir unsurdur. Bu yüzden katalizör mümkün olduğunca düşük ücretli olmalı ve rejenerasyondan sonra tekrar kullanılabilmelidir. Buhar fazı reaksiyonunda ise polimer öncelikle hidrokarbon buharlarına dönüşmektedir. Bu eriyik plastiklerin viskozitesini azaltmakta ve istenmeyen bileşiklerin ayrılmasına imkan vermektedir. Parçalanmış polimer zincirlerinden oluşan bu buharlar daha sonra katalizör yatağından geçirilerek ısıl bozunma ile oluşan bileşiklerin üzerinde bir reformasyon etkisi sağlanmaktadır.

Karıştırma işlemi hammadde ve katalizör arasında iyi bir yüzey etkileşimi sağlamaktadır. Ayrıca sıvı faz metodunda piroliz sırasında oluşan bütün buharlar katalizör yüzeyine adsorbe olabilmektedir ve katalizör gözeneklerine katalitik parçalanmanın gerçekleşebilmesi için daha iyi difüze olabilmektedir. Diğer taraftan katalizör yatağı yönteminde başlangıçta oluşan buharlar katalizör yüzeyine adsorbe olmakta ve gözenekler boyunca difüze olduktan sonra aramotik hidrokarbonlara parçalanmaktadırlar. Bu reaksiyon ayrıca yüksek miktarda kok oluşumuna sebep olmakta buda buharların katalizör gözeneklerine nüfuz etmesini engellemektedir. Ek olarak buhar faz metodunda birincil bileşikler katalizör yatağına ulaşmadan daha kararlı ikincil ve üçüncül bileşiklere dönüşebilmektedir. Buda oluşan sıvı ürünün kalitesini düşürmektedir. Bu nedenle sıvı faz karıştırma yöntemi buhar faz temasına göre daha iyi bir kütle transferi ve yüksek aromatik hidrokarbon verimi sağlamaktadır.

$AlCl_3$ gibi Lewis asitlerinin kullanıldığı homojen sistemlerde katalizörler, girdiler ve ürünler aynı fazdadır. Genelde girdi ve katalizörler sıvı fazdadır. Tepkime molekül ve ligandlar arasında kompleksleşme ve yeniden düzenleme ile meydana gelir. Öte yandan geleneksel katı asit katalizörler, nanokristal yapılı zeolitler, alüminyumlu killer ve alümina, silisyum oksit destekli katalizörler gibi heterojen sistemlerde girdiler ve

katalizörler farklı fazlarda yer alır. Çoğunlukla katı katalizörler ve gaz ya da sıvı girdiler kullanılır ve tepkimeye giren maddelerle yalnızca yüzeyde temas ederler. Diğer katalizörlerle kıyaslandığında, heterojen katalizörler ticari kullanıma uygundur. Bahsedilen bu katalizörler arasında en çok kullanılan moleküler eleklerden zeolit türevleri olmuştur [63].

Kimyasal bileşimleri çok benzer olmasına rağmen her bir zeolit türü kendi özel kristal yapısına sahiptir. Çoğu yapılar basit geometrik şekilde birleşmiş SiO_4, AlO_4 tetrahedralleri olarak görülür. Katyonların kanal içinde yer değiştirebilmeleri zeolitlere 'moleküler elek' özelliği kazandırır. Bu kanallar tetrahedrallerin birleşmesinden oluşan çok yüzeylilerin (polihedron) üç yönlü bağlanması şeklindedir. Zeolit katalizörler katı asit özelliğine, şekil seçiciliğe, yüksek aktiviteye, oksijenli bileşikleri C_1-C_{10} hidrokarbonlara dönüştürme gibi özelliklere ve düşük kok oluşumuna sahiptirler.

Katalitik piroliz esnasında hammadde ilk olarak küçük oksijenatlara parçalanır. Daha sonra bu oksijenatlar dehidrate olurlar. Dehidrate olan oksijenatlar zeolitin gözenekleri içine difüze olur ve aktif bölgelerde bir dizi oligemerleşme, dekarbonilasyon ve dehidrasyon reaksiyonuna maruz kalarak aromatikler, CO, CO_2 ve suya dönüşürler [64]. Zeolitlerin bir çok doğal türü olduğu gibi spesifik uygulamalar için yapay türleri de ticari olarak sentezlenmiştir.

Katalitik reaksiyonlar, kristalin katalizörlerinin boşlukları içerisinde gerçekleşir. Bu nedenle katalizör olarak kullanılacak malzemenin gözenek boyutları mutlaka reaksiyona girecek malzemelerin içeri girebileceği boyutlarda olmalıdır. Doğal zeolitlerin küçük gözenek boyu dağılımları ile katalitik reaksiyonlar için uygun olmamaları sentetik zeolit kullanımını gündeme getirmiştir. Şüphesiz sentetik zolitler arasında bu güne kadar katalitik piroliz uygulamalarında kullanılan en verimli tür ZSM5 olmuştur. Moleküler elek etkisi zeolit katalizörlerin katalitik seçiciklerini belirlemektedir. Oksijen atomu iskeletine bağlı bulunan iyonik hidrojen atomlarının (H^+) yüksek konsantrasyonu zeolit katalizörlerdeki diğer önemli özellikten biridir.

Zeolit katalizörler arasında ZSM5 parçalama (cracking) ve aromatikleştirme reaksiyonları ile ilgili katalitik aktivitesi sayesinde eşsiz özelliklere sahiptir. Bu özellikler; güçlü asidik bölgeler ve bu bölgelerin iç kristalin yüzeyinde kolay erişilebilirliği, yüksek silika-alümina oranı, iyi tanımlanmış üç boyutlu kanal sistemi, orta dereceli gözenek boyutu, ve hidrokarbonlar için yüksek nüfuz özelliği şeklinde sıralanabilir. ZSM5'in katalitik aktivitesi temel olarak gözenek yapısına ve asitliğine bağlıdır. Bununla birlikte ZSM5 özellikle sürekli operasyon halinde olan bir sistemde sanayi tipi üretimler için ekonomik olarak oldukça pahalı bir katalizördür. Bu yüzden bu tür katalizörler için deaktivasyon, rejenerasyon ve yeniden kullanım gibi konular endüstriyel kullanım noktasında önem arz etmektedir.

Katalizörler katalitik aktivitelerini ve ürün seçiciliklerini belirlemede önemli bir faktör olan Lewis ve Brönsted asit (Si – O(H) – Al) bölgeleri içerirler. Reaksiyon

ürünlerinin büyük çoğunluğu bu asit bölgelerin gücü, dağılımı ve yoğunluğu ile etkilenen karbonyum iyon kimyası (izomerleşme, zincir/beta-ayrılması, H-transferi, oligomerleşme/alkilasyon) ile belirlenir. Bunlardan Brönsted asit bölgeleri proton ekleme (H+) görevi üstlenirken, Lewis asit bölgeleri hidrit (H-) ayırma görevi yapar. Bu reaksiyonlar hidrokarbonların parçalanmasında farklı reaksiyon yolaklarına yön verir. Ayrıca bu asidik bölgeler silika ve alümina içeren katalizörlerde bulunan Al türleri ile de oluşturulur. Bu nedenle, katalizörün her bir birim hücre Al içeriği veya Si/Al oranı parçalama reaksiyonları üzerine gizli bir etkisi de olan asidik merkezlerin yoğunluğu ile oldukça ilgili bir durumdur. Çoğu sistemde katalitik parçalama mekanizması ya Lewis bölgesindeki hidrit ayrılması ile yada Brönsted bölgesindeki üretilen bir karbonyum iyonu ile, bir karbokatyon oluşumu üzerinden ilerler. Buna ek olarak, polimerler genellikle bazı çift bağlar ve dallanmalar içerir, bunlar karbokatyon oluşumu için daha reaktif noktalardır.

Plastiklerin katalizörsüz pirolizi işlemi bir radikal üzerinden yürür ve bu radikallerin C-C bağlarının kopması ile etilen ve propilen gibi olefinler oluşur. Bunlar ve yeni radikaller disproporsiyonlaşma gibi terminasyon reaksiyonları ile farklı olefinlere ve alkanlara dönüşür. Katalitik reaksiyonlarda bunun aksine dallanmış ürünlerin artışına sebep olan yapı izomerleşmesi parçalanma reaksiyonları ile birlikte oluşur. Ek olarak oligemerleşme, halkalaşma ve aramotikleşme reaksiyonları da parçalanma reaksiyonları ile birlikte meydana gelebilir [65].

Brönsted asit bölgeleri aromatiklerin üretimi için gereklidir. Gözenek yapısı da ayrıca önemli bir unsurdur. Araştırmacılar biyoyağdan aromatiklerin üretiminde gerçekleşen şekil seçici reaksiyonlardaki seçiciliğin hem yapının hem de katalizörün aktif bölgelerinin bir fonksiyonu olduğunu bulmuştur. Bridgwater (1994), aromtikleşme reaksiyonlarının hidrokarbonların zeolitler üzerindeki reaksiyonlarında önemli bir basamak olduğunu bildirmiştir [66]. Huber ve Corma (2007) ise siklik ve aromatik bileşikleri oluşturmak için parçalanma ile elde edilen olefinlerin oluştuğu Diels-Alder reaksiyonu ile aromatikleşmenin yürüdüğünü bildirmişlerdir. Asitlik özelliği katalitik parçalama reaksiyonlarında katalitik aktivite için birincil gereksinimlerden biridir. Bu özellik yukarıda bahsedilen katı asit özellikli bölgelere göre doymamış hidrokarbonlara bir proton vermeye veya bir elektron alıcısı gibi davranarak katalizör içine absorplanmış molekülden bir hidrit iyonu almaya yarar. Si/Al oranının değişimi katalizörün yapısını etkilemezken asitliğini değiştirir. Bu oran artıkça katalizörün asitliği de artar ve buda üretilen biyoyağın kalitesinin artmasını sağlar [67].

4.1.4 Flaş piroliz

Biyokütlenin flaş pirolizi, sıvı ürün verimini % 75'e kadar yükseltebilen bir prosestir. Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtın üretimi için gelecek vadeden bir proses

olarak değerlendirilmektedir. Bu proses, 450^{o}C ve 1000^{o}C arasındaki yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve çok kısa gaz alıkonma süresinde (1 s'den az), partiküllerin yüksek ısınma hızıyla beraber inert bir atmosferde hızlı buharlaştırma ile karakterize edilebilmektedir. Ancak bu proses bazı teknolojik sınırlamalara sahiptir. Sıvı ürünün düşük termal kararlılığı ve korozifliği, sıvı üründeki katılar, karbonize ürünün katalitik hareketiyle zamanla viskozitenin artışı, yağdaki alkali konsantrasyonu ve yüksek pirolitik su miktarı birer sınırlama olarak ortaya çıkmaktadır [68].

4.1.5 Hızlı piroliz

Biyokütleden elde edilmek istenen sıvı ürün veriminin yüksek olması istendiğinde hızlı piroliz tercih edilen kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin uygulanması için gerekli bazı koşullar şöyle sıralanabilir:

1. Yüksek ısıtma hızları (>100^{o}C/dak),
2. Öğütülmüş biyokütle (parçacık boyutu<1mm),
3. İyi bir sıcaklık kontrolü (500^{o}C),
4. Piroliz buharlarının ani soğutulmasıdır. Bu piroliz tekniği ile elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oranlarda oksijenli bileşikler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerdiği görülmektedir. Bu nedenle sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılmalarından önce karakterize edilmeleri ve yakıt kalitelerinin arttırılması gerekmektedir [69].

Hızlı piroliz prosesi, gıda aromaları, özel kimyasallar ve yakıt üretimi için geliştirilmiştir. Ticari prosesler de piroliz buharlarının reaktörde kalış zamanı 30-1500 milisaniye arasında olup, reaktör sıcaklığı 500^{o}C civarındadır. Organik buharların kalma zamanının ve proses sıcaklığının kontrolü ile kimyasal öneme sahip bir çok ara ürün, daha fazla bozunmadan, muhafaza edilebilmektedir [70]. Char, piroliz sonucu oluşan katı kalıntıdır. Yüksek oranda (˜ % 85) karbon içerir, bazı oksijen ve hidrojen bileşikleri içerebilir. Kömür aynı zamanda char olarak da bilinir, orta derece sıcaklıkta tercih edilen bir üründür. Termodinamik denge hesaplaması, çoğu biyokütlenin char veriminin %35'den fazla olmayacağını gösterir [71].

4.2 Pirolize Etki Eden Faktörler

Biyokütlenin pirolizi; biyokütle dönüşüm süresini veya ürün dağılımı ve kalitesi ile piroliz verimini etkileyen, hammadde, parçacık boyutu, ısıtma hızı ve sıcaklık gibi çeşitli işletme parametrelerine bağlıdır. Literatürde, piroliz ürünlerinin kalitesini ve verimini arttırmak için pirolizi etkileyen faktörlerin değişen koşullarda denenmesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır.

4.2.1 Hammadde

Biyokütle, genel olarak canlı ve ölü bitki hücrelerinden türemiş kompleks ve heterojen hammaddelerdir. Yapı ve bileşimleri, biyokütlenin türediği tür ve bitkiye göre çeşitlilik gösterir [72]. Biyokütle, doğal polimerik maddelerin üç temel grubundan oluşur. Bu gruplar selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütlenin içerdiği diğer bileşikler, ekstraktifler (daha küçük organik molekül ya da polimerler) ve mineraller (inorganik bileşikler) olarak gruplandırılabilir. Bu gruplar, farklı biyokütle çeşitlerinde farklı oranlarda bulunur. Bu oranlar pirolizin ürün dağılımını etkiler.

Pirolizde hemiselüloz ve selüloz bozunmasının birincil ürünleri yoğuşabilir uçucular yani sıvı ürünler ve gaz ürünlerdir. Lignin sıvı, gaz ve katı ürünler olarak bozunur. Ekstraktifler, basit buharlaşma ve bozunma ile sıvı ve gaz ürünleri oluştururken, mineraller ise char içinde kalarak, kül adı verilen maddeyi oluştururlar. Biyokütledeki mineraller, özellikle de alkali metaller, piroliz üzerinde katalitik bir etki yaratabilir. Bu etki bazı koşullarda char verimini ve bunun yanında char verimi ile direkt olarak ilişkilendirilebilen kül etkisini arttırır. Mineraller ayrıca, charın reaktivite ve yanma gibi özelliklerini de etkiler [73].

Hammadde partikül boyutu da piroliz üzerine etkilidir. Büyük partikül boyutlarında, ürünlerin alıkonma süresi, birincil reaksiyonlar tarafından üretilen uçucuların ikincil reaksiyonları ile sonuçlanacak kadar yeterli bir uzunluktadır. Ayrıca büyük partikül boyutu büyük sıcaklık farklılığı sağlar. Bir partikülde nem bulunuyorsa, yüzeyin parçalanmasına neden olacak kadar şiddetli bir şekilde yüzeyden uzaklaşır [74].

4.2.2 Parçacık boyutu

Biyokütlenin sahip olduğu parçacık büyüklüğünün piroliz işleminin ısı ve kütle aktarım olayları üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Artan parçacık boyutu, büyük sıcaklık farklılıkları gösterir ve yaklaşık 500^{o}C'den daha yüksek dış sıcaklıklar için gaz verimindeki artışlara neden olan ikincil reaksiyonların oluşmasından dolayı sıvı veriminde azalmaya neden olmaktadır. Aynı zamanda parçacıkların büyük olması elde edilen bio-oildeki su içeriğinin artmasına ve char içeriğindeki karbon miktarının azalmasına yol açmaktadır [75].

4.2.3 Isıtma hızı

Hızlı ısıtma, bio-oil verimini arttırmaktadır. Bio-oil verimini azaltan ve kaliteyi düşüren ikincil reaksiyonların oluşmasını engellemek için hızlı bir ısıtma ve birincil buharların hızlı bir şekilde soğultulması gerekmektedir. Sıcaklık, char verimini ve kalitesini de önemli oranda etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklar, daha uçucu olan maddelerin ayrılmasına neden olacağından piroliz işlemi sonrasında ortaya çıkan charın

veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Ayrıca, düşük sıcaklıklar karbon içeriğinin tamamında daha yüksek miktarlarda pıhtılaşmamış katıya yol açan biyokütlenin tamamlanmamış ayrışmasına yol açabilmektedir. Sıcaklığın artışı ile yüksek sıcaklıklarda elde edilen charın içeriği de değişim gösterebilmektedir [76].

Bio-oil verimi, piroliz sıcaklıklarının genellikle 400-600^{o}C'ye kadar artmasıyla artmaktadır ancak diğer çalışma koşullarınada bağlı olarak değişim göstermektedir. Çeşitli hammadde tipleri için, piroliz sıvısını maksimum veriminin yaklaşık 400-600^{o}C sıcaklıklarda elde edildiği ve char veriminde tutarlı bir azalma, buna karşılık piroliz gazı veriminde artış elde edildiği literatürdeki diğer çalışmalarda görülmektedir. Bu sıcaklık aralığının üstünde, buhar ayrışmasına neden olan ikincil reaksiyonlar daha baskın hale gelmektedir ve bio-oil verimi azalmaktadır [77].

Piroliz gazının daha yüksek ürün verimleri, karbondioksit ile karşılaştırıldığında karbonmonoksit ve metan üretiminin artmasına bağlı olarak, 500^{o}C'den daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında elde edilmektedir [78].

4.2.4 Alıkonma süresi

Alıkonma süresi, uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlemlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağlantı vardır [70]. Biyokütlenin piroliz işlemi sırasında önemli miktarda buhar oluşur. Piroliz buharı, termal parçalama, yeniden polimerizasyon ve bio-charın tekrar yoğuşması 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 hızla uzaklaştırmak 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 alıkonma süresine yol açar [79].

4.2.5 Sıcaklık

Piroliz, ısıl bozundurma işlemi olduğuna göre sıcaklık önemli bir parametredir. Hammaddenin pirolizi sıcaklığın etkisi ile başlar ve devam eder. Genel olarak artan sıcaklık ile piroliz dönüşümünün arttığı, katı veriminin azaldığı görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa kadar (500^{o}C civarı) artmakta daha sonra azalmaktadır. Artan sıcaklık ile hem piroliz dönüşümünün artmasına hem de belli bir sıcaklıktan sonra sıvı veriminin düşmesine paralel olarak gaz ürün verimi artar [80].

Sıcaklığın ürün verimine etkisi olduğu gibi ürün bileşimine de etkisi vardır. Örneğin selüloz, 250 ila 270^{o}C'ye yavaşça ısıtıldığında büyük oranda CO, CO_2 içeren önemli miktarda gaz oluşur. Karbonoksitlerin, hidrokarbonların ve hidrojenin miktarı artan

sıcaklıkla değişir. Düşük sıcaklıklarda hidrojen ve hidrokarbonlar az iken karbonoksitler daha çoktur. Sıcaklık arttıkça hidrokarbonlar artar. Bunların artışı hidrojen oluşumunun baskın olduğu 700^{o}C'ye kadar devam eder. Yine artan sıcaklıkla karbonoksitler ve hidrokarbonlar gittikçe azalır [2].

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)

Şayet bio-oil üretilmesi istenen esas ürünse, sıvı ürün verimini maksimize etmek üzere hızlı veya flaş piroliz yöntemleri tercih edilir. Hızlı pirolizde yüksek sıvı ürün verimi elde etmek için orta piroliz sıcaklıklarında (450-650^{o}C), 2 mm'den küçük partikül büyüklüklerinde, yüksek ısıtma hızlarında, kısa buhar alıkonma sürelerinde ve piroliz buharlarının ikincil reaksiyonların oluşmasına izin verilmeden hızlı bir şekilde kondense edildiği şartlarda bir piroliz prosesinin uygulanması gerekir. Ayrıca, oluşan birincil charın, birincil reaksiyonlarla oluşan piroliz buharları üzerine katalitik bir etki oluşturarak ikincil char, gaz ve su buharı oluşturmasını önlemek üzere birincil piroliz buharlarının hızla uzaklaştırılması da genel bir ihtiyaç olarak görülmektedir [70].

Bio-oil ayrıca piroliz sıvısı, piroliz katranı, crude oil, odun sıvısı veya odun distilatı olarak da adlandırılır. Bio-oil, önemli miktarda suyun yanı sıra asitler, alkoller, ketonlar, aldehitler, fenoller, eterler, esterler, şekerler, furanlar, alkenler, azotlu bileşikler ve bir miktar katı partikül de içerebilen koyu kahverengi ve akıcı bir organik sıvı karışımıdır. Bio-oil'in nihai su içeriği, kullanılan biyokütlenin başlangıç nem içeriğine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak piroliz sırasında çeşitli reaksiyonlarla oluşan suya bağlıdır. Molekül ağırlığı oldukça yüksek olan pirolitik ligninin varlığında bio-oildaki bazı bileşenlerin güvenilir bir biçimde tanımlanması oldukça güçtür. Piroliz sıvısının üst ısıl değeri 15-20 MJ/kg civarında olup bu değer geleneksel petrol türevi yakıtların yarısı kadardır. Bunun nedenlerinden biri bio-oilin oksijen içeriğinin yüksek oluşudur [81].

Yüksek oksijen içeriğinin yanı sıra diğer istenmeyen karakteristiklerinden biri karboksilik asitlerin varlığı nedeniyle 2-3,7 civarında olan düşük pH değeridir. Bu özellikleri nedeniyle pek çok yapı için potansiyel olarak koroziftir ve depolanması sırasında polimerizasyon, eterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarıyla büyük moleküller oluşturan kimyasal reaksiyonların meydana gelebilmesi ve % 0,01-1 civarında katı maddenin bio-oil tarafından alıkonması gibi nedenlerden dolayı yüksek kararsızlığa sahiptir [52].

Şekil 4.2'de bio-oil olarak adlandırılan piroliz sıvı ürünü görülmektedir.

Şekil 4.2. *Piroliz sıvı ürünü (bio-oil) [82]*

4.3.2 Gaz ürün

Ligno-selülozik biyokütle pirolizi sırasında elde edilen kondense olmayan gaz, karbondioksit, karbonmonoksit, hidrojen, metan, etan ve etilen gibi düşük karbon sayılı hidrokarbonların yanı sıra az miktarlarda propan, amonyak, azot oksitler, kükürt oksitler ve düşük karbonlu alkolleri içerebilir. Pirolitik gazın tipik üst ısıl değeri bileşimine bağlı olarak 10 ile 20 MJ/Nm^3 arasında değişebilir. Biyokütle pirolizinin birincil ürünü olan CO_2 ve CO, esasen karbonil (C = O) ve karboksil (COO) gruplarının reforming ve bozunması sonucu oluşurlar. H_2, yüksek sıcaklıklarda C-H ve aromatik C =C gruplarının reformingi ve ikincil bozunması sonucu oluşurken, CH_4 başta olmak üzere hafif hidrokarbonlar, zayıf bağlı metoksi (-O- CH_3) ve metilen (-CH_2-) gruplarının bozunmasının yanı sıra oksijenli bileşiklerin ikincil bozunması sonucu oluşur [81]. Piroliz gazının, ısı veya elektrik üretmek için doğrudan kullanımı, hem direkt hem de kömür ile birlikte yakma, metan ve hidrojen gibi bireysel gaz bileşenlerin üretilmesi veya sentez yoluyla sıvı biyoyakıtların üretilmesi gibi çok sayıda uygulamada kullanılabilme potansiyeli vardır. Bazı uygulamalarda, sıcak pirolitik gaz inert süpürücü gazın ön ısıtılması amacıyla kullanılabilir veya taşıyıcı gaz olarak piroliz reaktörüne geri beslenebilir [52].

4.3.3 Katı ürün (Char)

Odun kömürü olarak da adlandırılan char, dönüşmemiş organik katıları ve biyokütle bileşenlerinin kısmi veya tam bozunmasından elde edilen karbonlu artıkları ve mineral yapılarını içeren ana katı üründür. Goyal vd., (2008) göre charların fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri kullanılan biyokütlenin tipine ve piroliz operasyon

şartlarına bağlıdır. 300-800^{o}C aralığında yürütülen yavaş piroliz işlemlerinde bio-oil veriminin azalmasıyla, char veriminin yüksek olduğu bir durum ortaya çıkar. Yüksek üst ısıl değer, charları kömürün yerine kullanılmak üzere bazı yakıt uygulamalarında tercih edilebilir yapar. Ayrıca piroliz sırasında charın oluşan mikroskobik yüzey yapısı, özellikle fiziksel veya kimyasal olarak aktive edildikten sonra organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonu ve filtrasyonu için kullanılmaları açısından bir potansiyel kazandırmaktadır [58].

Bio-charlar yapılarında bir dizi bitki besin maddelerinin bulunmasının bir sonucu olarak, toprak ıslahında kullanılabilir olmaları nedeniyle de önemlidirler. Bio-charın toprak ıslahında kullanımı atmosferik karbonu da azaltan bir etki oluşturabilir. Bio-charın yapısında bulunan makro ve mikro besin maddelerinin tür ve miktarları, esas olarak biyokütle tipi ve piroliz koşullarına bağlı olarak geniş bir aralıkta değişmektedir. Piroliz sıcaklığındaki artış, daha yüksek sıcaklıklarda biyokütle ağırlık kaybının yüksek oluşuna bağlı olarak chardaki besin elementlerinin konsantrasyonlarının artışıyla sonuçlanmaktadır [52]. Şekil 4.3'de char olarak adlandırılan piroliz katı ürünü görülmektedir.

Şekil 4.3. *Piroliz katı ürünü (char) [83]*

5. LİTERATÜR ÖZETİ

5.1 Mantar Kompostu

Mantarlar, gerçek bir çekirdeği olan ve kloroplast içermeyen, siliyer sporlar (*Zoospores*) gibi bazı üreme aşamaları dışında hareketleri olmayan, vücutları kitlesel filamentli tüplere, kitin veya selülozdan oluşan bazı karbonhidratlara ek olarak hücre çeperine veya her ikisine birden sahip olan canlı organizmalardır [84]. Mantarlar âlemi, *Mastigomycota, Zygomycota, Ascomycota, Basidiomycota* ve *Deuteromycota* olmak üzere beş ana bölümden oluşmaktadır.

Günümüzde mantarların insan beslenmesi ve sağlığı açısından değerinin daha iyi anlaşılmasıyla birlikte kültür mantarı yetiştiriciliğine olan ilgi de artmıştır. *Pleurotus ostreatus* mantar türü (istiridye mantarı), *Agaricus bisporus*'tan sonra mantar türünün çevresel kontrole çok az ihtiyaç duyduğu, hastalık ve zararlı böceklere karşı dirençli olması istiridye mantarının üretimini diğer mantar türlerinin üretimine kıyasla daha cazip kılmaktadır [85].

Yüzyıllardır insanoğlu için iyi bir gıda kaynağı olan mantarlar, yüksek protein ve vitamin içeriğinin yanı sıra; lif, karbonhidrat ve mineral maddeler bakımından zengin olup, düşük yağ oranına sahip olan değerli bir gıdadır. Mantarlar sindirimi kolay proteinlere sahip olmaları nedeniyle diğer sebzelerden ayrılmaktadırlar (Demir 2003). Bitkisel et olarak adlandırılabilecek istiridye mantarı insan sağlığı açısından taşıdığı yüksek besleyicilik değeri, tıbbi özelliklerinin yanında kaliteli aroma ve lezzetiyle değerli bir protein kaynağı olarak son derece dikkat çekicidir. Dünya nüfusunun % 30'unun proteince yetersiz beslenmekte olduğu ve taze mantarların yaş ağırlık üzerinden % 4 protein içerdiği düşünüldüğünde, mantarlar beslenme açısından alternatif olarak son derece cazip hale gelmektedir [86].

Türkiye mantar yetiştiriciliği için uygun koşullara sahip olmasına rağmen, bu alandaki bilgi eksikliğinden dolayı işletmelerin yaygınlaşmasında istenen seviyeye ulaşılamamıştır. Kültür mantarı yetiştiriciliğinde şapkalı mantar (*Agaricus bisporus*) en çok yetiştirilen mantar türüdür. Şapkalı mantar yetiştiriciliğindeki ilk basamak dengeli ve yüksek nütrient içeriğine sahip bir kompost materyalinin hazırlanması basamağıdır.

Agaricus bisporus türünde kompost yapımında genellikle buğday samanı/sapı, çeltik samanı/sapı, mısır koçanı, at gübresi, tavuk gübresi, melas, kepek, pamuk tohumu küspesi gibi materyaller kullanılmaktadır. *Pleurotus* ve *Hercum* türler ile *Lentnula edodes* ve *Ganoderma lucdum* gibi türlerin yetiştirme ortamında farklı ağaç türlerinin talaşı, buğday veya çeltik samanı/sapı, çay atıkları, fındık zurufu atıkları, kepek, pamuk tohumu küspesi gibi ülkelere hatta bölgelere göre değişebilen materyal tek veya karışımlar halinde kullanılmakta ve üretim sonrası bu materyaller içeren atık mantar kompostu açığa çıkmaktadır [87].

Türkiye *Pleurotus* türlerinin yetiştiriciliğine yönelik ilk çalışmalar 1980'li yıllarda başlayıp üzerinde çok sayıda bilimsel araştırma yapılmış olmasına rağmen, günümüzde ticari anlamda *Pleurotus spp.* üretiminde istenilen noktaya gelinememiştir. Dünyada üretilen yemeklik mantarın % 40-50'si taze olarak tüketilmektedir. Hasat edilen mantar yüksek nem ve enzim içeriği nedeniyle ancak 1-7 gün süreyle depolanabilmekte ve depolama sürecinde hızla kalite kaybı görülmektedir. Bu değişimler yemeklik mantarların taze olarak tüketimini sınırlamakta, bu yüzden mantarlar konserve, dondurma veya kurutma gibi muhafaza işlemlerine tabi tutularak raf ömürleri uzatılmaktadır [88]. Şekil 5.1'de istiridye mantarı görseli yer almaktadır.

Şekil 5.1. *Pleurotus ostreatus (istiridye mantarı)*

Pleurotus spp.'nin tüm dünyada en fazla üretilen mantar türleri içerisinde, *Agaricus spp.* ve *L. edodes*'ten sonra 3. sırada yer aldığı ve üretim miktarının ise, yıllık bir milyon tondan daha fazla olduğu, şapka yapılarının; midye kabuğu ve spatul benzeri, sap yapılarının ise eksantrik veya lateral olmalarından dolayı istiridye mantarları (oyster mushroom) olarak adlandırılmaktadırlar [89].

Türkiye florasında da bulunan ve halk arasında kavak, kayın, dil, kulak, melek mantarı vb. yöresel isimlerle anılan *Pleurotus* türleri dünyanın hemen hemen bütün ılıman iklim bölgelerinde; kavak, kayın, meşe, karaağaç, akçaağaç, ıhlamur, söğüt, ceviz ve kestane gibi birçok ağaç türünün çürümüş gövdelerinde yabani olarak kendiliğinden yetişmektedir [90]. 1914'lü yıllarda Almanya'da başlayan çalışmalarla ilk olarak bu mantar türleri kavak kütükleri üzerinde yetiştirilmiştir. Ancak doğaya bağlı olarak yapılan geleneksel yöntemlerle düşük randıman elde edilmiştir. 1959 yılında talaş üzerinde yetiştiriciliğinin yapılmasıyla yetiştiricilik açısından önemli bir gelişme kaydedilmiştir. 1970 yılından itibaren yetiştiriciliğinde hububat saplarının kullanılmaya başlamasıyla birlikte *Pleurotus* türlerinin ticari olarak üretimi başlamıştır [91].

Mantar kompostunun hazırlanmasındaki amaç; Kompostlaşma aşamalarında dominant hale gelen mikrobiyal kommunitelerin yok edilerek Agaricus bisporus misellerinin büyümesini teşvik eden bir substrat hazırlamaktır. Kompostlaşma süreci; buğday, saman veya diğer bitki artıklarının termofilik organizmalar tarafından doğal olarak parçalanması ve humifikasyonu süreci olarak da tanımlanmaktadır [92].

Optimal koşullar sağlandığında kompostlaşma prosesi 3 fazda gerçekleşir:

1. Mezofilik faz, birkaç gün sürer,
2. Termofilik faz, birkaç gün ile birkaç ay arasında değişir,
3. Soğuma ve olgunlaşma fazı, birkaç ay sürer.

Günay'e göre (1995) mantar kompostunun hazırlanmasında ortama tampon maddeler katılmaktadır. Tampon maddeler daha çok kompost pH'nı ayarlamakta rol oynamaktadır. Bunun yanında kompostun hazırlanışı esnasında aktarım yapılırken materyalin bir birine yapışmasını engelleyerek su tutma kapasitesini arttırma özelliğine sahiptir. Aynı zamanda bu tampon maddeler (kireç, mermer tozu, alçı) mantarın metabolizmasında gerekli olan kalsiyum tuzlarını da mantara sağlamaktadır. Kompost oluşumu sırasında mantar yağlı bir görüntüye sahipken kirecin ortama katılmasıyla mat bir görüntü elde edilir. Böylece havanın mantar kompostundan daha iyi geçişini sağlar [93]. Şekil 5.2 mantar kompostuna aittir.

Şekil 5.2. *Öğütülmüş mantar kompostu*

Dünya'da 2016 yılında 10 milyon tonun üzerinde mantar üretildiği belirtilmektedir. Sırasıyla Çin, İtalya, ABD, Hollanda ve Polonya en fazla mantar üretimi yapan ülkeler olarak karşımıza çıkmaktadır [94].

Türkiye'de ise ilk olarak 1960'lı yıllarda kültürü yapılmaya başlanan mantar, 1990'lı yıllardan itibaren ticari olarak değer kazanmış ve bu tarihten itibaren ticari bir sektör olarak gelişmeye başlamıştır. 1973 yılında 80 ton olan Türkiye mantar üretimi zamanla artarak 2008 yılında 26 bin tona, 2016 yılında ise 40,2 bin tona ulaşmıştır. 2016 yılında Türkiye'de en fazla kültür mantarı üretimi yapan iller sırasıyla Antalya, Burdur, Konya ve Kocaeli olmuştur [95]. Çizelge 5.1'de 2001-2016 yılları arasında Türkiye'deki mantar üretim miktarları verilmiştir.

Çizelge 5.1. *Türkiye mantar üretimi [96]*

Yıllar	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**	**2005**	**2006**	**2007**	**2008**
Mantar üretimi (ton)	9.000	11.000	13.000	15.000	17.000	21.833	23.426	26.526
Yıllar	**2009**	**2010**	**2011**	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**
Mantar üretimi (ton)	19.501	21.559	27.058	33.750	34.494	38.767	39.495	40.272

Mantar yetiştiriciliğinde üretim sonrasında ortaya çıkan materyale atık veya kullanılmış mantar kompostu/substratı (AMS) adı verilmektedir. Her geçen yıl artan mantar üretim, hasattan sonra atık haline gelen kompost miktarında da artışa sebep olmaktadır. Yıllık açığa çıkan AMS miktarının Türkiye'de 170-250 bin ton iken, dünyada yaklaşık olarak 50 milyon ton olduğu hesaplanmaktadır. Açığa çıkan AMS organik madde kaynağı, fide üretim ve topraksız kültürde yetiştirme ortamı, farklı mantar türlerinin üretiminde kompost, mantar yetiştiriciliğinde örtü toprağı, hayvan yem, vermikompost üretim, biyoremedasyon, bitki hastalıkları için biyokontrol ajanı, enzim ve biyogaz üretim gibi birçok alanda kullanılabilmesine rağmen yeterince değerlendirildiğini söylemek mümkün değildir. AMS içeriğinde kompost materyal atıklarının dışında yetiştirilen türe bağlı olarak örtü toprağı atıkları, mikroorganzmalar, mantar misel ve primordiyumu ile hücre dışına salınmış olan sindirim enzimler bulunmaktadır. AMS'nin içeriği; üretilen mantar türü, kompost yapımında kullanılan materyal, kompostlama işlem, taze veya olgunlaşmış olup olmaması ve örtü toprağı kullanılıp kullanılmamasına bağlı olarak değişebilmektedir [87].

Tüm kompostlar aynı miktar kirece ihtiyaç duymaz. Kirecin pH'sı düşük olan kompostta dengeleyici etkisi vardır. Kireç eklenmediğinde komposttaki amonyum içeriğine bağlı olarak pH düşer. Amonyum içeriği arttırıldığında eğer ortamda kireç yoksa mikroorganizmalar üzerinde zararlı bir etki yaptığı gözlenmiştir. Tavuk gübresi miktarının arttırılması etkiyi arttırmış ve buna bağlı olarak amonyum miktarı ve pH artmıştır. Kireç ilavesi ile pH düşürülerek pH'nın stabil kalması sağlanırken dolum

esnasında kültürün komposta daha iyi sarımı sağlanmaktadır. Amonyum ayrışması (NH_4^+, NH_3^+, H^+) pH'yı etkilemektedir.

NH_4^+ azalırken ortamda serbest NH_3 artmasıyla pH miktarının azaldığı gözlenmektedir. Fazla miktar NH_3 ise mikroorganizmalar için zararlıdır. NH^+_4 mantar miselleri tarafından absorbe edilen bir azot kaynağıdır. Kompostta serbest NH_3 bulunması NH_4^+ ve pH'nın düşük seviyede olduğunu garanti etmektedir. Kireç ilavesiyle bu durum desteklenerek sabitlenmektedir. Sıcaklığın artmaya başladığı dönemde amonyum oranı ve pH düşmekte ancak önceden ilave edilen kireç pH sabitlemede kullanılan önemli bir faktör rolü üstlenmektedir [93].

5.2 Midye

Midyeler, bisus iplikleri yardımıyla deniz ortamında buldukları herhangi bir zemine tutunarak yaşarlar. Genellikle sabit ve hareketsiz bir tür olan Mytilus galloprovincialis ayağı sayesinde bazen pasif olarak yer değiştirebilir. Tutundukları kayalardan aldıkları kalsiyum karbonat kabuk büyümesinde etkendir [97].

Midyeler, sert zeminlere yapışarak yaşayan, deniz suyu içindeki plankton ve asılı haldeki organik ve inorganik maddeleri filtre eden omurgasız canlılardır. Tükettikleri besin kaynakları detritus, bakteri ve fitoplankton olmakla birlikte, midyelerdeki filtrasyon kapasitesi o kadar iyidir ki 5 mikronun altındaki alg, bakteri ve detritusu bile besin olarak tüketebilmektedirler [98]. Bundan dolayı ortamdaki birçok kirlilik etkenine de maruz kalabilirler.

Midyeler, % 5-40 arasındaki tuzluluk değişiklerine dayanabilmektedir. Midyelerin büyümeleri için en uygun tuzluluk oranı % 15-25 arasındadır. Belli 30 tuzluluktaki suda uzun müddet yaşayan midyelerin bulunduğu ortamın tuzluluğu % 5 ten fazla ani bir şekilde değişecek olursa midyelere ölmektedir. Tuzluluk oranı fazla olmayan (% 5-10 arasındaki) ortamlarda ise midye beslenebilmekte fakat iyi büyümemektedir [98].

Midye kabuğunun ana maddesi kalsiyum karbonattır ($CaCO_3$) ancak 700^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda ısıl işlem uygulandığında $CaCO_3$, antibakteriyel etkisi olan kalsiyum okside (CaO) dönüşür. CaO' in güçlü antimikrobiyel etki gösterdiği kanıtlanmıştır. Midye kabuğu alkalitesi ile ilgili yapılan deneyler sonucunda, Midye kabuğu çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda pH' sının 12'den yüksek olduğu ortaya konmuştur. Bunun sonucunda kuvvetli alkaliteye sahip olan Midye kabuğu çözeltisinin antimikrobiyel etkisinin, içeriğindeki hidroksit iyonunun (OH^-) hücre duvarını aşarak hücreyi hidroliz etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [99].

Atar ve Alçiçek' e göre (2009) kabuklu su ürünleri atıkları diğer su ürünleri atıklarına kıyasla daha büyük bir hacme sahiptir. Bu ürünlerde kabuk çıkarma işlemi sonrası % 80'e varan atık ürünler ortaya çıkmaktadır. Birçok ülkede karides, yengeç, midye ve istiridye işleme atıklarından çeşitli endüstriyel ürünler elde edilmekte ve bu

ürünlerden farklı sektörlerde yararlanılmaktadır. Ancak ülkemizde bu atıklardan tam olarak faydalanılamamaktadır [100].

Kabuklu su ürünlerinin işlenmesi sırasında, yaklaşık % 70-80 civarında atık meydana gelmekte, bu atıklar; kabuk, iç organ, kuyruk, yenilemeyen vücut kısımları ile işleme sıvılarından oluşmaktadır.

Türkiye'de kabuklu su ürünleri için verilen üretim miktarları, karides için 6383-890, istiridye için 2471-840, akivades için 13.207-3585, salyangoz için 6100-3638, midye için 6328-1800 ton olarak bildirilmiş fakat artıkların miktarı ve değerlendirilmesine yönelik herhangi bir bilimsel veriye rastlanılmamıştır [101].

Akdeniz midyesi (*Mytilus galloprovincialis*) doğal olarak Akdeniz sahillerinde yayılım göstermektedir. Avrupa'da Kuzey Batı İspanya (Galiçya Bölgesi)'da, ülkemizde ise Karadeniz kıyısal alanı, İstanbul Boğazı ve Marmara Denizi'nin bütün sahillerinde de doğal olarak bulunmaktadır [102].

Midyeler, tuzluluğun ‰5-40 arasında olduğu bölgelerde dağılım gösterebilmektedirler. Optimum tuzluluk değeri ‰18-20'dir. Midyelerin sıcaklık toleransı da geniştir. Ülkemizde Batı Karadeniz'den İzmir Körfezi'nin Güney kesimlerine kadar geniş bir coğrafi alana yayıldıkları bilinmektedir [103]. Şekil 5.3 ve 5.4'de Mussel Shell ve *Argopecten Gibbus Curved* midyelerine ait görseller yer almaktadır.

Şekil 5.3. *Mussel Shell (deniz midyesi)*

Şekil 5.4. *Argopecten Gibbus Curved (tarak midyesi)*

5.3 Katalizörler

Homojen, Heterojen ve Enzimatik Katalizörler olarak ayrılmaktadır.

Homojen Katalizörler; Biyodizel üretiminde en çok tercih edilen katalizör grubu homojen katalizörlerdir. Çünkü bu katalizörlerin kullanımı kolaydır ve reaksiyonun tamamlanması kısa sürede gerçekleşir.H_2SO_4, NaOH ve KOH gibi hem asit hemde bazlar bu grup altında kullanılan katalizörlerdir. Katalizör, karbonil grubuna nükleofilik atak yaparak reaksiyonu başlatır. Homojen katalizörlerin en önemli avantajı, reaksiyonun gerçekleşmesi için ılıman çalışma şartlarını gerektirmesidir. Homojen katalizörlerin en önemli dezavantajları ise atık su oluşturması ve geri kazanılmasındaki zorluklardır [104].

Heterojen Katalizörler: Biyodizel üretiminde kullanılan heterojen katalizörler genelde sıvı reaksiyon ortamında katı formlarda bulunurlar. Endüstriyel biyodizel üretiminde genelde homojen katalizörler kolay bulunabilirliği, yüksek reaksiyon hızı ve kısa işlem süresi nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Fakat kullanılan homojen katalizörlerin bir takım olumsuz özelliklerinden dolayı, heterojen katalizörlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Bu dezavantajlar arasında, homojen katalizörün geri kazanılmasındaki zorluklar, homojen katalizörün biyodizelden

temizlenmesi için su ile yıkanması ve bunun sonucunda atık su oluşumu ile birlikte biyodizeldeki olası kayıplar sıralanabilir [105].

Enzimatik Katalizörler Enzimatik katalizör olarak genellikle yağları yağ asidine parçalayan "Lipaz'' enzimi kullanılmaktadır. Lipazların kullanımında yüksek dönüşümler elde edilebilir ve bu katalizörlerin üründen ayırma işlemi de kolaydır. Ancak yağ molekül hacminin büyük olmasından dolayı lipazların ilk aktiviteleri biraz daha düşüktür. Katalizör olarak kullanılan pek çok enzim üniform halde olmaması ve doğal katalizörlere göre daha pahalı olmaları nedeniyle ticari proseslerde tercih edilmemektedir [106].

5.4 Mantar ile Yapılmış Çalışmalar

Literatürde atık mantar kompostunun pirolizi üzerine birkaç araştırma bulmak mümkündür:

Garrido ve arkadaşları atık mantar kompostunu hzlı piroliz yöntemiyle bio-oil üretimide kullanmışlardır. Nemli bir hammadde olduğu için önce nem giderme yapmışlar bu işlemeden sonra verim artmıştır [107].

Wu ve arkadaşları (2013) atık mantar kompostu ve kömürün birlikte piroliz karakteristiklerini 950^{o}C, 10-20 ve 40^{o}C/dak ısıtma hızlarında araştırmışlardır. Kinetikparametreler Flynn-Wall-Ozawa method ile belirlenmiştir. Biomass oranının artışı ile aktivasyon enerjisi azalmıştır. Bu ise kömür ve biyokütlenin farklı yapılardan kaynakladığıdan olabileceği anlaşılmıştır [108].

Doğan, Doğan ve Hayoğlu (2014) "Farklı Sıcaklık ve Süre Uygulamalarının *Pleurotus ostreatus* (İstiridye Mantarı)'un Bazı Özelliklerine Etkisi"ni incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kullanılan istiridye mantarları Bozok Üniversitesi Boğazlıyan Meslek Yüksek Okulu bünyesinde üretilmiş ve elde edilen mantarlar çeşitli işlemlerden geçirilip toz haline getirildikten sonra analizlerde kullanılmıştır. İstiridye mantarının kurutulmasında uygulanan sıcaklık ve süre parametrelerinin artmasıyla kuru madde, a* ve b* değerlerinde artma, su aktivitesi ve L* değerinde ise azalma tespit edilmiştir. Mantarın kurutulmasında uygulanan sıcaklık ve süre farklılıkları; kuru madde, su aktivitesi ve renk değerleri için istatistikî anlamda önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Çalışmada elde edilen su aktivitesi değerlerine bakıldığında kurutulmuş istiridye mantarının düşük nemli gıda ($aw<0.60$) grubuna girdiği görülmektedir ki bu da ürünün raf ömrü açısından önemlidir. Tespit edilen renk değerlerinin (L*, a* ve b*) aynı örneklerle yapılan başka bir çalışmadaki duyusal analiz neticesinde olumlu olduğu sonucuna varılmıştır [88].

Demirtaş ve arkadaşları (2016) mantar kompostu kullanımının örtüaltı domates yetiştiriciliğinde bitkinin potasyum ile beslenmesi ve verim üzerine etkisini araştırmışlardır. Mantar kompostu, yüksek organik madde kapsamı ve başta potasyum

olmak üzere zengin mineral bileşimi nedeniyle toprağın fiziksel kimyasal özelliklerini olumlu yönde etkilemiş ve bitki beslenmesine önemli katkılar sağlamıştır. Sonuç olarak, yapılan çalışmada mantar kompostu artan dozları oranında bitkinin potasyum ile beslenme durumunu, toprağın potasyum içeriğini ve verimi artırmıştır [109].

Çat ve arkadaşları (2018) istiridye mantarının (*Pleurotus ostreatus*) tohumluk misel üretimi üzerine bir ön çalışma gerçekleştirmişlerdir. İzolatın besi ortamında sektörleşme olmadan gelişimi, tohumluk üretmek için kullanılan çavdar tanelerini hızlı bir şekilde sarması ve substrata sarım ile büyüme ve verim değeri göz önüne alındığında istiridye mantarı üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir [110].

5.5 Midye Kabuğu ile Yapılmış Çalışmalar

Midye kabuklarından CaO nun elde edilmesi son zamanlarda araştırmalarda kullanılmıştır:

Buasri ve arkadaşları (2013) deniz kabuklarından CaO elde ederek biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanmışlardır. Bu amaçla çalışmalar 700-1000˚C kalsinasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilerek kabuklardan CaO elde edilmiştir. Elde edilen CaO katalizör olarak değerlendirilmiş, karakterizayon işlemleri ise XRD, XRF, SEM ve BET kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta deniz kabuklarından elde edilen CaO'nun biyodizel üretimi için potansiyel bir katalizör olabileceği belirtilmiştir [111].

MohdAmin ve arkadaşları (2015) midye kabuklarını atıksu arıtımında kullanmışlardır. Kimyasal oksijen giderimi, bulanıklık, toplam askıda katı madde pH ve renk konsantrasyonu gibi pekçok parametre çalışılmıştır. Sonuç olarak 1,5 gram midye kabuğu kullanıldığı zaman KOİ 12 mg/l'den 2 mg/l ye azalmış, bulanıklık ise 200 den 4 NTU ya azalmıştır. Bu sonuçlara göre midye kabuklarının atıksu arıtım çalışmalarında güvenle kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır [112].

Kocaman ve arkadaşları (2016) midye kabuklarını polimer kompozit malzeme üretiminde kullanmışlardır. Bu amaçla A tipi bisfenol ve CTBN gibi farklı epoksi matrisler kullanılmıştır. Tüm kompozitlerin dayanım gücü artmıştır [113].

Hamestera ve arkadaşları (2015) midye kabuklarından elde edilen $CaCO_3$'ü polipropilen malzemesinde dolgu maddesi olarak kullanmışlar ve ticari $CaCO_3$ kullanılarak elde edilen verileri karşılaştırmışlardır. Bu amaçla kabuklar önce 500˚C ve 2 saat kalsine edilmiş ve kırılmıştır. Toz kabuklar SEM, XRF, Partikül boyutu dağılımı gibi analize edilmiştir. $CaCO_3$ ilave edildikten sonar polipropilenin termal ve mekanik özellikleri belirlendikten sonra midye kabuklarından elde edilen $CaCO_3$'ün ticari $CaCO_3$ yerine geçebileceği saptanmıştır [114].

Buasri ve arkadaşları (2013) biyodizel üretimi için heterojen katalizör olarak midye kabuklarınından elde edilen kalsiyum oksiti kullanmışlardır. Katalizör, 4 saat boyunca 1000°C sıcaklıklarda kalsinasyondan sonra CaO'ya dönüştürülen CaCO içermektedir.

Tüm atık kabuğu türevli katalizatörler, daha düşük sıcaklıkta 3 saat, reaksiyon sıcaklığı 65 ^{o}C, metanol / yağ molar oranı 9 ve % 10'luk bir reaksiyon ile cam reaktör içinde % 10 katalizör yüklemesi için hurma yağının yaklaşık % 95'ini sağlayan optimum koşullarında bekletilmiştir. Deneysel sonuçlar, CaO katalizörünün transesterifikasyon sırasında mükemmel aktiviteye ve stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir. Katalizör 4 kez kullanılmış ve görünürde düşük aktivite kaybı gözlenmiştir. Bu şekilde elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri tüm biyodizel standartlarına uygundur. Katı bir katalizör olarak CaO biyodizelin maliyetini ve saflaştırma adımlarını düşürebilir, sonucuna ulaşılmıştır [111].

Kocaman ve arkadaşları (2016) midye kabuğu atıklarına dayalı biyokompozitlerin karakterizasyonu üzerine yapmış oldukları çalışmada midye kabuk atığı, ağırlıkça % 10-50 MSh / epoksi kompozit hazırlamak için kullanılmıştır. Atık dolgu maddesiyle takviye edilmiş çeşitli epoksi reçinelerin kürlenme derecesi ve çekme özellikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Mekanik özellikler tüm dolgu miktarlarında arttırılmıştır [113].

Özcan ve arkadaşları (2015) atık mavi midye kabukları ile yapmış oldukları deneyde, kurutulmuş mantar biyokütle ve toz haline getirilmiş atık mavi midye kabuklarının adsorpsiyonla bakır iyon giderme verimliliği, ticari aktif karbon ile karşılaştırılmış ve mavi midye kabuğunun sulu çözeltilerde Cu(II) iyonları için çok daha üstün bir adsorban olduğu belirlenirken, kurutulmuş mantarın adsorpsiyon verimliliği aktif karbonla neredeyse aynı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [115].

5.6 Biyokütle ile Yapılmış Çalışmalar

Güzelçiftçi (2016), katalitik hızlı pirolizin bio-oil verim ve kalitesine etkilerinin incelenmesi ile ilgili yaptığı çalışmasında, biyokütle örneği olarak park-bahçe ve mutfak atıkları seçilmiş ve katalitik hızlı piroliz yöntemi uygulanarak, azot gazı akış hızı, katalizör partikül büyüklüğü ve katalizör miktarının ürün verimleri ve kalitesine etkileri incelenmiştir. Deneylerde katalizör olarak dolomit, piroliz sıcaklığı 500^{o}C, bekleme süresi 5 dakika, biyokütle miktarı 15 g ve biyokütle partikül boyutu 1-1,5 mm ile parametre değerleri sabit tutulmuştur. Çalışma sonuçlarına göre, biyokütle ortalama % 41,8 oranında bio-oile dönüşmüştür. Bio-oil veriminin en yüksek sağlandığı katalizör parçacık boyutu 1-1,5 mm, katalizör miktarı (biyokütle: katalizör cinsinden) 5 ve 7,5 g, azot gazı akış hızının ise 500 ml/dak olduğu gözlenmiştir. Bu verilere göre, parçacık boyutu ve katalizör miktarının artması bio-oil verimini de arttırmıştır. Azot gazı akış hızının 500 ml/dak'dan daha yüksek değerlere arttırılmasıyla bio-oil veriminde önemli bir artış gözlenmemiştir. Elde edilen bio-oil örneklerinin bileşenlerini belirlemek amacıyla yapılan GC-MS analizi sonucunda bio-oil en fazla levoglucosan ve daha sonra asetik asit, 1,2-benzenediol ve furfural alkol bileşiği içerdiği görülmüştür [116].

Perkins ve arkadaşları (2018) biyokütleden yenilenebilir ulaşım yakıtlarının üretimi için hızlı piroliz teknolojilerinin geliştirilmesini incelemişlerdir. Yenilenebilir ulaşım yakıtlarının ve yakıt bileşenlerinin üretimi için biyokütlenin hızlı pirolizinin geliştirilmesi hızla olgunlaşmaktadır. Akışkan yataklı ve döner koni reaktörlerini kullanan termal tabanlı hızlı piroliz işlemleri, biyokütleyi günde birkaç yüz tona kadar üretime dönüştürmek için ticari ölçekte mevcuttur. Ne yazık ki, termal olarak üretilen bio-oillerin özellikleri, geleneksel petrol kaynaklı yakıtlardan çok farklıdır ve nakliye yakıtları olarak kullanılmadan önce önemli bir iyileştirme gerektirir. Böylece, bugüne kadar, endüstriyel yanma amaçları için yenilenebilir yakıtlar sağlamak için hızlı piroliz tesisleri kullanılmıştır. Katalitik hızlı piroliz için süreçler, aynı yatakta veya farklı ikincil yatakta bio-oil buharı iyileştirme yoluyla şu anda önemli araştırma ve geliştirme ilgi alanıdır. Bu işlem merkezi biorefinerilerde nihai yakıt ürünlerinin işlenmesi veya mevcut petrol rafinerilerinde birlikte işlenmesi için çok daha uygun olan kısmen iyileştirilmiş bio-oil üretimini sağlayabilir, sonucuna ulaşmışlardır [117].

Ayyıldız (2014) hızlı piroliz yöntemi ile biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerinin kimyasal ekserjilerinin hesaplanması ile ilgili yaptığı çalışmada biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserji değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda ısıl değer ve entropi önemli parametreler olarak dikkate alınmıştır. Kimyasal ekserji değerleri literatürdeki formüllerden hesaplanmış ve sıvı organik yakıtların kimyasal ekserji değerlerini bu yakıtların elementel analiz değerlerinden hesaplamak için bir formül geliştirilmiştir. Geliştirilen formül ile temel formülden elde edilen veriler arasındaki farkın % 1,71 ile % 5,32 arasında olduğu belirlenmiştir. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserji değerlerini hesaplamak için geliştirilen formülün iyi bir korelasyon katsayısını sahip olduğu ($R2 = 0.9992$) ve bu formülün elde edilen veriler beklenildiği gibi iyi sonuçlar verdiği görülmüştür [118].

Zhang ve arkadaşları (2018) biyokütle ve polimer atıklarının katalitik pirolizini incelemiştir. Biyokütleden yüksek dereceli piroliz sıvısı ve biyokütlenin plastik atıklarla birlikte pirolizi üretmek için katalitik hızlı piroliz kullanmışlardır. Farklı türdeki katalizörlerin, mikro ve mezo gözenekli malzemelerin, geçiş metal oksitlerinin ve alkali ve alkaline toprak metalin kullanılması, ürün dağılımını önemli ölçüde değiştirmiştir. Tek veya çift katalizör yatak üzerinde atık sentetik polimer ile biyokütle aynı zamanda bio-oilin hem miktar ve kalitesini hem de ısıl değerlerini artırmıştır. Düşük maliyetli ve kolay bulunabilir biyokütle ve atık polimerler bulunabilir. Yüksek verimli bio-oil elde etmek için umut verici bir yol olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, katalitik hızlı piroliz hem biyokütle hem de sentetik polimer atıklarını azaltır. Biyokütlenin pirolizi ve biyokütlenin polimer atıklarıyla birlikte pirolizi; hem yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal kaynak sağlamak hem de biyokütle ve polimer atık bertarafının maliyetini ve çevresel etkisini

azaltmak ve enerji kaynağı çeşitliliğini ve güvenliğini artırmak için önemli bir potansiyele sahiptir, sonucuna varmışlardır [119].

Budak (2017) biyokütleden hızlı piroliz yöntemi ile biyoyakıt eldesi ile ilgili yaptığı çalışmasında toz formda etüvde kurutulmuş odun talaşının yavaş ve hızlı piroliz teknikleri kullanılarak katalizör, sönmüş kireç ve atık yağ eşliğinde katalitik depolimerizasyona uğratılması sonucunda sıvı ürün eldesi araştırılmıştır. Odun talaşının katalitik bozunması işlemlerinde ısıtma hızının ve sıcaklığın yüksek olması sıvı ve gaz ürün verimlerinde artışa katı ürün veriminde ise azalmaya sebep olmuştur. Ayrıca atık yağ, kireç ve katalizörün varlığında sıvı ve gaz ürün veriminin yükseldiği gözlemlenmiştir [120].

Zanzi ve diğ. (1996) çalışmalarında biyokütleyi, odun ve tarımsal kalıntıların hızlı pirolizi, ısıtma hızı, sıcaklık, partikül büyüklüğü ve kalış süresinin ürün dağıtımı, gaz bileşimi ve char reaktivitesi üzerindeki etkilerinin tespit edilebildiği serbest düşüşlü bir reaktör kullanılarak incelenmiştir. İlgi, hızlı piroliz koşullarının kömürün reaktivitesi üzerindeki etkisine odaklanmıştır. Hem gazlaştırma hem de yanma işlemlerinde düşük reaktif verimi yüksek reaktiviteye sahip olması istenir. Biyokütlenin pirolizinde elde edilen char reaktivitesi, işlem koşullarından çok güçlü bir şekilde etkilenir ve yüksek ısıtma oranları, yakıtın küçük partikül büyüklüğü ve yüksek sıcaklıkta kısa kalma süresi kullanılarak önemli ölçüde arttırılabilir, sonucuna ulaşmışlardır [121].

Yaşar (2018) hurma çekirdeklerinin ani ve hızlı piroliz yöntemleriyle değerli ürünlere dönüştürülmesi ile ilgili yaptığı çalışmasında, 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, ısıl değerleri sayesinde, yakıt olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca uygun koşullarda çalışıldığında hurma çekirdeğinden elde edilen katı ürünlerin atık sulardan metilen mavisi ve asit kırmızısı gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [79].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak atık mantar kompostu sabit yataklı ince borusal reaktörde hızlı piroliz yöntemi ile değerlendirilmiş ve ayrıca ürünlerin daha değerli ürünlere dönüştürülebilmesi için çalışmaların diğer aşamaları katalizör kullanılarak yürütülmüş ve elde edilen bio-oil'in değerli ve kullanılabilir ürünlere dönüştürülebilirliği saptanmıştır.

Bu amaçla biyokütle örneği farklı tanecik boyutlarına getirilmiş ve deneyler için 0,60-0,85 mm boyutuna indirgenmiş parçacıklı örnekler kullanılmıştır. Hammaddeye uygulanan ön analizler (nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon) ve bileşen analizleri (ekstraktif, hemiselüloz, lignin ve selüloz tayini) yapılarak yapılarındaki bileşenlerin miktarları belirlenmiştir. Biyokütle daha sonrasında sabit yataklı reaktörde 100 cm^3/dk azot akış hızında, 300^{o}C/dk ve 500^{o}C/dk ısıtma hızlarında ve 400, 500, 600, 700^{o}C sıcaklık değerlerinde pirolizlenmiştir. Hızlı piroliz sonrası elde edilen bio-oil özelliklerinin iyileştirilebilmesi amacıyla 500^{o}C, 750^{o}C ve 1000^{o}C de kalsine edilen Mussel Shell (deniz midyesi) ve *Argopecten Gıbbus Curved*'den (tarak midyesi) CaO elde edilmiş ve bu CaO katalizör olarak değerlendirilmiştir. Aynı zamanda ticari CaO katalizörü ile de tüm deneyler tekrarlanmış ve bio-oil'e olan etkisi incelenmiştir.

Yapılan hızlı piroliz işlemleri sonucunda elde ettiğimiz sıvı ürünlerin FTIR ve GC-MS analizleri, katalizörlerin ise XRD analizleri yapılmıştır. Piroliz sonrasında elde edilen katı ürünlere ise SEM ve ATR analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.1 Deneyde Kullanılan Hammaddenin Özellikleri ve Analizi

Çalışmada kullanılan atık mantar kompostu Samsun'nun Terme ilçesindeki Amazon Mantar isitidye mantari üretim merkezinden, Mussel Shell balık restorantlarından, *Argopecten Gıbbus Curved* ise internet üzerinden tedarik edilmiştir. Biyokütle örneği öncelikle oda sıcaklığında laboratuvarda kurumaya bırakılmış, daha sonra 103±2°C sıcaklığındaki etüvde bir gün daha kurutularak nemi uzaklaştırılmıştır. Nemi uzaklaştırılmış olan biyokütle, kırıcı-öğütücü yardımıyla parçalanmış ve elek analizi ile biyokütle örnekleri (Elek altı, 0,125-0,224 mm; 0,224-0,425 mm; 0,425-0,60 mm; 0,60-0,85 mm; 0,85-1,25 mm; 1,25-1,80 mm; 1,80 mm üzeri) partikül boyutlarına ayrıldıktan sonra stoklanmıştır.

Midye kabukları da sıcak suyla iyice temizlendikten sonra kurutularak havanda toz haline getirilmiştir.

6.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde 'Retsh- Vibra SK-1' adlı değirmende öğütülmüş ve daha sonra 'Retsh Vibra AS 200 Basic ASTM' adlı elek analiz cihazı ile de elenerek farklı parçacık boyutlarına ayrılmıştır.

6.1.2 Nem miktarı tayini

Analizi yapılacak örnekten bir miktar alınarak sabit tartıma getirilmiş saat camının üzerine konulur ve 103±2°C olan etüvde bekletilir. Etüve konulan örnek iki saat ara ile etüvden çıkarılır ve desikatörde soğutularak tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark % 0,6 olana kadar devam edilir. Örneğin nem miktarı ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100 \qquad (6.1)$$

Bu eşitlikte;

g_1= Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2= Etüvde kurutulduktan sonra sabit tartıma gelmiş örneğin ağırlığı, (g)

6.1.3 Kül miktarı tayini

Örnek, yaklaşık 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş krozenin içerisine konularak krozenin kapağı kapatılıp tartılır. Daha sonra sıcaklığı 100-105^{o}C aralığına getirilmiş etüve konularak kurutma işlemi yapılır. Bir saat sonra örnek etüvden çıkarılır kapağı kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. İki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana kadar bu işlem devam eder. Krozenin ve örneğin havanın nemini absorplamaması için soğutma ve tartım işlemi hızlı yapılmalıdır. Sabit tartıma getirilen örneğin içerdiği tüm karbon giderilinceye kadar yakılır. Fırın 580-600^{o}C aralığında ayarlanmış olmalı ve örneğin alev almaması için yavaş bir şekilde krozenin kapağı açık olarak ısıtma işlemi yapılmalıdır. Yakma işlemi sonrası krozenin kapağı kapatılıp desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg olana kadar devam edilir. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \qquad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1= Kül ağırlığı, (g)

g_2= Fırında sabit tartıma getirilmiş kuru örneğin ağırlığı, (g)

6.1.4 Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş krozenin içerisine yaklaşik 1 g örnekten konulur. Kroze kapağı kapatılarak daha önceden 950±20°C sıcaklığına getirilmiş fırında tam 7 dk bekletilir. Aynı zamanda fırındaki örneğin yanmamasına da dikkat edilmelidir. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ASTM E 897- 82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M\right) \times 100 \qquad (6.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1= Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2= Kullanılan örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

6.1.5 Sabit karbon miktarı

Sabit karbon miktarını hesaplarken aşağıdaki eşitlik kullanılır.

$$\text{Sabit Karbon(\%)} = 100 - [\%\ \text{Nem} + \%\ \text{Kül} + \%\ \text{Uçucu Madde}] \qquad (6.4)$$

6.1.6 Ekstraktif miktar tayini

Nem değeri daha önceden belirlenmiş bir miktar örnek etanol: toluen (1 L etanol: 427 ml toluen) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı önce açık havada kurutulur, sonra 105-110°C sıcaklığındaki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Sabit tartıma gelen örnek bir desikatörde soğutulup tartılır. Ekstraktif madde miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif Miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \qquad (6.5)$$

Bu eşitlikte;

g_0= Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1= Özütleme işlemi sonrası elde edilen kuru örnek ağırlığı, (g)

6.1.7 Hemiselüloz miktar tayini

Hemiselüloz miktar tayini için bir balona ekstraktif madde miktarı belirlenmiş olan örnekten bir miktar konulur. Örneğin üzerine 150 ml NaOH çözeltisi (20 g/ l) ilave edilir ve balona bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işlemi sonrası çözelti süzülerek elde edilen çökelek içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayıncaya dek saf su ile yıkanır. Elde edilen örnek açık havada kurumaya bırakılır ve daha sonra kurutma

işlemine sabit tartıma gelene dek sıcaklığı 105-110^{o}C aralığına getirilmiş etüvde devam edilir. Sabit tartıma gelen örnek bir desikatöre alınarak soğumaya bırakılır ve tartılır. Hemiselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Hemiselüloz Miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (6.6)$$

Bu eşitlikte;

g_0= Ekstraktif miktar tayininde kullanılan örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1= Özütleme işlemi sonrası kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2= Son kurutma işlemi sonrası örneğin ağırlığı, (g)

6.1.8 Lignin miktar tayini

Lignin miktar tayini için nem oranı ve ekstraktifleri daha önceden belirlenmiş olan örnekten 1 g alınır ve bir behere konulur. Örnek; sabit tartıma gelene kadar 105-110^{o}C sıcaklığına getirilmiş etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelene kadar desikatöre alınarak soğutulur ve tartılır. Tartımı alınan kuru örnek üzerine 15 ml soğuk % 72'lik H_2SO_4 çözeltisi yavaşça eklenir ve en az bir dakika boyunca karıştırılır. Ardından elde edilen karışım bir manyetik karıştırıcıda 2 saat boyunca karışması için bırakılır. Örneğin üzerine 560 ml saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat daha kaynamaya bırakılır. Ardından çözelti süzülür ve içerisinde sülfat iyonu kalmayıncaya kadar saf su ile yıkanır. Örnek önce açık havada ardından da sabit tartıma gelinceye kadar 105-110^{o}C sıcaklığında bir etüvde kurutulur. Sabit tartıma gelen örnek bir desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutulup tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ASTM D 1106- 96).

$$\text{Lignin Miktarı} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (6.7)$$

Bu eşitlikte;

g_3= İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4= Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

6.1.9 Selüloz miktarı tayini

Biyokütlenin selüloz miktarını hesaplayabilmek için ağırlıkça yüzde olarak ekstraktif, hemiselüloz, lignin ve kül değerleri bilinmesi gerekir ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\text{Selüloz Miktarı (\%)} = 100 - [\%\ \text{Ekstraktif} + \%\ \text{Hemiselüloz} + \%\ \text{Lignin} + \%\ \text{Kül}] \quad (6.8)$$

6.1.10 Biyokütlenin termal analizi

Biyokütle örneğinin termal özelliklerinin belirlenebilmesi için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Bu deneyde amaç kontrollü olarak sıcaklık artış veya azalış sonucunda örnekte meydana gelen kütle kaybını belirlemek ve örneğin termal özelliklerinin anlaşılmasını sağlamaktır. Sıcaklık artışının neden olduğu kütle kayıpları başta su olmak üzere uçucu bileşiklerin hammaddeden ayrılmasıyla meydana gelir.

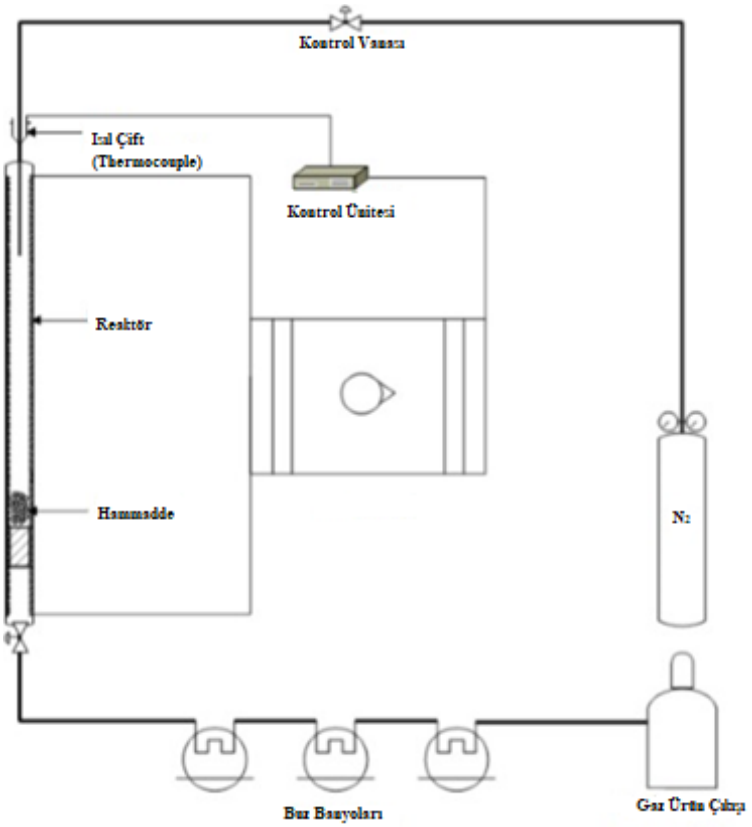
6.1.11 Biyokütlenin hızlı pirolizi

Biyokütlenin hızlı piroliz deneyleri için ince borusal sabit yataklı reaktör kullanılmıştır. Bu piroliz sistemi; güç ünitesi, kontrol ünitesi, içinde treplerin bulunduğu buz banyoları ve reaksiyonun gerçekleştiği 90 cm uzunluğunda ve iç çapı 0,75 cm olan reaktör ve ara güç bağlantı kablolarından oluşmaktadır.

Piroliz deneylerinde azot gazı sürükleyici gaz olarak kullanılmaktadır. Deney süresince 100 cm^3/dk akış hızıyla reaktöre sürükleyici gaz beslemesi yapılır. Piroliz deneyleri 400, 500, 600, 700^oC sıcaklıklarında; 300 ve 500^oC/dk ısıtma hızları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tanecik boyutu 0,60 mm < Dp < 0,85 mm olan biyokütle örnekleri kullanılmıştır. Reaktöre beslenen hammaddeyi sabitlemek için reaktörün alt kısmından 15 cm içerisine çelik yün yerleştirilmiştir. Hammadde ise reaktörün üst kısmından eklenmiştir. Katalizörlü deneylerde ağırlıkça % 10 katalizör kullanılmıştır ve reaktör içerisine asağıdan yukarı çelik yün, katalizör, çelik yün, katalizör, çelik yün ve hammadde olarak yerleştirilmiştir.

Deney başlatılmadan önce buz banyolarının içleri buzla doldurulup gerekli bağlantılar yapılmış, kontrol ünitesinde sıcaklık, ısıtma hızı ve bekleme süresi parametreleri girilmiştir. Deney boyunca reaktör sıcaklığı, reaktörün üst kısmına yerlestirilmiş thermocouple ile ölçülmüş, bu ölçüm ise kontrol panelinden takip edilmiştir. Reaksiyonun istenilen ısıtma hızı ve sıcaklık değerlerinde gerçekleşmesi için güç ünitesi de açılmıştır. Tüm deneylerde istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonraki alıkonma süresi 5 dk olarak belirlenmiştir. Bu süre tamamlandıktan sonra güç ünitesinin gücü kesilmiş ve reaktör soğumaya geçmiştir. Sisteme verilen azot gazı kontrol ünitesinde oda sıcaklığı değeri görüldükten sonra kapatılmış, kontrol ünitesinin ve güç ünitesinin elektrik bağlantısı kesilerek deney sonlandırılmıştır. Şekil 6.1'de sabit yataklı hızlı piroliz deney düzeneğinin şeması görülmektedir.

Piroliz işlemiyle buz banyolarındaki treplerde, reaksiyon sonrası uçucu bileşenlerin yoğunlaşması sağlanmıştır. Yoğuşamayan uçucular ise atmosfere verilmiştir. Treplerde biriken sıvı ürün su ve bio-oil adını verdiğimiz bileşenden oluşmaktadır. Bu sıvı ürünü treplerden almak için Diklorometan (DCM) çözücü olarak kullanılmıştır.



Şekil 6.1. *Sabit yataklı hızlı piroliz düzeneği deney şeması*

Su bio-oil içerisinde istenmeyen bir bileşendir. Bu amaçla suyu uzaklaştırmak için su tutucu özelliğine sahip susuz sodyum sülfat Na_2SO_4 kullanılır. Bir ayırma hunisinin alt tarafina bir miktar cam yünü yerleştirilir ve üzerine cam yününün bütün yüzeyini kaplayacak şekilde sodyum sülfat eklenir. Karışım ayırma hunisinden geçirilir ve suyun bio-oil'den ayrılması sağlanır. Karışımdan ayrılan su miktarı bir mezür yardımıyla ölçülür. DCM Bio-oil'den döner buharlaştırıcı yardımıyla tamamen uzaklaştırılır. Balonda kalan bio-oil miktarı tartımla belirlenir. Reaktörde kalan çelik yün-katı ürün karışımında çelik yün katıdan tamamen ayrılır. Katı ürün miktarı tartılarak belirlenir ve verimleri hesaplanır. Gaz ürün verimi için su, bio-oil ve katı ürün verimleri toplanıp 100'den çıkarılır böylelikle toplam kütle denkliğinden gaz ürün verimi hesaplanmış olur.

6.2 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonlarının belirlenebilmesi için çeşitli yöntemler gerçekleştirilmiştir.

6.2.1 Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla FTIR ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin bileşenlerinin belirlenebilmesi için GC-MS analizi yapılmıştır. Deneyde Agilent 7890 GC/5975 MS cihazı kullanılmıştır. Cihaz içerisinde inceliği 0,25 µ olan, 0,25 mm kalınlıkta ve 30 m uzunlukta kapiler % 5 phenyl-methyl polysiloxane (HP-5) kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak akış hızı 1,2 ml/dk olan helyum gazı kullanılmıştır. GC-MS cihazı başlangıç fırın sıcaklığı 45^{o}C seçilmiş olup örnek 2 dk bu sıcaklıkta tutulmuş, daha sonrasında 5^{o}C/dk ısıtma hızıyla 45^{o}C'den 290^{o}C'ye kadar ısıtılmıştır. 290^{o}C'ye ulaşıldığında 10 dk daha bu sıcaklıkta beklemesi sağlanmış ve analiz sonlandırılmıştır. GC/MS analizi sırasında cihazdan elde edilen kromatografik pik değerleri WILEY kütle spektra veri kütüphanesindeki standart verilerle kıyaslanmış ve piklerin isim bilgilerine ve alıkonma zamanına ulaşılmıştır. Pik yüzdeleri TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından hesaplanmıştır. Piroliz sıvı ürünlerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenebilmesi amacıyla ise örneklere FTIR analizi uygulanmıştır. Analiz Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla bir miktar bio-oil örneğinin FTIR cihazının cam lamelleri arasına sıkıştırılıp homojen dağılması sağlanmıştır. Hazırlanan cam lamel FTIR analiz cihazına yerleştirilerek ışın yönlendirilmesi sonrası elde edilen kromatogram ile bileşen analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.2.2 Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu

Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin (char) karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizi yüzeydeki gözenek yapılarının incelenmesi amacı ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Piroliz katı ürünlerinin içermiş oldukları fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR analizleri de yine Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda analiz edilmiştir.

6.2.3 Midye kabuklarının karakterizasyonu

Piroliz öncesi katalitik pirolizde kullanılacak olan Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* midyeleri Eskişehir Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda Protherm PLF 130/25 fırınında 500^{o}C, 750^{o}C ve 1000^{o}C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Her iki midyenin de kalsine edilmemiş ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş hallerinin SEM analizleri yüzeydeki gözenek yapılarının incelenmesi amacı ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin yapıları

hakkında daha geniş bilgiye sahip olmak için Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Laboratuvarı'nda XRD analizleri yapılmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde hızlı piroliz işlemi uygulanacak olan atık mantar kompostu örneğinin kısa analizi (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve bileşen analizi (ekstraktif, hemiselüloz, selüloz, lignin miktar tayini) yapılmış ürün verimleri hesaplanmış ve karakterizasyonu yapılarak sonuçları değerlendirilmiştir.

Atık mantar kompostunun kısa ve bileşen analiz sonuçları Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2'de sunulmuştur.

Çizelge 7.1. *Atık mantar kompostunun kısa analiz sonuçları*

Analiz	**% Ağırlık**
Nem	3,72
Kül	8,43
Uçucu Madde	71,00
Sabit Karbon	16,85

Çizelge 7.2. *Atık mantar kompostunun bileşen analiz sonuçları*

Bileşen Analizi	**(% Ağırlıkça)**
Ekstraktif Madde	7,89
Hemiselüloz	15,96
Selüloz	32,09
Lignin	35,63

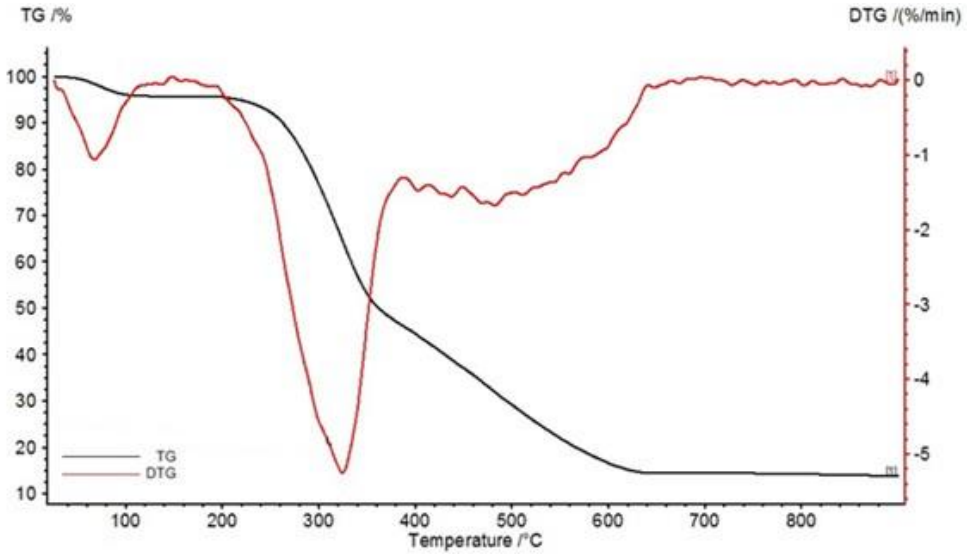
Hemiselüloz biyokütlede ilk bozunmaya başlayan bileşendir. Sıcaklık arttıkça selüloz bozunmaya başlar. Atık mantar kompostunun selüloz yüzdesi % 32,09 'dur. Bozunma aralığı en geniş olan lignindir ve hammaddenin yüzdece % 35,63'ünü oluşturmaktadır. Ligninin yüksek sıcaklıklara kadar bozunması devam eder.

7.1 Biyokütlenin Termal Analizi

Atık mantar kompostunun termal davranışlarını inceleyebilmek amacıyla TG ve DTG (Şekil 7.1) analizleri yapılmıştır. Biyokütlede sıcaklığa bağlı değişen kütle kayıpları bu analizler yardımıyla incelenebilir.

Çoğu hammadde analizlerinde görüldüğü gibi atık mantar kompostunun termal bozunması da değişik bölgelere ayrılabilir. Biyokütle örneğinin bozunması selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriklerine göre incelenebilir. TG ve DTG grafikleri incelendiğinde 67,3^{o}C görülen pik, suyun biyokütleden uzaklaşmaya başladığını göstermektedir.

Suyun buharlaşması 145^{o}C'ye kadar devam etmiş ve % 4,33 kütle kaybı olduğu görülmüştür. 210^{o}C de termal açıdan en az kararlılığa sahip hemiselülozun bozunması başlamış ve 324,7^{o}C ye kadar devam etmiştir. Maksimum termal bozunma 324,7^{o}C de gerçekleşmiştir. 324,7^{o}C ile 368,4^{o}C arasında selüloz bozunmaları ön plana çıkmıştır. Kütle kaybı bu sıcaklıklar arasında hemiselüloz, selülozun ve ligninin bozunması ile maksimum olmuştur. Çünkü ligninin bozunma aralığı çok geniştir ve 250^{o}C'den 650^{o}C'ye dek ligninin de bozunması süregelmiştir. Toplam kütle kaybı % 86,11'dir ve bozunma 650^{o}C'ye kadar devam etmiştir.

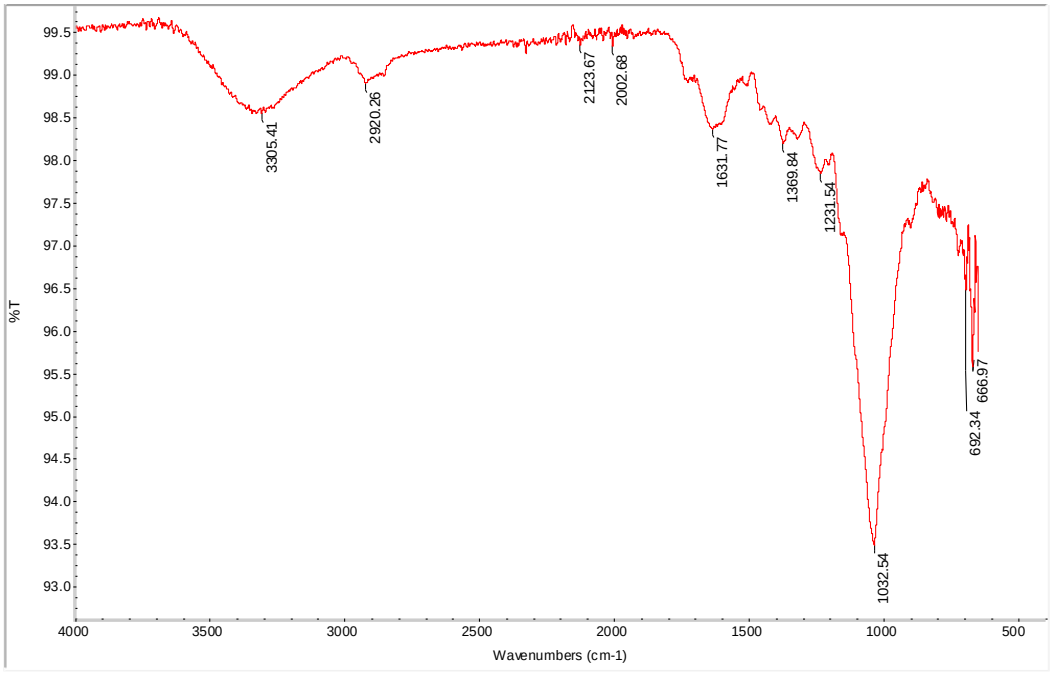


Şekil 7.1. *Hammaddenin TG, DTG analizi*

7.1.1 Biyokütlenin FTIR Analizi

Atık mantar kompostunun FT-IR spektrumu Şekil 7.2'de görülmektedir. 3600-3200 cm^{-1} arasında gözlemlenen pik O-H bağları ile bağlanan alkol ve fenol türevi bileşenlerin varlığını göstermektedir. 3000-2800 cm^{-1} arasında meydana gelen pikler ise asimetrik C-H gerilim titreşimlerinden ve CH_2 gruplarının simetrik C-H gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu pikler alkanların varlığını göstermektedir.

1750-1600 cm^{-1} arasında meydana gelen piklerin güçlü C =O titreşimlerine bağlı aldehit ve ketondan kaynaklandığını göstermektedir. 1369 cm^{-1} piki ise alkan gruplarını belirleyen C-H eğilme titreşimini göstermektedir ve metil gruplarının belirlenmesinde önemli olduğu söylenebilir. Pik değerlerinin 1600-1300 cm^{-1} arasındaki varlığı ise zayıf C =C titreşimlerinden meydana gelen aromatik yapıların varlığını; 1300-900 cm-1 arasındaki pikler ise fenol ve alkollerin varlığını göstermektedir. Yine bu pik aralığı karboksilik asitin C = O karbonil gerilimlerinde de yoğun şekilde görülmektedir.



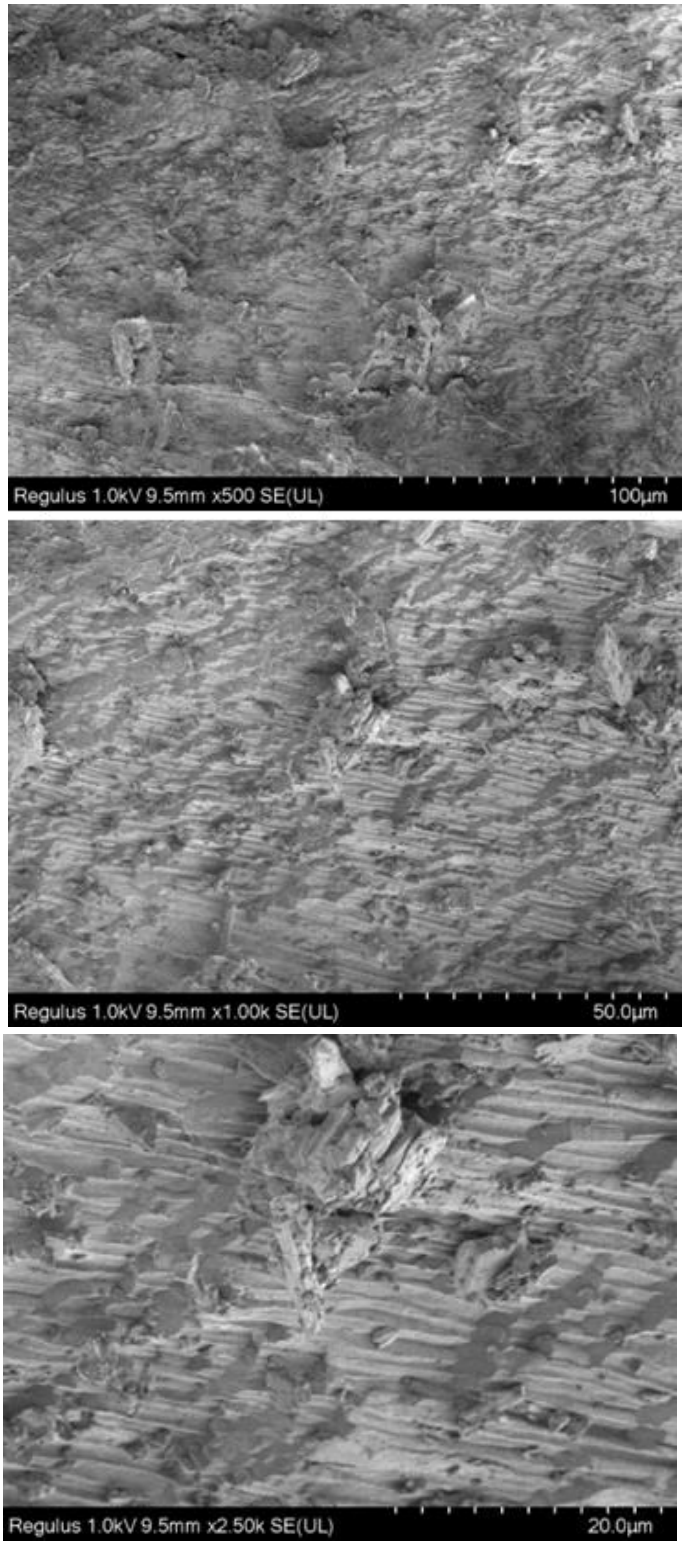
Şekil 7.2. *Hammadde olarak kullanılan atık mantar kompostunun FTIR analizi*

Spektrumdaki 1032 cm^{-1} civarında görülen C-O titresimleri ligninin varlığını, desteklemektedir (Apaydın, 2007).

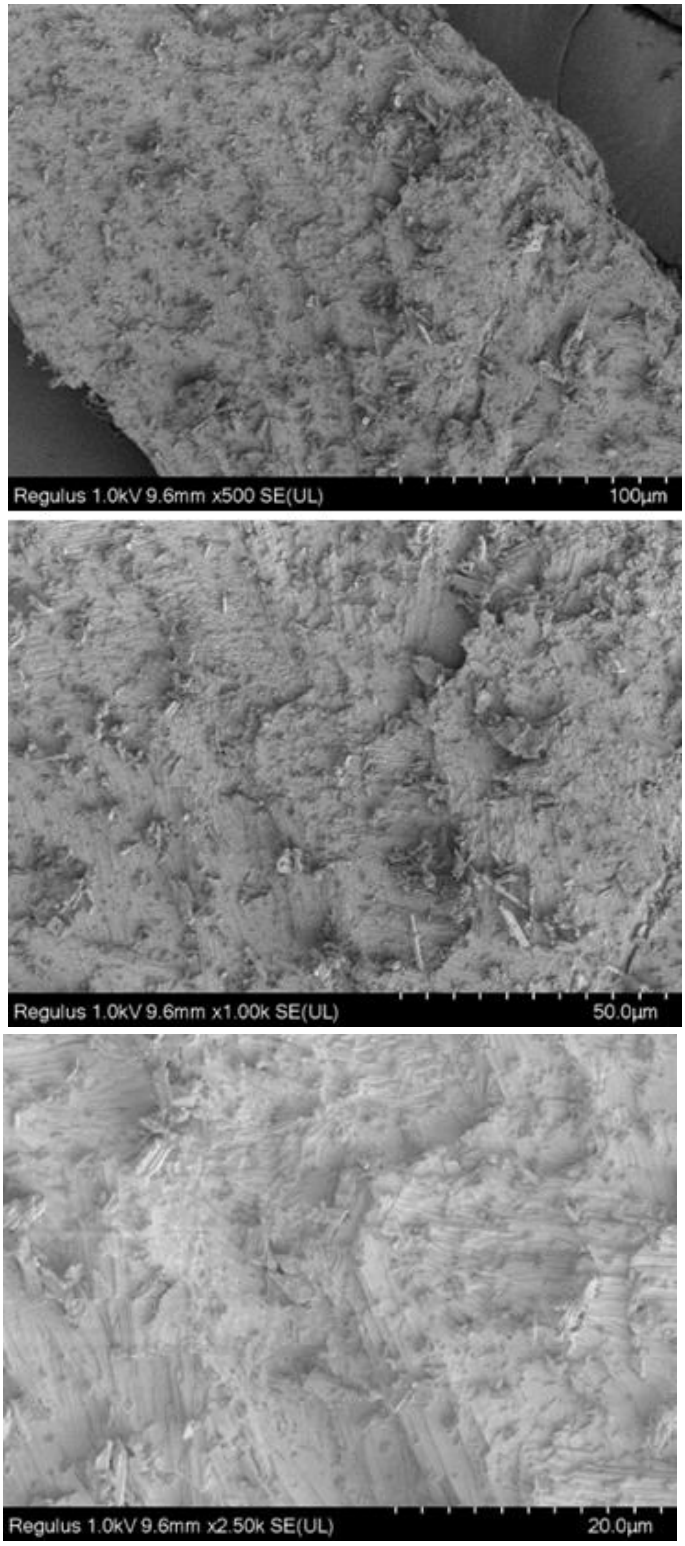
Genel olarak FT-IR pik değerleri incelendiğinde atık mantar kompostunun yapısında karbonil grupları, fenol ve fenolik bileşenlerden meydana geldiği görülmekte olup bu durum aynı zamanda GC-MS sonuçlarından elde edilen veriler ile de uyum göstermektedir.

7.2 Midye Kabuklarının SEM Görüntüleri

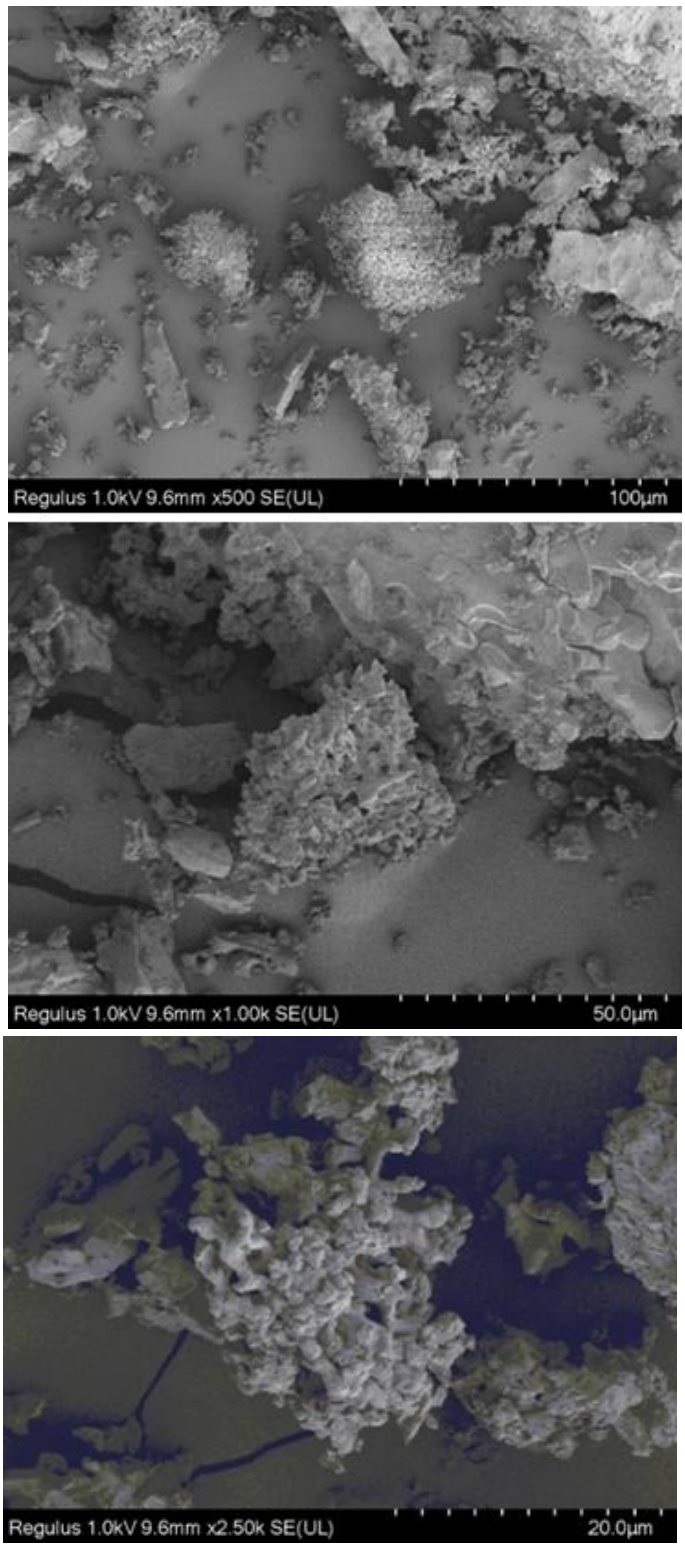
Deneysel çalışmaların bu aşamasında Mussel Shell ile *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin ve ticari CaO'in gözenek yapılarının detaylı incelenebilmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.3 ve 7.4'de Mussel Shell ile *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin kalsine edilmeden önceki SEM görüntüleri verilmiş olup Şekil 7.5'de 750^{o}C de kalsine olmuş Mussel Shell'in, Şekil 7.6'de ise 750^{o}C de kalsine olmuş *Argopecten Gıbbus Curved*'in SEM görüntüleri verilmiştir.



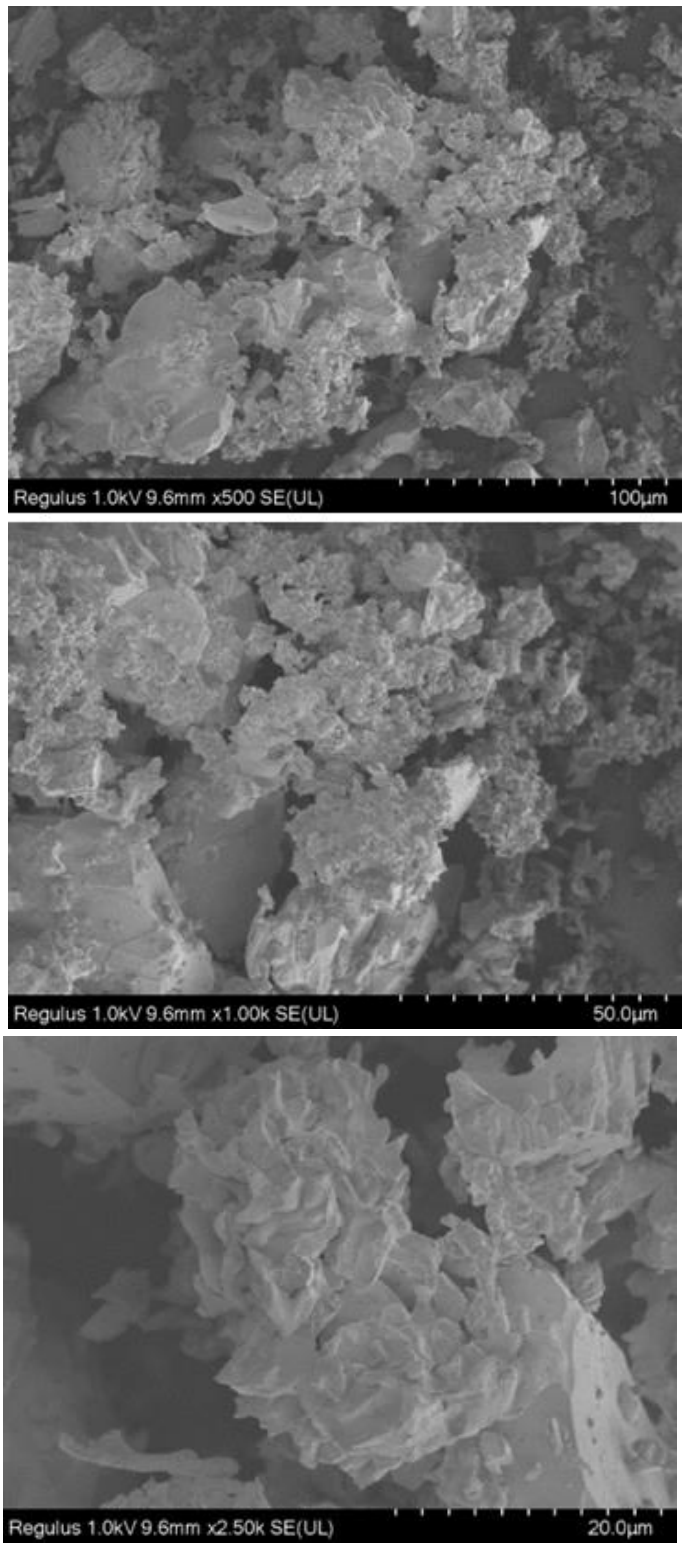
Şekil 7.3. *Mussel Shell'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



Şekil 7.4. *Argopecten Gıbbus Curved'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



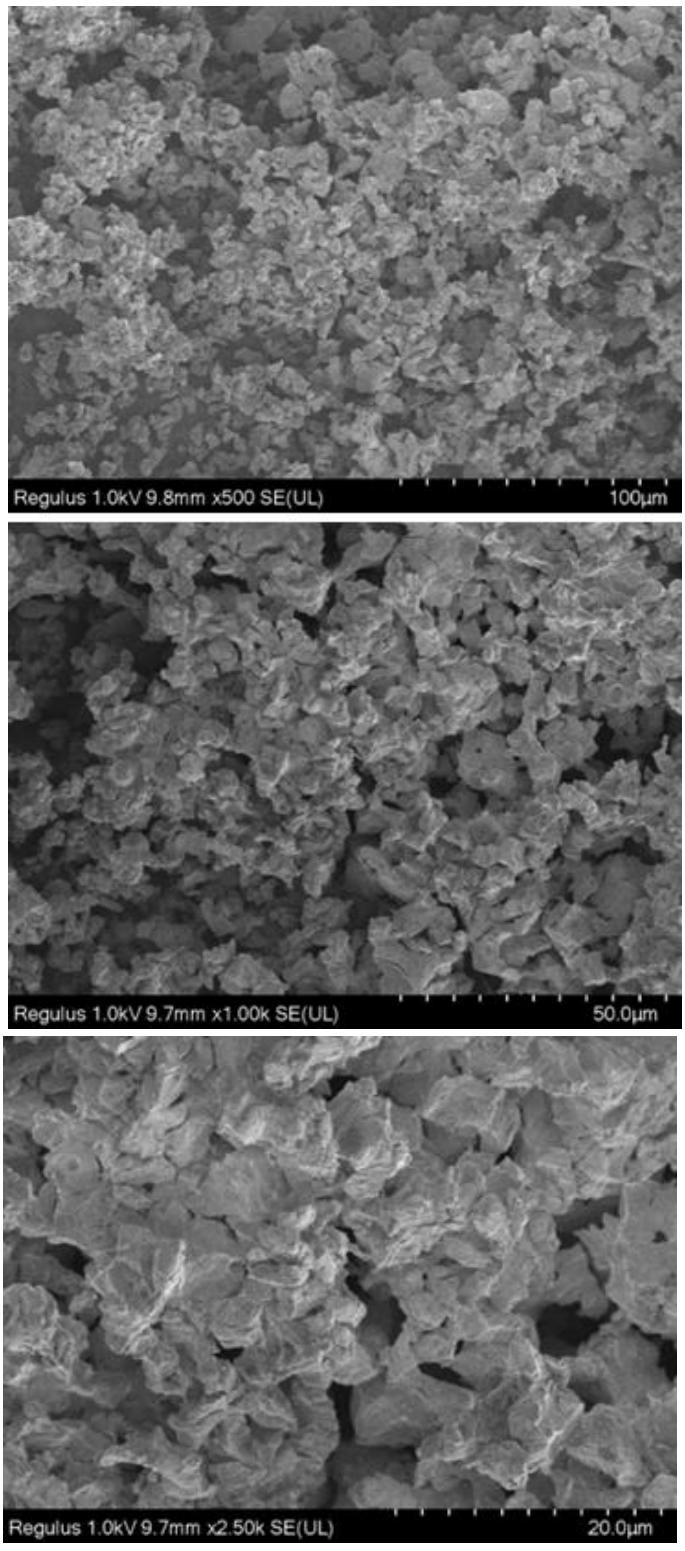
Şekil 7.5. *750°C sıcaklıkta kalsine edilmiş Mussel Shell'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



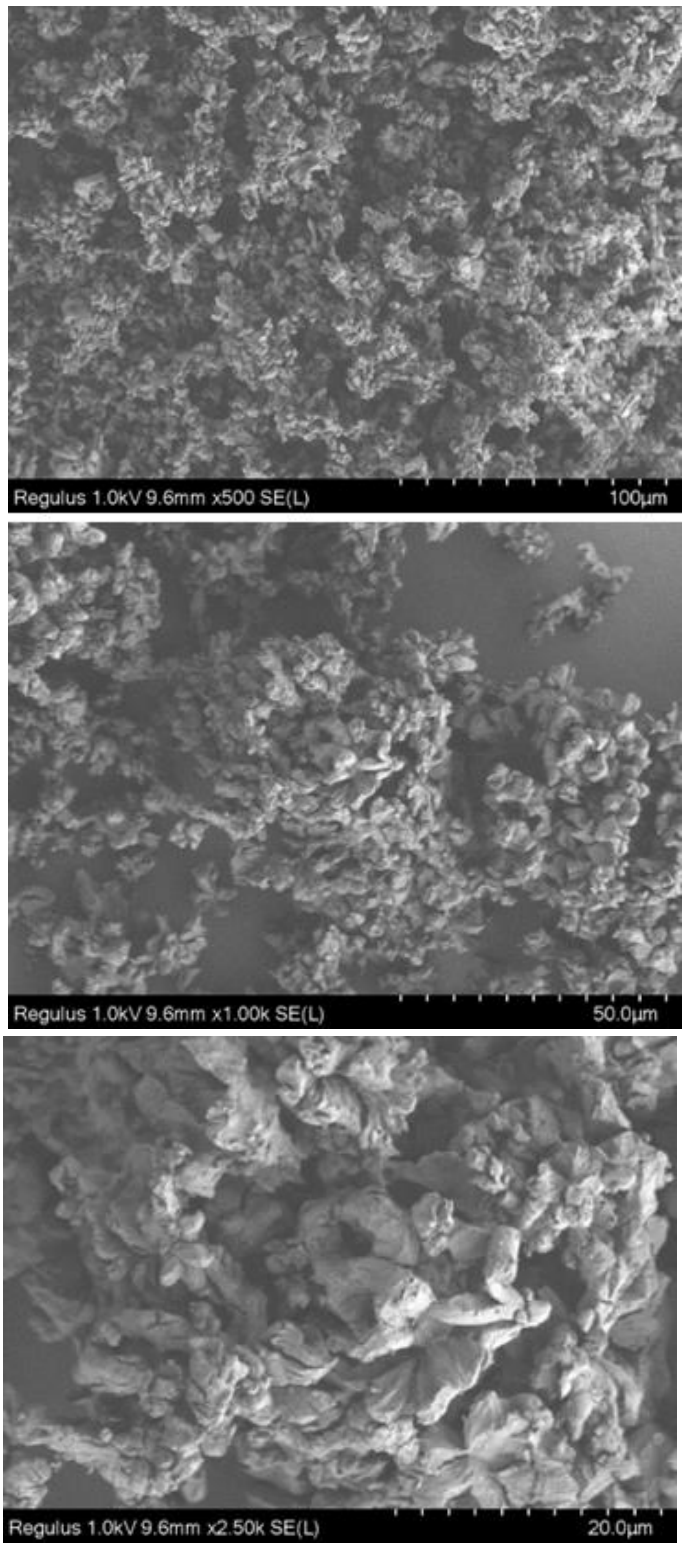
Şekil 7.6. *750°C sıcaklıktakalsine edilmiş Argopecten Gıbbus Curved'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*

Her iki midyenin de SEM görüntüleri incelendiğinde Şekil 7.7 ve Şekil 7.8 de verilen 1000°C de kalsine olmuş Mussel Shell ile *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin

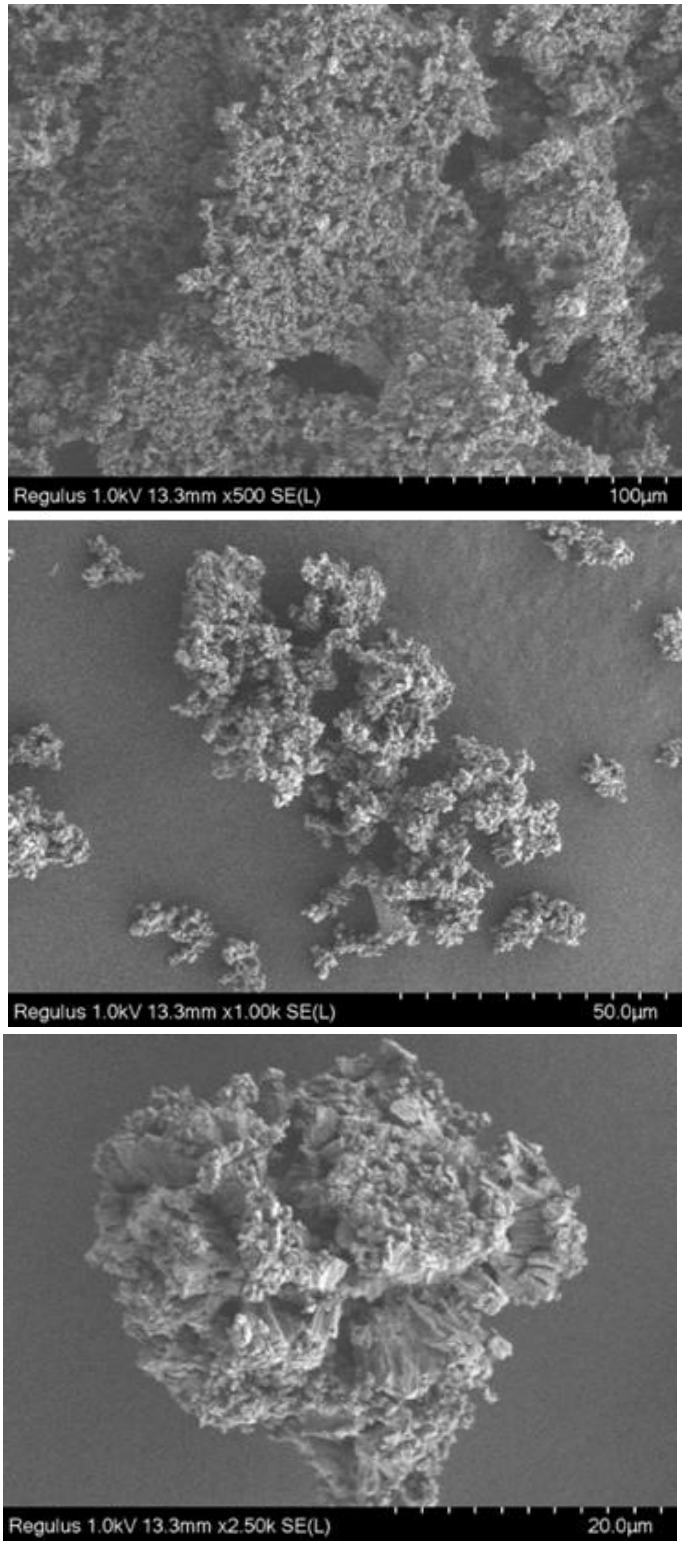
gözenek yapısının oldukça iyileştiği ve Şekil 7.9'deki ticari CaO'nun SEM görüntülerine benzediği görülmüştür. Bunun sebebi midyelerin yapısında bulunan $Ca(OH)_2$'nin $580^{\circ}C$ nin üzerinde CaO ve H_2O ye bozunmuş olmasıdır. XRD sonuçları da bunu destekler niteliktedir. Sıcaklık arttıkça midyelerdeki su uzaklaşmış ve CaO elde edilmiştir.



Şekil 7.7. *1000°C sıcaklıkta kalsine edilmiş Mussel Shell'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



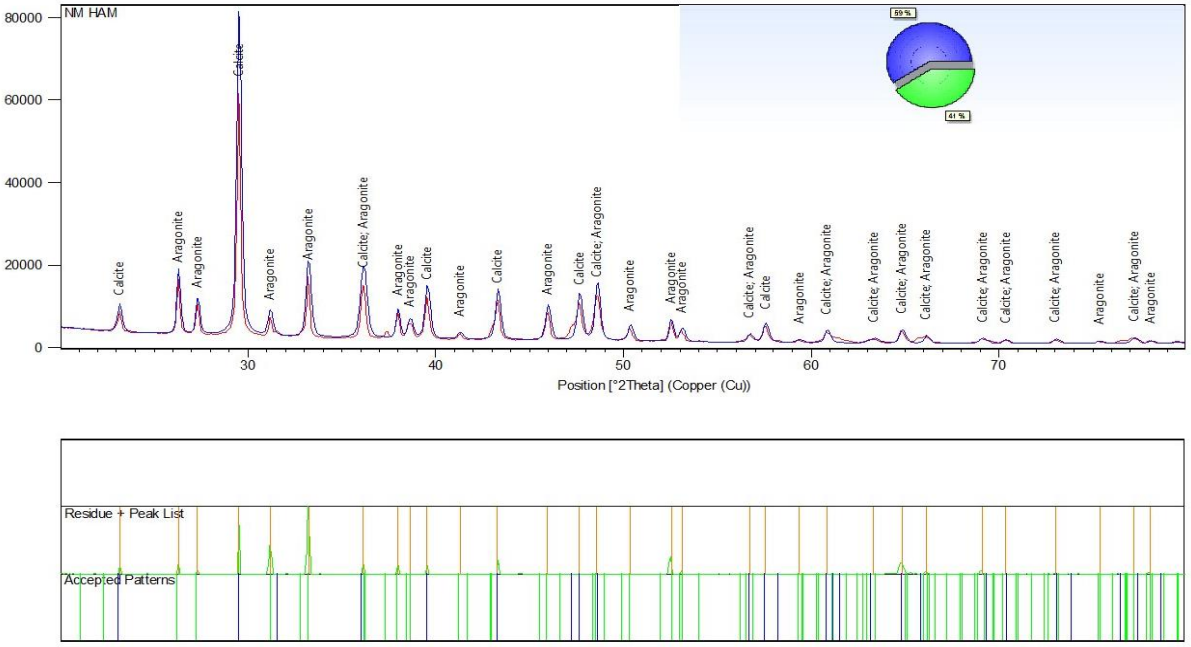
Şekil 7.8. *1000°C sıcaklıkta kalsine edilmiş Argopecten Gıbbus Curved'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



Şekil 7.9. *Ticari CaO'in sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*

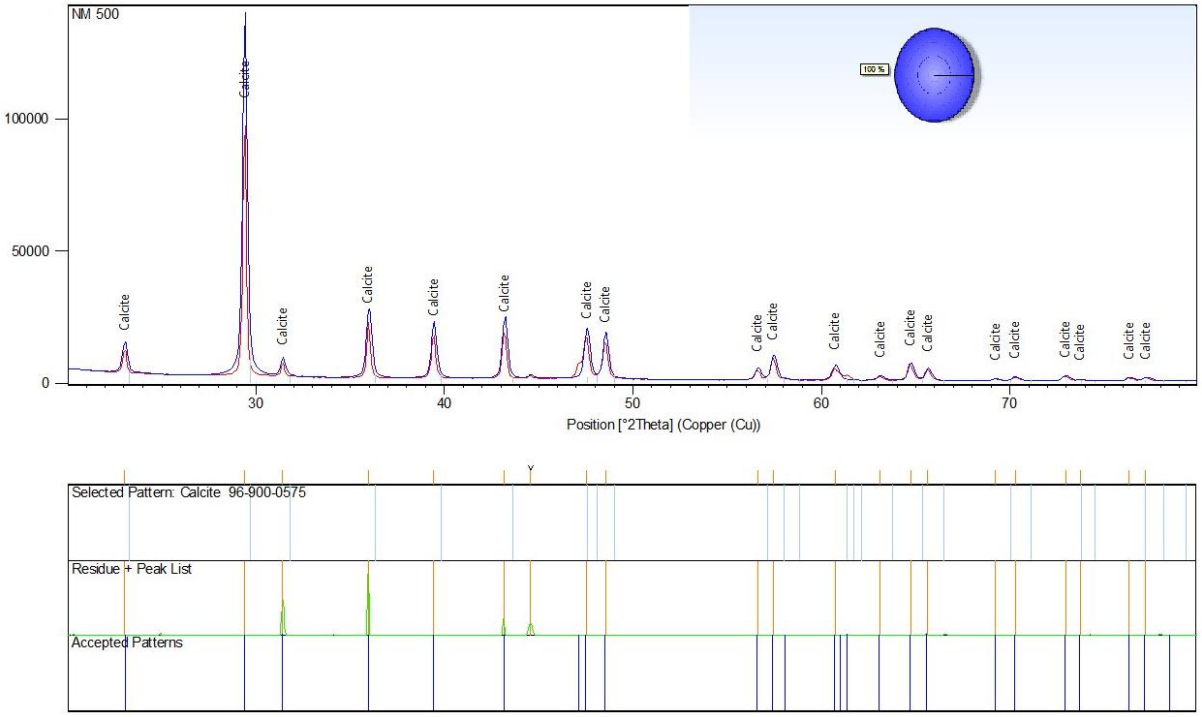
7.3 XRD Analizleri

Piroliz işlemlerinde CaO kaynağı olarak kullanılan Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* isimli midye kabuklarının kalsine edilmemiş halleri ve 500, 750 ve 1000^{o}C sıcaklıklarda kalsine edilmiş hallerinin XRD görüntüleri alınmış ve bu görüntüler aşağıda sunulmuştur. XRD çekimi yapılmış olan Mussel Shell ismi ile bilinen midye kabuklarının genellikle değişik formlardaki kireç taşlarından oluştuğu saptanmış olup bu hali ile midye kabuklarının katalizör olarak kullanılması imkansız görülmüştür. (Şekil 7.10)



Şekil 7.10. *Mussel Shell hammaddesinin kalsinasyondan önceki XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$; Aragonite: kristal formda $CaCO_3$)*

Kalsinasyon işlemlerine 500^{o}C ile başlanmış olup, bu sıcaklık kalsinasyon işlemi için yetersiz bulunmuştur. Ürün içerisinde CaO' ya hiç rastlanmamış olup, ürün hammaddeye göre daha stabil formda kireç taşı içermektedir (Şekil 7.11).



Şekil 7.11. *Mussel Shell 'in 500˚C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$)*

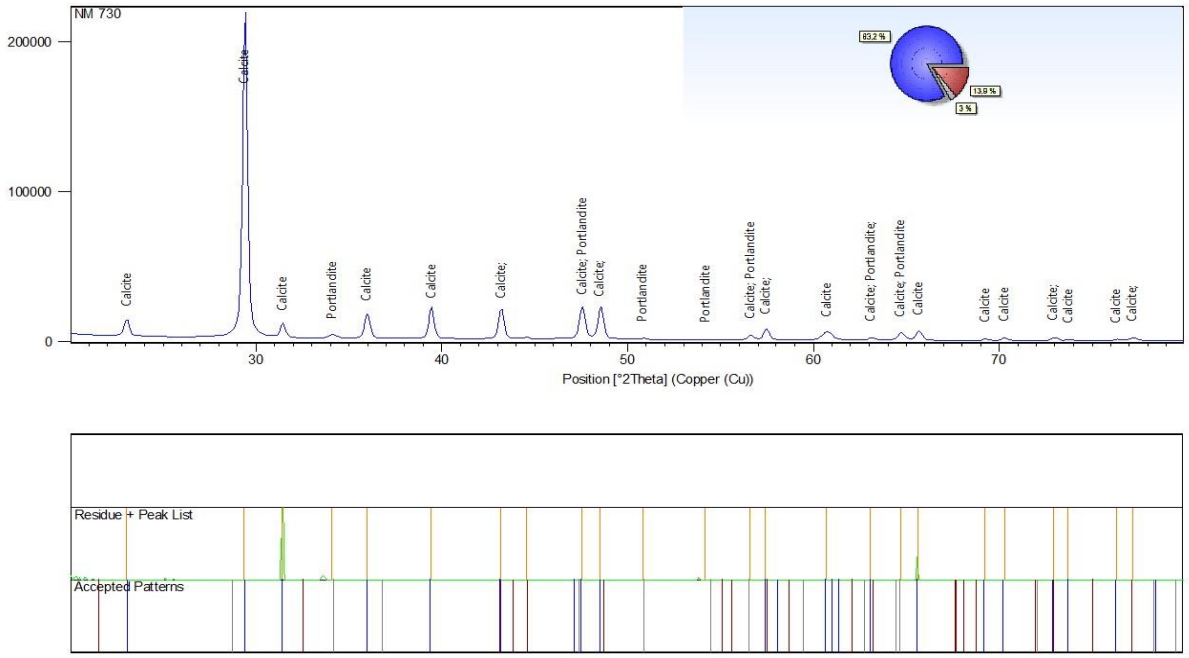
Sonrasında kalsinasyon işlemleri 750^{o}C ile gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık da kaliteli bir katalizör üretimi için yetersiz bulunmuş olup, stabil kireç taşına ilaveten CaO ürünü oluşturma da ara ürün olan $Ca(OH)_2$ de oluşmuştur (Şekil 7.12) .

Kireç, kireçtaşının fırınlarda 950-1000^{o}C civarındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilmektedir [122].

$CaCO_3 + ISI \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow$

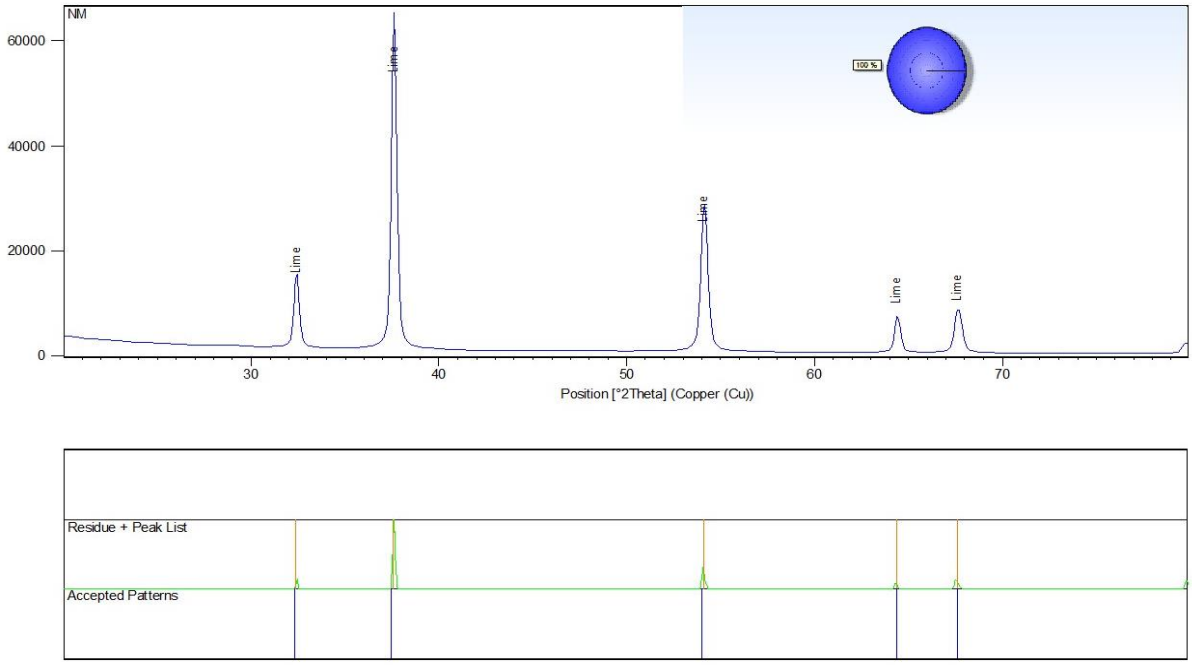
Reaksiyon ürünü kalsiyum oksit veya diğer ismi ile sönmemiş kireç (CaO) bu haliyle kullanıldığı gibi, suyla reaksiyona girmiş sönmüş toz kireç ($Ca(OH)_2$) şeklindeki kullanımı da oldukça yaygındır.

$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + ISI$



Şekil 7.12. *Mussel Shell 'in 750˚C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$; Portlandite: $Ca(OH)_2$;)*

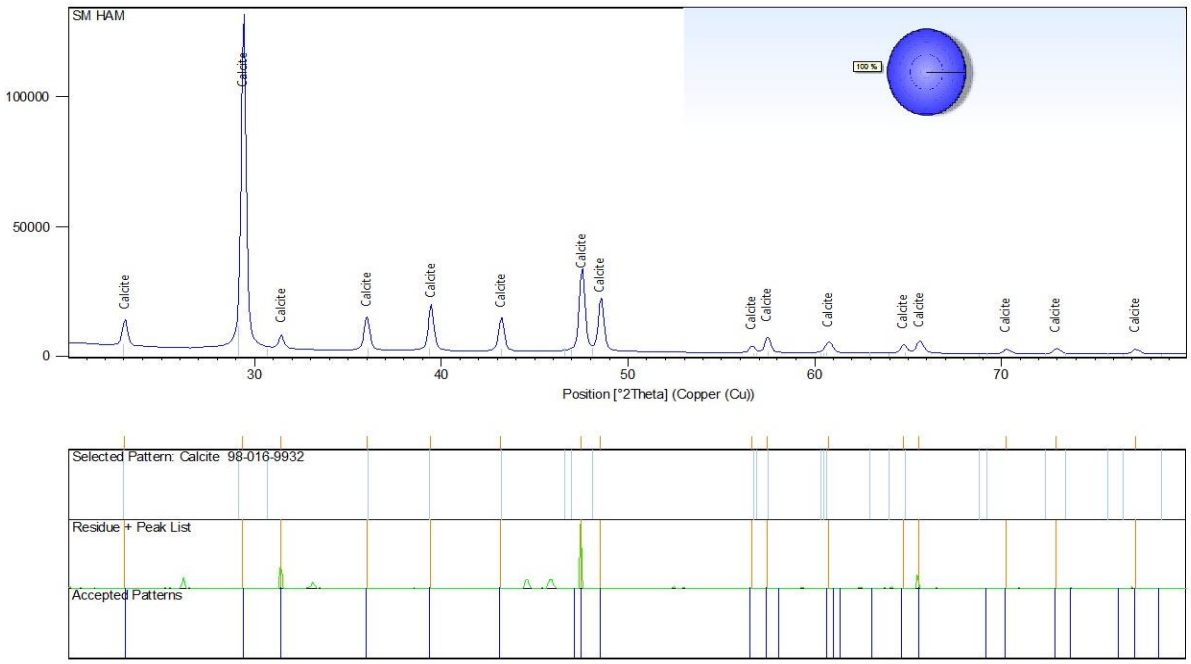
Kalsinasyonun 1000^{o}C'de gerçekleştirilmesiyle üründen saf Lime (CaO) elde edilmiştir (Şekil 7.13).



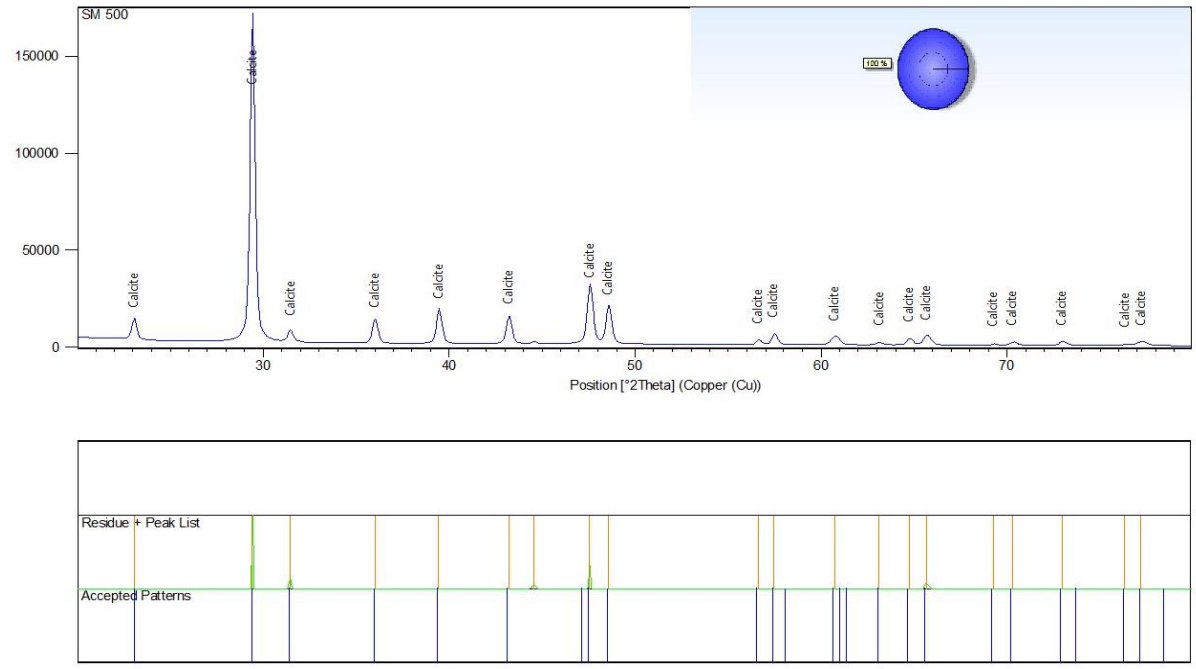
Şekil 7.13. *Mussel Shell 'in 1000˚C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Lime: CaO)*

Argopecten Gıbbus Curved ismi ile bilinen midye kabuklarının stabil formlardaki kireç taşlarından oluştuğu saptanmış olup bu hali ile midye kabuklarının katalizör olarak kullanılması imkansız görülmüştür (Şekil 7.14).

Bu cins midye kabuklarının da kalsinasyon işlemlerine 500^{o}C ile başlanmış olup, bu sıcaklık kalsinasyon işlemi için yetersiz bulunmuştur. Ürün içerisinde hammadde de olduğu gibi stabil formda kireç taşı içermektedir (Şekil 7.15).

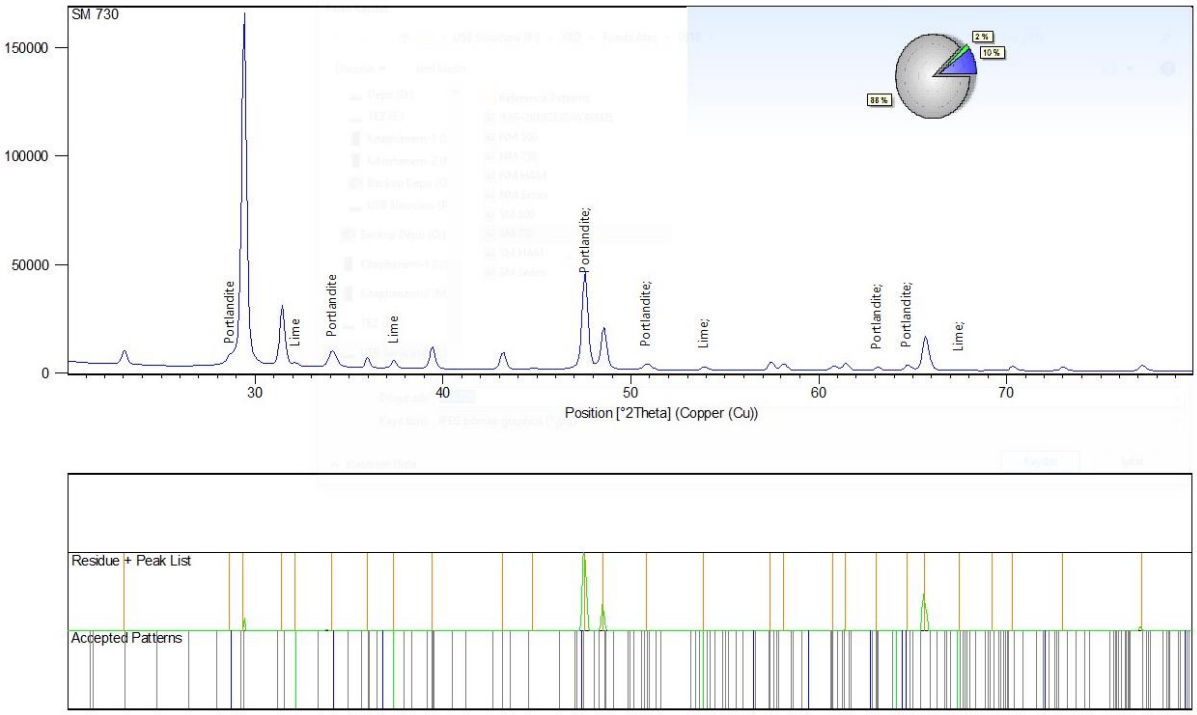


Şekil 7.14. *Argopecten Gıbbus Curved'in kalsinasyondan önceki XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$)*



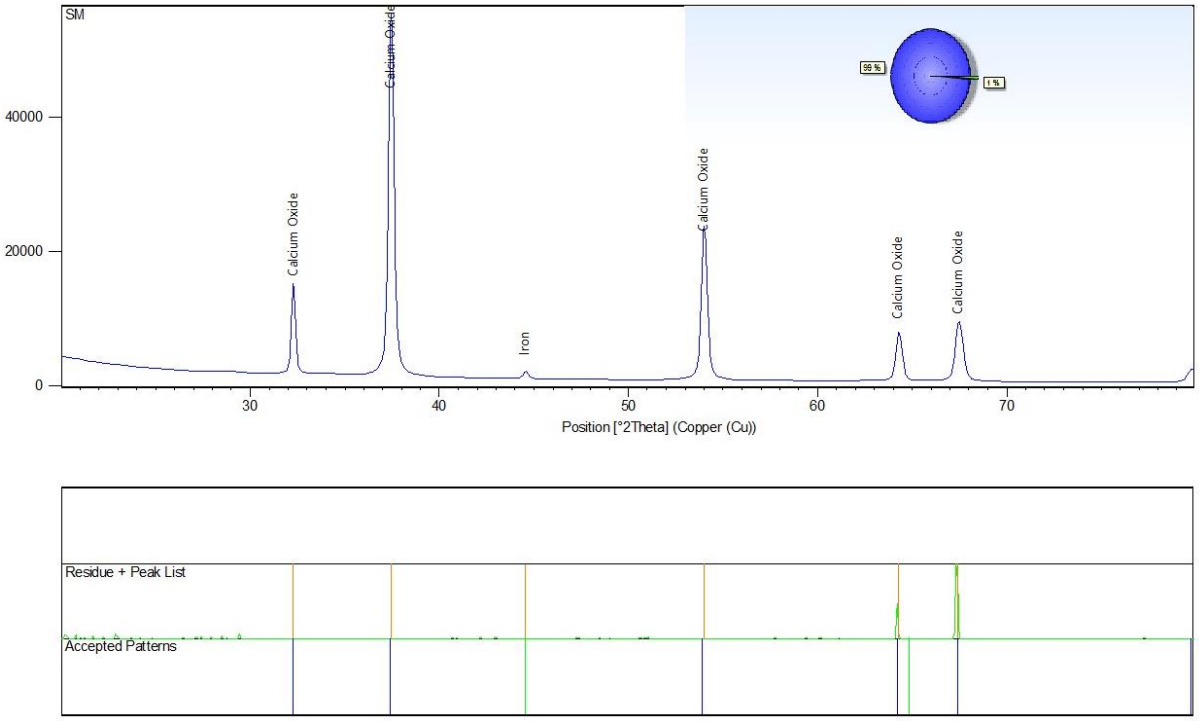
Şekil 7.15. *Argopecten Gıbbus Curved'in 500˚C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcite: $CaCO_3$)*

Sonrasında kalsinasyon işlemleri yine 750^{o}C ile gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık da kaliteli bir katalizör üretimi için yetersiz bulunmuştur. CaO son ürünü oluşturmada ara ürün olan Portlandite: $Ca(OH)_2$; ve Lime: CaO, ya rastlanmıştır (Şekil 7.16).



Şekil 7.16. *Argopecten Gıbbus Curved'in 750°C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Portlandite: $Ca(OH)_2$; Lime: CaO)*

Kalsinasyonun son aşaması 1000^{o}C'de gerçekleştirilenlerdir. Burada ürün saf kalsiyum okside (CaO) dönüşmüştür.



Şekil 7.17. *Argopecten Gıbbus Curved'in 1000˚C'de kalsinasyonu elde edilen ürünün XRD görüntüsü (Calcium Oxide: CaO)*

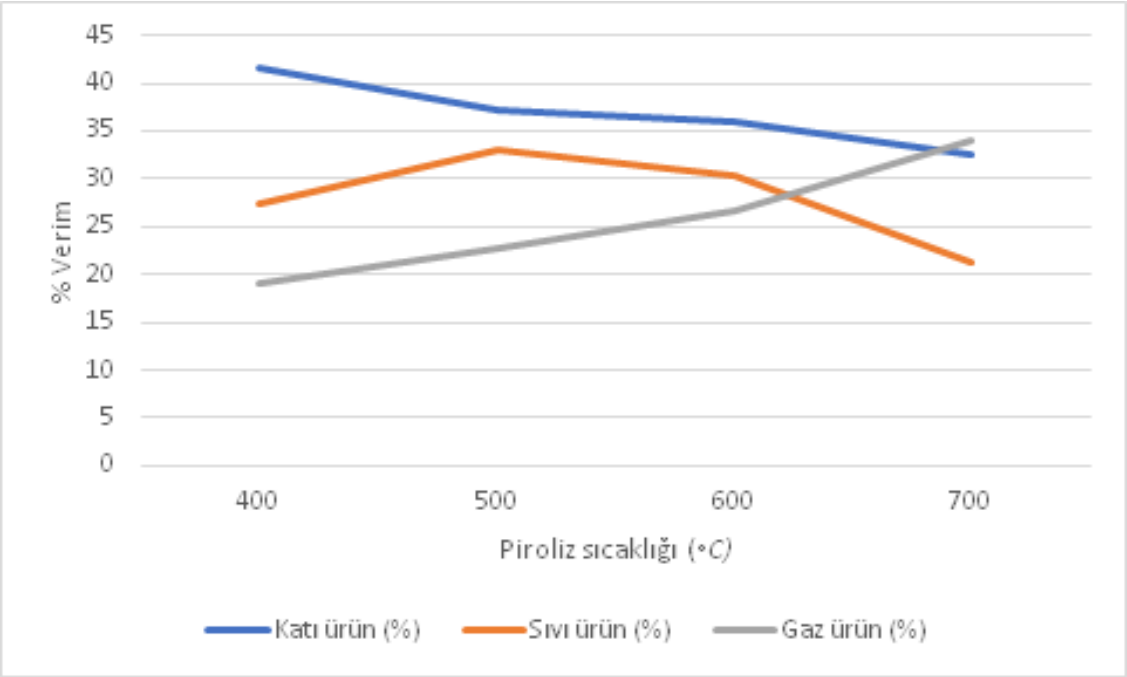
Eğer iki ürünü (mussel shell ve *Argopecten Gıbbus Curved*'den 1000^{o}C'de elde edilen ürünler) kıyaslayacak olursak XRD sonuçlarına göre her ikiside ancak 1000^{o}C'de kalsine edildikten sonra katalizör olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

7.3.1 Piroliz Ürün Verimleri

Mantar kompostu atığının 400, 500, 600, 700˚C sıcaklık ve 300 – 500^{o}C/dk ısıtma hızı ile katalizörsüz ve *Argopecten Gıbbus Curved* ve Mussel Shell midye kabuklarının 750^{o}C'de ve 1000^{o}C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle ve ticari CaO ile katalitik piroliz deneyleri yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri Çizelge 7.3 de verilmiştir.

Çizelge 7.3. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 300˚C/dak ısıtma hızında elde edilen piroliz ürün verimleri*

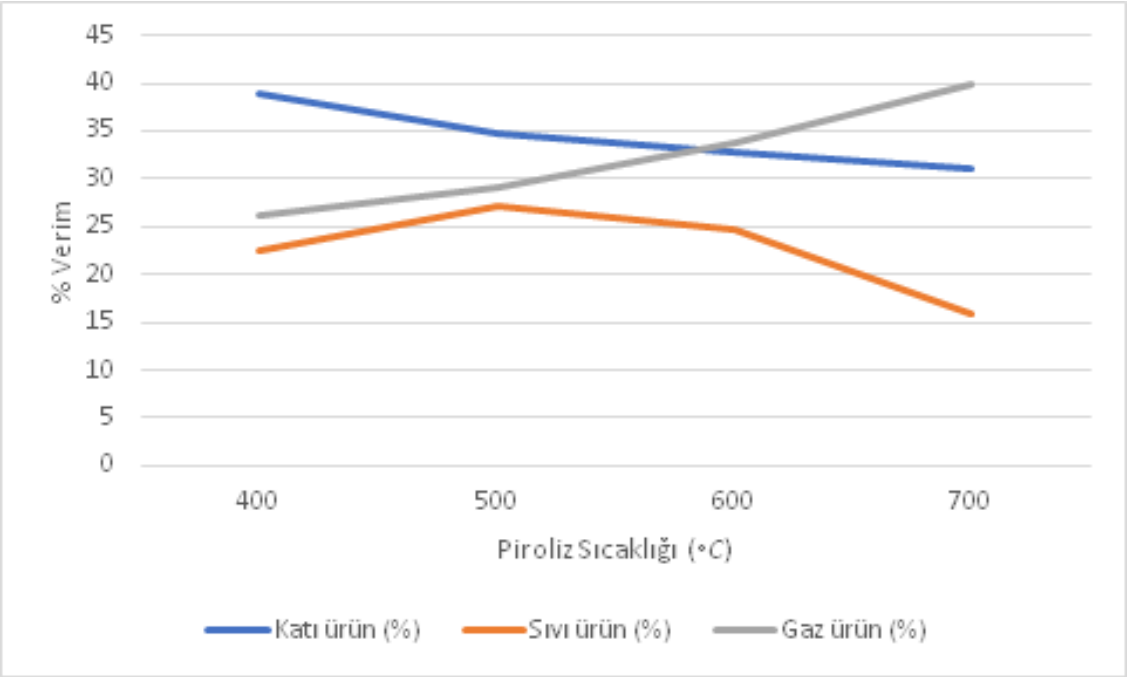
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	41,6	27,4	19,1	11,9
500	37,2	33,0	22,7	7,1
600	35,9	30,3	26,7	7,1
700	32,5	21,2	34,1	12,2



Şekil 7.18. *Atık Mantar Kompostunun 300°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.4. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında elde edilen piroliz ürün verimleri*

Sıcaklık (°C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	40,8	29,7	19,4	10,1
500	36,0	34,3	22,6	7,1
600	34,8	31,0	27,1	7,1
700	30,7	23,5	34,9	10,9



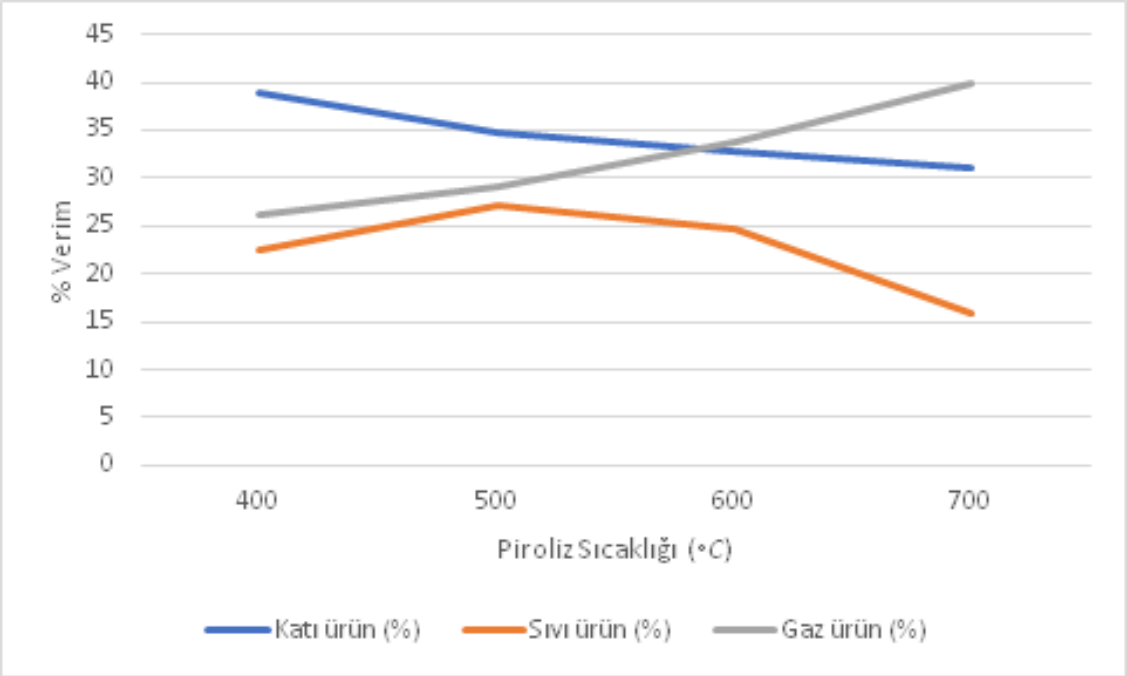
Şekil 7.19. *Atık Mantar Kompostunun 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Yukaridaki tablolarda görüldüğü üzere ısıtma hızındaki artış ile sıvı ve gaz ürün verimini artırırken katı ürün verimini azaltmıştır. Bunun sebebi biyokütlenin düşük ısıtma hızında kütle ve ısı transferine karşı bir direnç göstermesidir. Bu direnç ısıtma hızının artırılmasıyla kırılır ve daha yüksek dönüşüm oranları sağlanır. 500ºC sıcaklıkta katı ürün verimi 300ºC/dk ısıtma hızında % 37,2 iken 500ºC/dk ısıtma hızında % 36 ya düşmüştür. Aynı sıcaklıkta sıvı ürün verimi ise artan ısıtma hızıyla artarak % 33'den % 34,3'e yükselmiştir.

Düşük sıcaklıklarda bozunan bileşenlerin sayısı yüksek sıcaklıklara göre daha az olacağından katı ürün miktarı düşük sıcaklıklarda fazla olur. Maksimum katı ürün verimi 300ºC/dk ısıtma hızında 400ºC sıcaklıkta % 41,6, minimum katı ürün verimi 500ºC/dk ısıtma hızında 700°C sıcaklıkta % 30,7'dir. Sıcaklık arttıkça biyokütle sürekli bozunmaya devam etmiş ve katı ürün verimi azalmıştır. Maksimum sıvı ürün verimine ise 500ºC sıcaklıkta 500ºC/dak ısıtma hızında ulaşılmıştır ve değeri % 34,3 tür. Sıvı ürün verimleri sıcaklıkla bir noktaya kadar artmış sonrasında azalmıştır. Bunun sebebi ise, yüksek sıcaklıklarda uçucu bileşenlerin uğradığı ikincil parçalanmadır. En düşük sıvı verimi 300ºC/dk ısıtma hızında 700ºC sıcaklıkta % 21,2'dir. Gaz ürün verimi sıcaklıkla birlikte artmış ve en yüksek verime 500ºC/dk ısıtma hızında 700ºC sıcaklıkta % 34,9 değeriyle ulaşmıştır.

Çizelge 7.5. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 300˚C/dak ısıtma hızında Mussel Shell midye kabuklarının 750˚C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri*

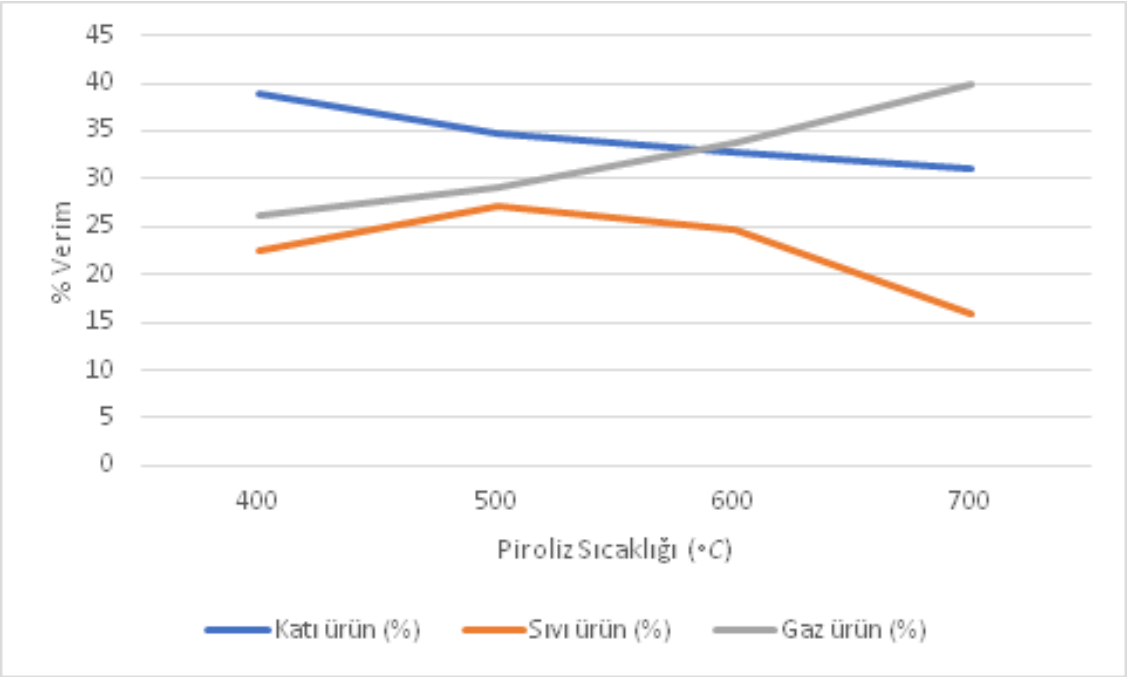
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	41,4	26,6	20,0	12,0
500	36,9	31,8	23,9	7,4
600	35,5	29,4	27,7	7,4
700	32,0	20,6	34,9	12,5



Şekil 7.20. *Atık Mantar Kompostunun 750˚C'de kalsine edilmiş Mussel Shell ile 300˚C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.6. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 500˚C/dak ısıtma hızında Mussel Shell midye kabuklarının 750˚C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri*

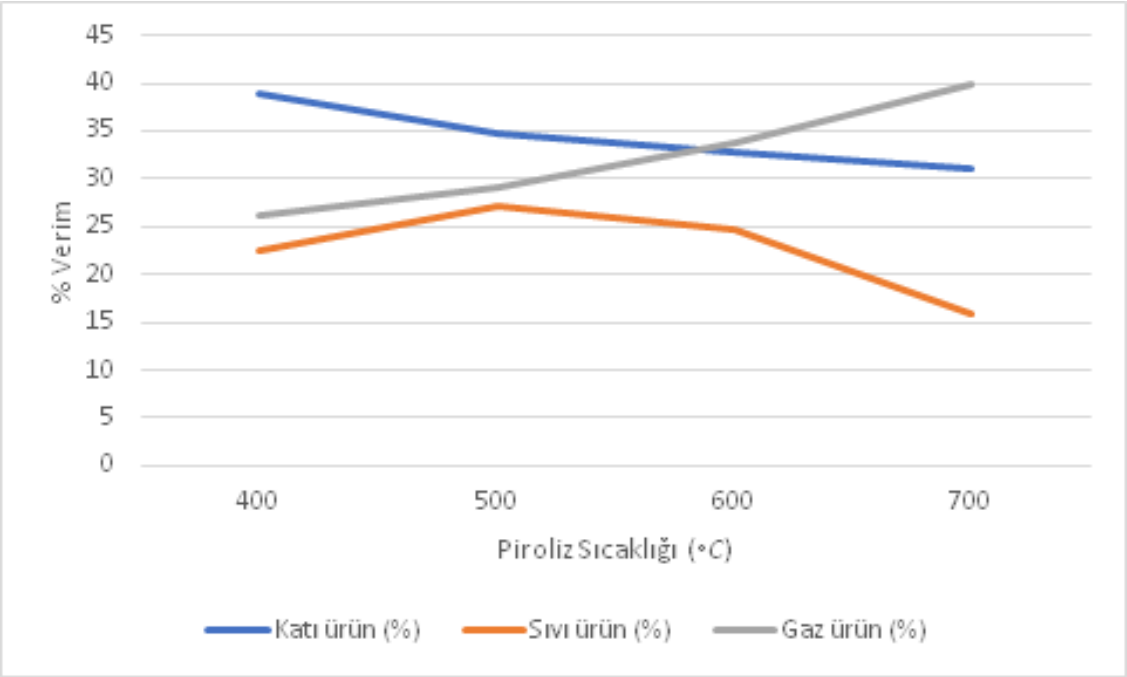
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	40,4	28,4	20,2	11,0
500	35,0	33,5	24,1	7,4
600	33,9	29,8	28,9	7,4
700	29,6	22,7	36,2	11,5



Şekil 7.21. *Atık Mantar Kompostunun 750˚C'de kalsine edilmiş Mussel Shell ile 500˚C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.7. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 300˚C/dak ısıtma hızında Argopecten Gibbus Curved midye kabuklarının 750˚C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri*

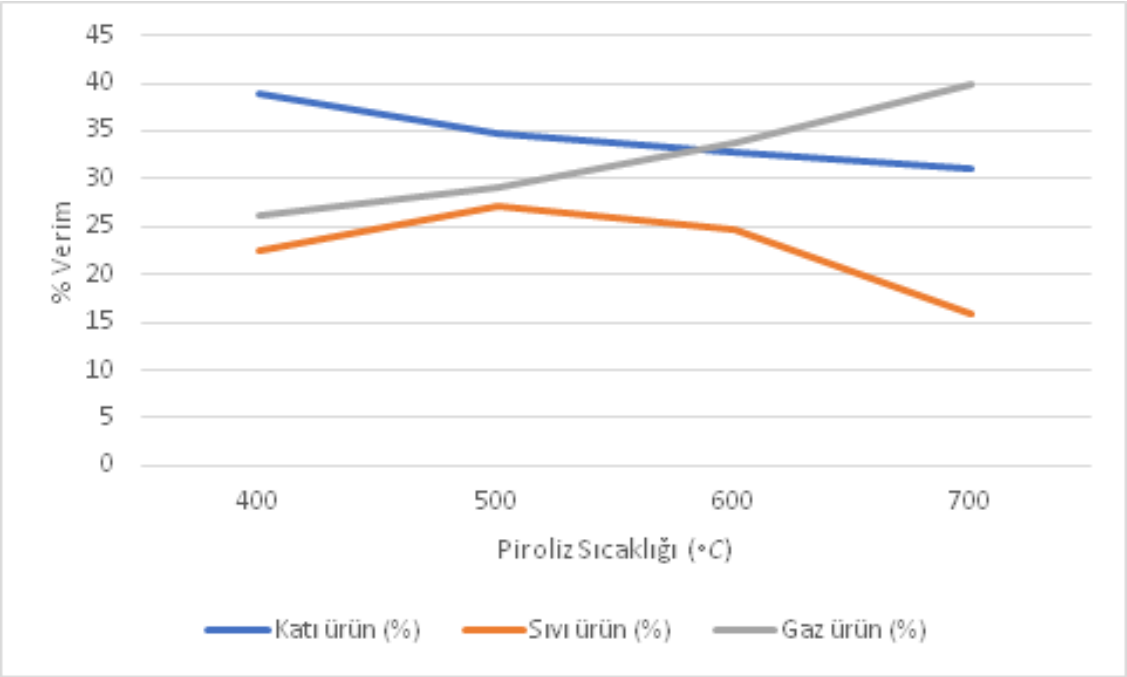
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	41,0	24,9	21,7	12,4
500	36,5	29,3	25,6	8,6
600	35,0	26,7	29,7	8,6
700	31,8	18,1	36,9	13,2



Şekil 7.22. *Atık Mantar Kompostunun 750˚C'de kalsine edilmiş Argopecten Gıbbus Curved ile 300˚C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.8. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 500˚C/dak ısıtma hızında Argopecten Gıbbus Curved midye kabuklarının 750˚C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri*

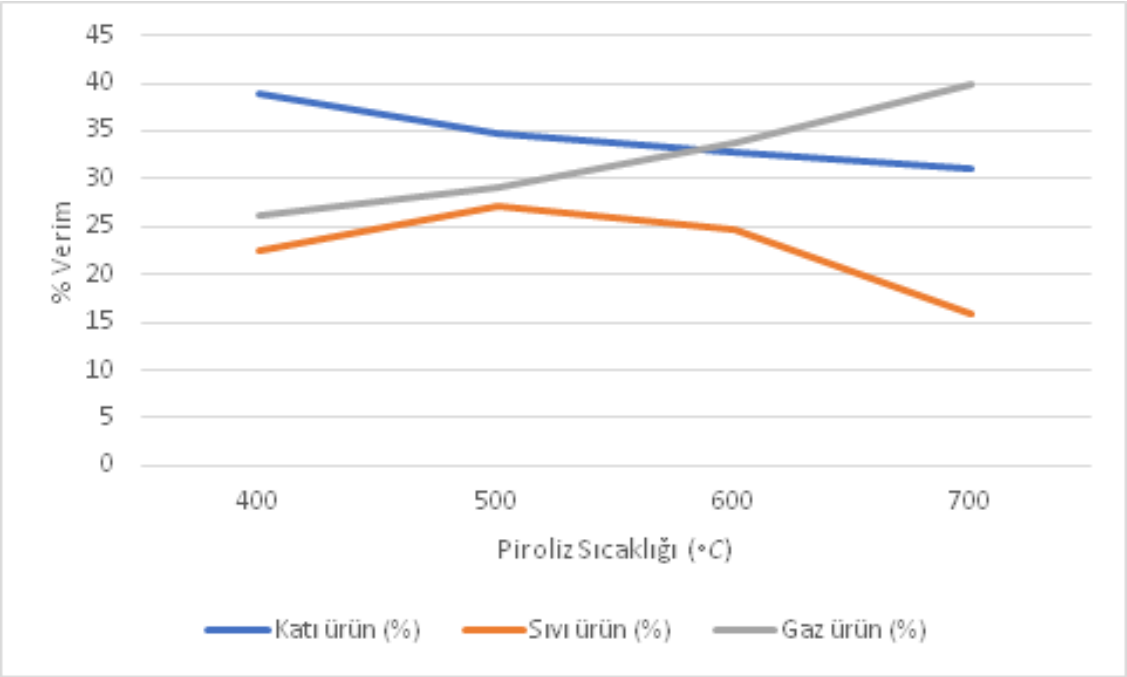
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	39,5	25,1	23,4	12,0
500	35,4	29,8	26,3	8,5
600	34,2	27,9	30,5	8,4
700	30,0	19,1	38,3	12,6



Şekil 7.23. *Atık Mantar Kompostunun 750˚C'de kalsine edilmiş Argopecten Gıbbus Curved ile 500˚C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.9. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 500˚C/dak ısıtma hızında Mussel Shell midye kabuklarının 1000˚C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri*

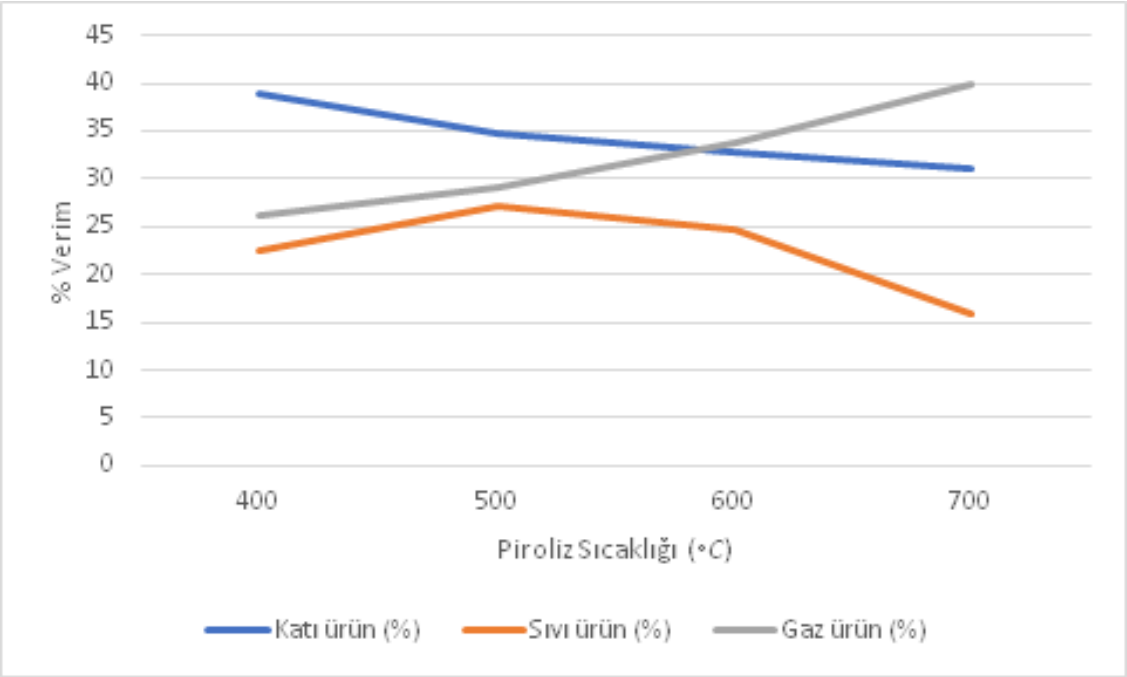
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	40,6	24,0	23,3	12,1
500	36,0	28,1	25,6	10,3
600	34,4	26,0	29,7	9,9
700	31,3	16,8	36,9	15



Şekil 7.24. *Atık Mantar Kompostunun 1000˚C'de kalsine edilmiş Mussel Shell ile 500˚C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.10. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 500˚C/dak ısıtma hızındaArgopecten Gıbbus Curved midye kabuklarının 1000˚C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri*

Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	39,1	23,1	25,5	12,3
500	35,0	27,7	28,8	8,5
600	33,2	25,1	33,2	8,5
700	31,1	16,2	39,6	13,1



Şekil 7.25. *Atık Mantar Kompostunun 1000°C'de kalsine edilmiş Argopecten Gıbbus Curved ile 500°C/dk ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Katalizörlü deneylerde de ısıtma hızının yine aynı şekilde verime etki ettiği görülmüş, ısıtma hızının artmasıyla sıvı ve gaz ürün verimi artmış katı ürün verimi azalmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte hammaddenin bozunması devam etmiş, dolayısı ile katı ürün verimi bir azalış göstermiştir. Gaz ürün verimi de sıcaklıktaki artışla sürekli artış göstermiştir. Bu ise sürekli bir ürün oluşumuna bağlanabilir. Sıcaklıkla birlikte hem gaz ürün verimi artmış, hem de sıvı ürün daha fazla bozunarak gaza dönüşmüştür. Sıvı ürün orta sıcaklıklarda maksimize edilmektedir. Sıcaklıktaki artışla birlikte bozunmalar meydana gelmiş ve daha düşük molekül ağırlıklı gaz ürünler oluşmuştur.

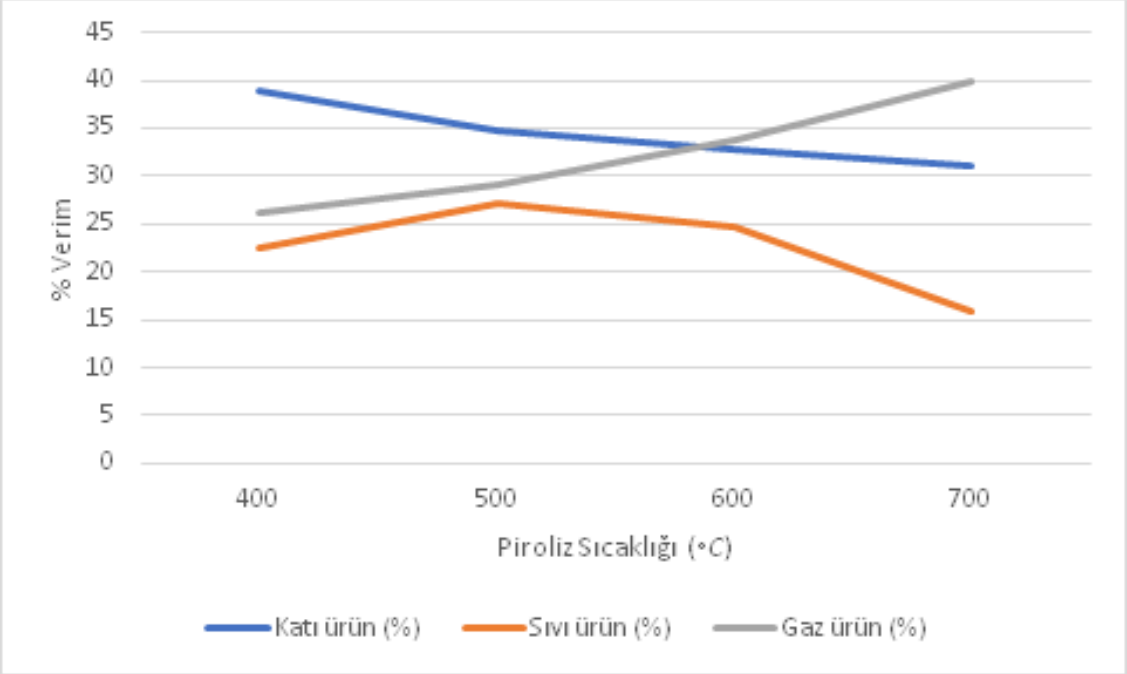
Bir diğer önemli nokta 750^{o}C de kalsine edilen midye kabukları ile 1000^{o}C'de kalsine edilen midye kabuklarının yarattığı ürün verimleri farklılıklarıdır. Her iki midye kabuğunun da katalitik etkilerini 1000^{o}C'de kalsine edildiklerinde gösterdikleri saptanmıştır. Bu etkiler XRD sonuçları ile de sabitlenmiştir. 750^{o}C'de kalsine edilen kabuklarda CaO dışında başka bileşiklere de rastlanmasına rağmen 1000^{o}C'de kalsine edilenler ise sadece CaO bileşiklerinden oluşmaktadır.

Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* midye kabuklarının 750^{o}C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonuçları incelendiğinde aynı sıcaklık ve ısıtma hızlarında Mussel Shell'in sıvı ve katı verimleri yüksekken gaz verimi ise *Argopecten Gıbbus Curved*'in daha yüksek çıkmıştır. Ayrıntılı açıklamak gerekirse katı ürün verimi en yüksek 300^{o}C/dk ısıtma hızında 400^{o}C sıcaklıkta % 41,4 ile Mussel

Shell'de gözlenmiştir. Aynı şartlarda maksimum katı verimi *Argopecten Gıbbus Curved* için % 41'dir. Maksimum sıvı verimi 500^{o}C/dk ısıtma hızında 500^{o}C sıcaklıkta Mussel Shell için 33,5 iken Argopecten Gibbus Curved için % 29,8 dir. Gazda bu tam tersi gözlenmiş olup 500˚C/dk ısıtma hızında 700^{o}C sıcaklıkta *Argopecten Gıbbus Curved* için verim % 38,3 ilen Mussel Shell için % 36,2 dir.

Çizelge 7.11. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700˚C), 300˚C/dak ısıtma hızında ticari CaO katalizörü ile elde edilen ürün verimleri*

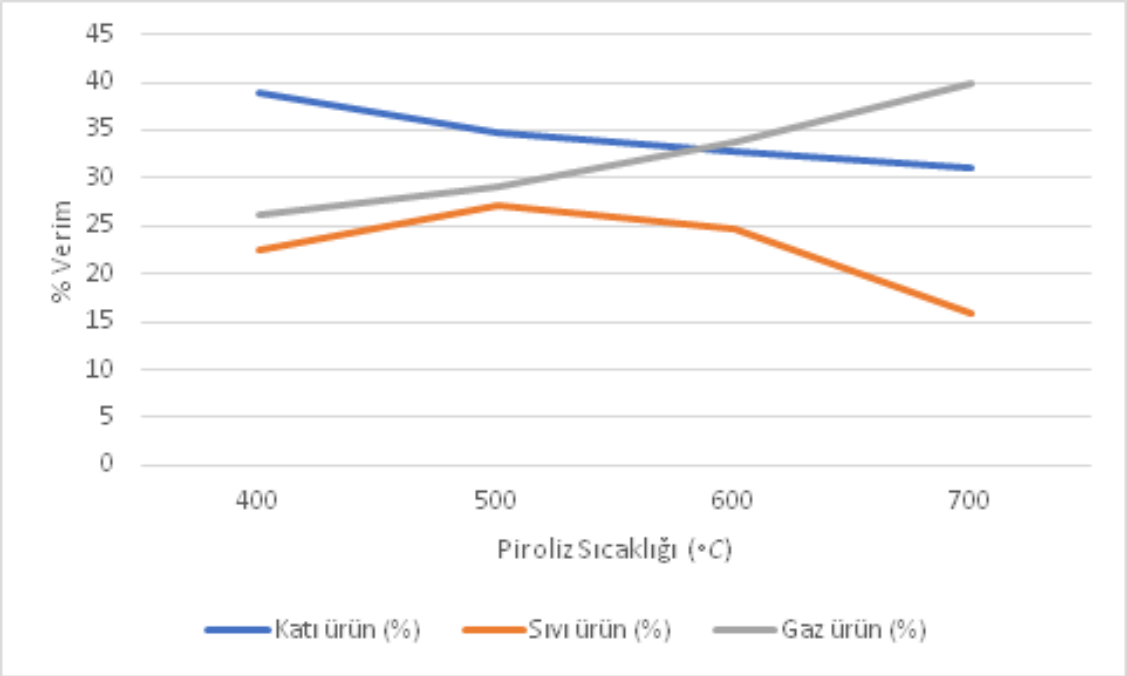
Sıcaklık (˚C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	40,3	23,6	24,0	12,1
500	35,8	28,7	26,1	9,4
600	34,0	25,2	30,4	10,4
700	31,1	16,1	37,3	15,5



Şekil 7.26. *Atık mantar kompostunun ticari CaO ile 300˚C/dak ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Çizelge 7.12. *Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda (400, 500, 600 ve 700°C), 500°C/dak ısıtma hızında ticari CaO katalizörü ile elde edilen ürün verimleri*

Sıcaklık (°C)	Katı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Gaz ürün (%)	Su (%)
400	39,0	22,5	26,1	12,4
500	34,8	27,1	29,2	8,9
600	32,9	24,6	33,8	8,7
700	31,1	16,0	39,9	13,0



Şekil 7.27. *Atık mantar kompostunun ticari CaO ile 500°C/dak ısıtma hızında piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi*

Ticari CaO ile tekrarlanan deneylerin sıvı ve katı ürün verimleri 1000°C'de aktive edilen midye kabuklarındakilere benzerdir. Tüm sıcaklıklarda katalizörlü ortamda elde edilen sıvı ürün verimleri, katalizörsüz elde edilenlere kıyasla daha az saptanmıştır. Temel nedeni katalitik parçalanma reaksiyonların ön plana çıkmasıdır. Sıvı ürünlerin bir kısmı gaz ürünlere parçalanmıştır. Bu nedenledir ki katalitik ortamda gaz ürün verimleri yüksek saptanmıştır. Ticari CaO katalizörü kullanılarak 500°C sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz deneyinde elde edilen en yüksek sıvı ürün verimi % 27,1 olarak belirlenmiş iken yine aynı şartlarda ve aynı sıcaklık değerinde Mussel Shell ve *Argopecten Gibbus Curved* midye kabuklarının 1000°C'de kalsine edilmesiyle elde edilen katalizörün kullanımı sonrası elde edilen sıvı ürün verimi % 27,7 olarak belirlenmiştir. Katalizör kullanılmadan

aynı sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verim ise % 34,3 ile diğerlerinden daha yüksek elde edilmiştir.

Literatür çalışmaları elde edilen sonuçları desteklemektedir. Gonzalez ve arkadaşları (2009) zeytinyağı üretiminde arta kalan atığın katalitik ve katalitik olmayan pirolizini gerçekleştirmişlerdir. 500-800^{o}C de sıcaklıkta gerçekleştirilen pirolizlerde dolomiti katalizör olarak kullanmışlar ve sıvı ürün veriminin katalizörsüz deneylere göre azaldığı, gaz ürün miktarının da arttığı sonucuna varmışlardır [123].

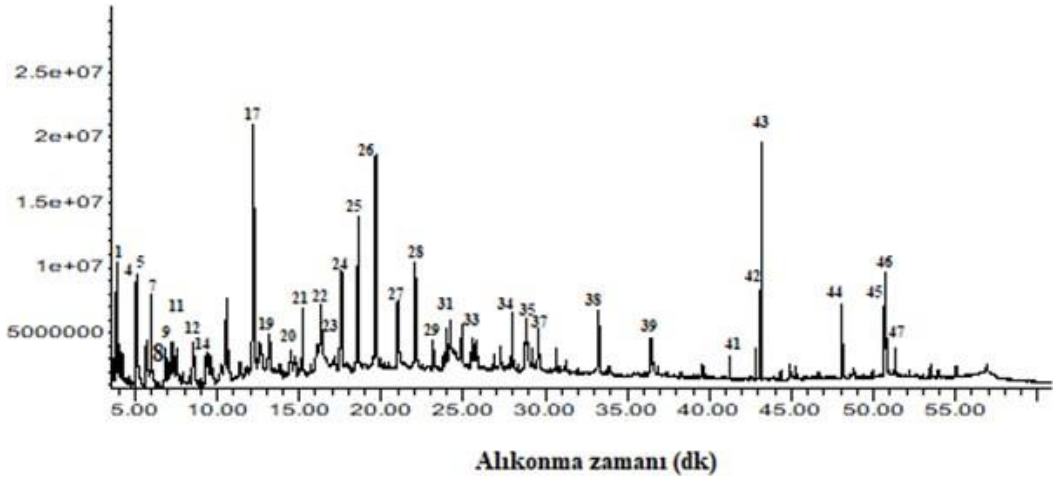
Zhang ve arkadaşları (2009) mısır koçanının katalitik ve katalitik olmayan hızlı pirolizi ile 250, 350, 450, 550, 700^{o}C sıcaklıklarda çalışmış ve sıcaklığın, gaz akış hızının, parçacık boyutunun pirolize etkilerini incelemiştir. HZSM-5 katalizörünün kullanıldığı çalışmada, maksimum sıvı verimine 550^{o}C sıcaklıkta % 56,8 verimle ulaşmıştır. Katalizör varlığı, gaz miktarının artmasına, sıvı ürün ve char miktarının ise azalmasına neden olmuştur [124].

French ve Czernik, selüloz, lignin ve odunun 400, 500, 600^{o}C sıcaklıklarında katalitik pirolizini gerçekleştirmiştir. Katalizör olarak biyokütlenin ağırlıkça % 5-10 oranında ticari zeolitler ve laboratuvarda sentezledikleri zeolit çeşitleri, silica ve alumina gibi maddeler kullanmışlardır. Piroliz sonucu gaz ürün ve char elde edilmiştir.

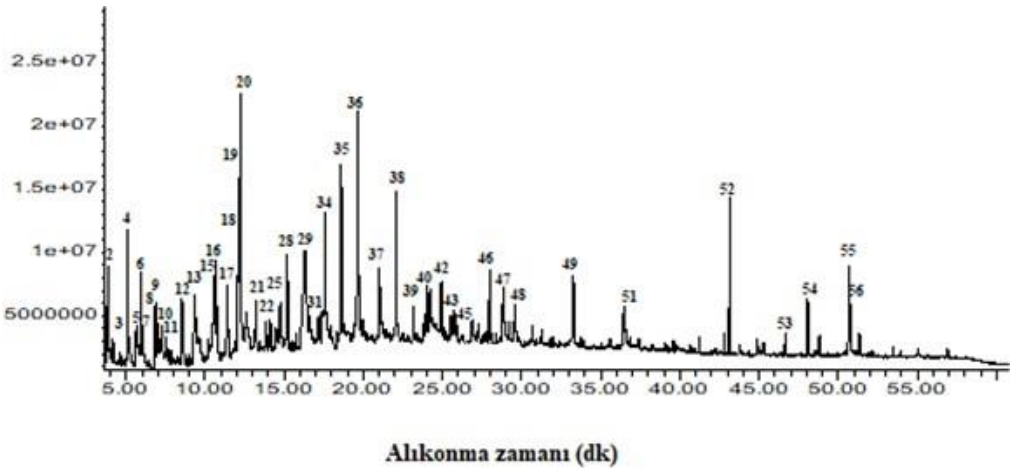
7.4 Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC-MS Sonuçları

Atık mantar kompostu biyokütle örneğinin katalitik yada katalitik olmayan sıvı ürünlerinin içermiş olduğu bileşenleri saptamak amacıyla GC-MS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen kromatogramlar Şekil 7.28 ve 7.35 arasında sunulmuştur. Bileşen adı, pik numarası, alıkonma zamanı, ve piklerin yüzdesel dağılımını gösteren detaylı tablolar ise Çizelge 7.13 ve 7.14'de sunulmuştur.

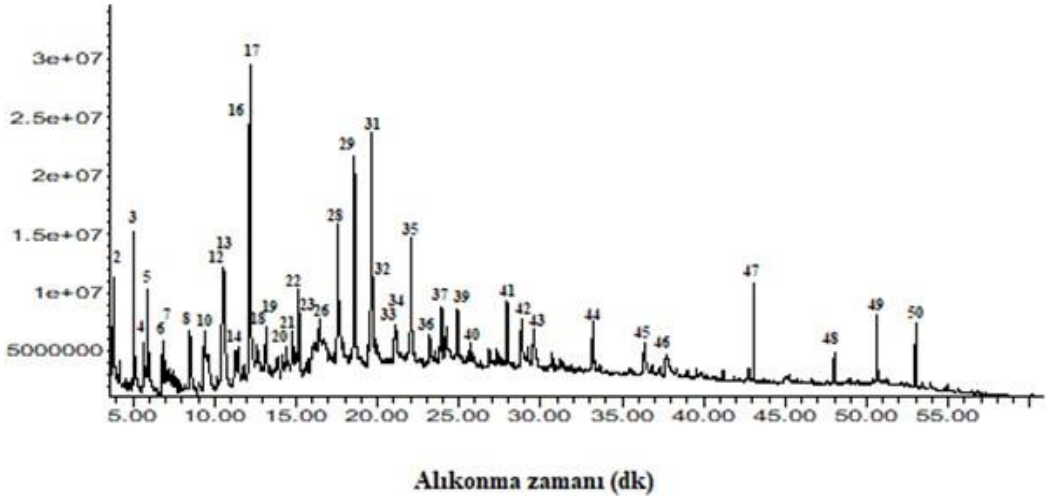
Atık mantar kompostunun hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerin içerisinde ketonlar, alkanlar, asit esteri, yağ asitleri, aromatik asitler, cylic bileşikler, furan bileşikler, aromatikler, azotlu bileşenler, fenol ve bileşenleri, aldehitler, alkol ve esterler den oluştuğu gözlemlenmiştir.



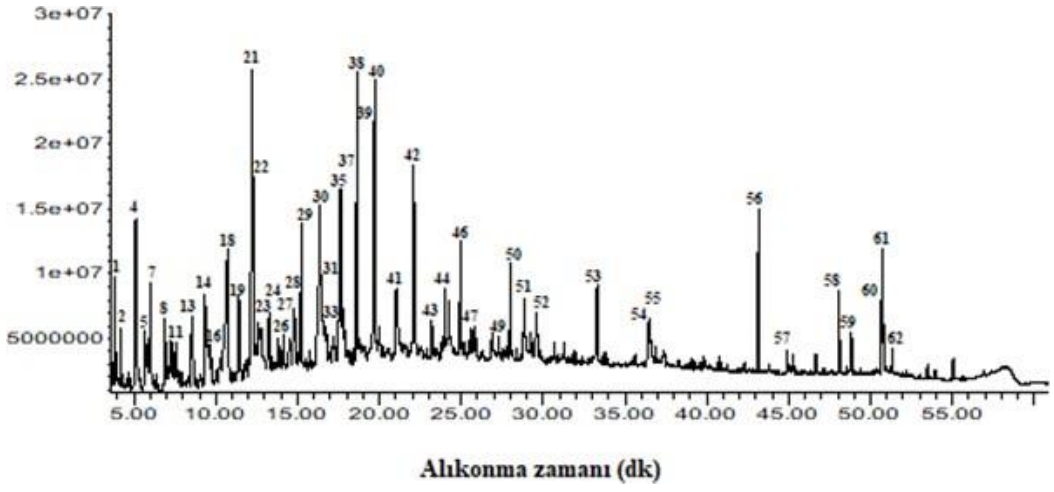
Şekil 7.28. *500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



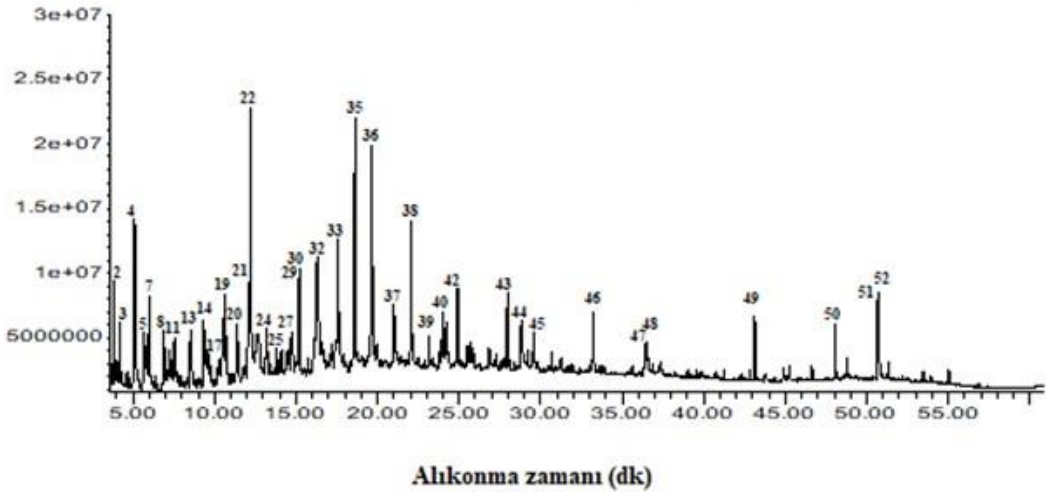
Şekil 7.29. *700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



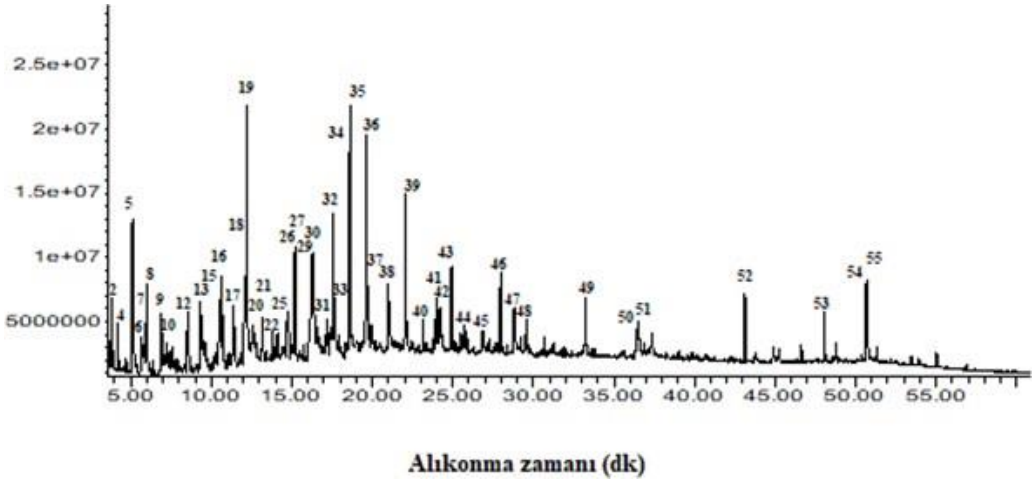
Şekil 7.30. *500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Argopecten Gibbus Curved kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



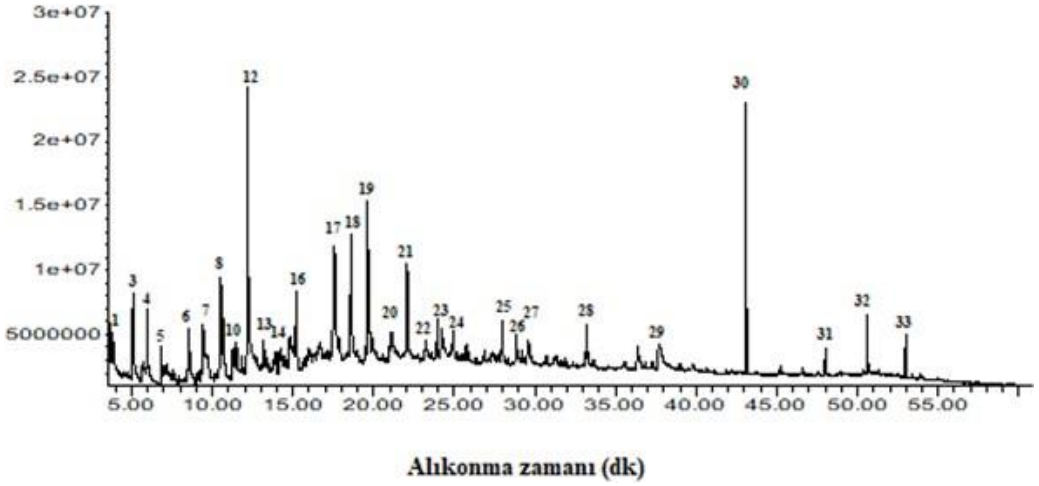
Şekil 7.31. *700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Argopecten Gibbus Curved kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



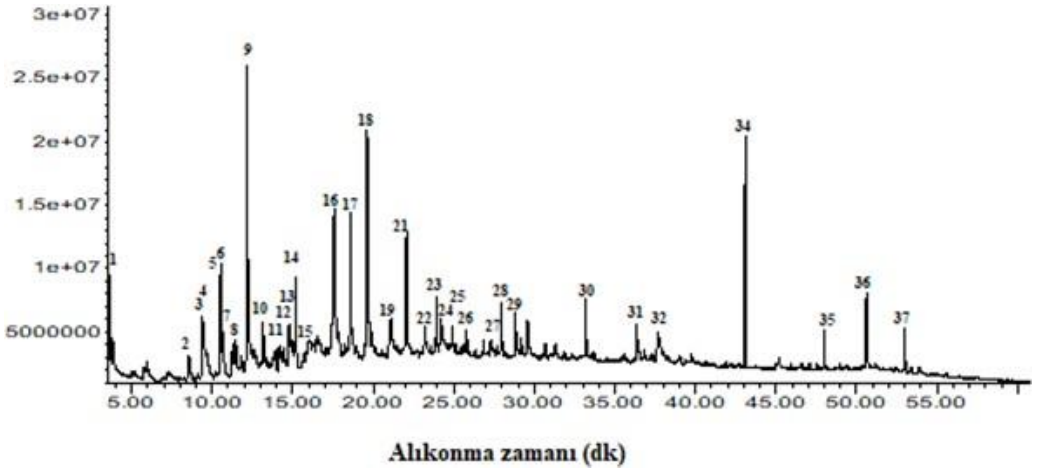
Şekil 7.32. *500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Mussel Shell kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



Şekil 7.33. *700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında 1000°C'de kalsine edilen Mussel Shell kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



Şekil 7.34. *500˚C sıcaklık ve 500˚C/dk ısıtma hızında ticari CaO kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*



Şekil 7.35. *700˚C sıcaklık ve 500˚C/dk ısıtma hızında ticari CaO kullanılarak elde edilen bio-oil'in GC-MS kromatogramı*

Çizelge 7.13. *Farklı Sıcaklıklarda 500˚C/dk ısıtma hızında elde edilen piroliz sıvılarının GC-MS verileri*

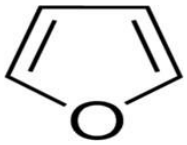
Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik adı	500˚C Katalizörsüz	500˚C Ticari CaO katalitik	500˚C Mussel Shell	500˚C Argopecten Gibbus Curved	700˚C Katalizörsüz	700˚C Ticari CaO katalitik	700˚C Mussel Shell	700˚C Argopecten Gibbus Curved
3,78	1-Hydroxy-2butanone	0,75		0,63	0,53	0,57		0,68	0,5
3,86	Acetic acid,methly ester	2,93		1,7	1,57	4,64		1,17	1,2
4,18	Cyclopentanone			0,3		0,43			
4,21	Propanoic acid,2-methyl-,methylester	0,71		1,09	0,52			0,78	0,68
5,072	2-Furancarboxaldehyde	4,64	2,87	4,35	3,58	2,68		3,13	2,38
5,68	2-Furanmethanol	2,43		2,04	2,02	144		1,4	1,42
5,799	Benzene,1,2-dimethyl			0,47				0,58	0,36
5,98	2-Propanone,1-(acetyloxy)-	2,76	3,3	1,9	2,63			1,68	1,58
6,86	2-Cyclopentanone-1-one,2-methyl	0,94	0,95	1,35	1,03	1,41		1,54	1,04
7	2-Acetylfuran	0,34		0,96		0,83		0,82	0,6
7,25	2(5H)-Furanone	1,36		1,27	0,57	1,48		1,09	1,21
7,57	Piperidine,1-methyl	1,33		1,28		0,73			0,72
8,5	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	0,5	3,25	2,46	2,63	2,79	1,38	2,68	2,17
9,33	Phenol	1,19	2,89	4,02	2,25	2,91	7,2	3,1	3
10,23	Limonene			0,95					
10,67	2,3 Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	3,81	8,96	6,18	8,83	7,22	8,12	6,45	5,12
11,27	3,5-Dimethyl cyclopentenolone		1,07		1,56		1,45		
11,47	Phenol,2-methyl		2,22	2,35	1,71	2,5	1,87	2,83	2,5
12,093	Phenol,3-methyl				0,97			2,02	1,95
12,168	Phenol,4-methyl			1,85					
12,22	Phenol,2-methoxy-	10	3	9,03	11,39	9,12	12,98	8,35	8,3
12,35	Phenol,3-methyl-				0,41				
12,61	Hexanal				0,8	1,84		1,01	1,74
13,19	2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy	1,85	1,54	1,53	1,82	2,22	1,93	1,49	1,69
13,81	1H-indene,1-methyl			0,74					
13,82	Phenol,2-ethyl-					0,69		0,82	
14,21	Phenol,2,4-dimethyl		1,9	0,63	0,96	0,97	1,11	0,74	1,45
14,47	o-Chloromethoxybenzene	1,35		1,21	0,66	1,02			0,91
14,78	Phenol,3-ethyl-		3,18	0,59	1,25	0,85	2,5	1,5	1,94
14,81	Naphthalene					0,8		0,87	
15	Phenol,2,3-dimethyl			1,41			1,25		
15,161	Phenol,2-methoxy-4-methyl	1,83	3,71	2,74	2	2,67	3,44	2,62	2,42
16,1	2-Hexene,2-methyl-				1,75			0,99	
16,31	1,2-Benzenediol	3,79		2,63	0,64	6,89	1,03		0,67
16,45	2,3 Dihydro-benzofuran			7,37	1,29			6,54	8,13
16,61	Phenol,2-ethyl-6-methyl			0,31				0,35	
16,77	Phenol,2-ethoxy-			0,67					0,91
17,59	Benzeneethanol,2-methoxy	4,04	6,83	2,62	5,47	2,02	8,11	3	3,74
17,67	1H-inden-1-one.2,3-dihydro-							0,6	
18,59	2-methoxy-4-vinylphenol	4,1	5,77	5,67	6,91		4,48	5,89	5,7
19,66	Phenol,2,6-dimethoxy	8,25	8,9	6,74	8,88	6,82	10,3	7,31	6,05
21	Benzaldehyde,4 hydroxy-3-methoxy-(vanilin)	3,17	1,81	1,58	2,24	2,88	1,51	1,82	2,46
22,07	Phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)-	4,12	4,51	3,27	4,35	3,25	6,28	3,99	3
23,15	Ethone,1-(4-hydroxy-3-methoxyph enyl)-	1,21		0,68	1,01	0,74	1,64	1,05	0,79
23,96	2,3,5- Trimethoxytoluene	1,11	1,38	1,04	1,2	0,91	1,55	1,12	0,96
24,19	Homovanillyl alcohol	1,45	1,5	0,85	1,12	0,88	1,23	0,94	0,71
24,92	2,6-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-b enzoquinone	1,33	1,15	2,09		1,29	1,25	2,2	1,88
25,52	Phenol,4-hydroxyacetyl-2-methoxy-	0,71				0,55	0,56		0,42
27,97	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	1,33	1,54	1,35	2,13	2,47	1,66	1,64	2,09
28,81	Ethone,1-(4-hydroxy-3,5-dimetho xyphenyl)-	1,98	1,66	1,46	0,99	2,05	2,07	1,47	
28,9	3-Methyl-6-nitrobenzoic acid	1,33							
29,21	Tetradecanoic acid			0,31					
29,59	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	1,79	1,02	0,87	0,71	1,05	1,5	1,03	1,37
33,26	n-Hexadecanoic acid	1,91	0,8	1,36	1,02	1,48	2,11	1,4	1,93
36,41	9,12- Octadecenoic acid	1,26		0,67	0,3	0,95	0,24	0,87	0,47
36,49	9- Octadecenoic acid	1,41		0,98	0,35				0,37
37,69	Phenol,4,4'-(1-methylethylidene		1,55						
37,71	Decanedioic acid, diethyl ester								
41,24	Tetacosane	0,51							
42,83	Pentacosane	0,67							
43	1,2-Benzenedicarboxylic acid,bis(2-ethylhexyl) ester				17,9			1,25	
43,15	1,2-Benzenedicarboxylic acid,	5,73	7,44	1,04		2,73	5,46		1,99
46,65	Octacosane					0,53			
48,08	Nonacosane	1,84	0,82	1,1	0,68	1,13	0,92	1,13	1,15
50,69	Hentriacontane	2,76	1,87	2,08	1,7	2,58	2,17	2,58	1,59
51,35	Dotriacontane	0,64							1,36
53	1H-Cyclopropa(a)napthalene,1a,2,3,3a,4,5,6,7-tetramethyl		1,52	1,15	1,69		1,38	0,97	1,83

Çizege 7.13'da verilen detaylı bileşenler ana gruplar halinde toplanarak çizelge 7.14'de sunulmuştur. Atık mantar kompostunun hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerinde genel olarak keton, asit esteri, furan bileşikleri, fenol, oksijenli aromatikler ve yağ asitlerinden oluştuğu bilgisi elde edilmiştir.

Çizelge 7.14. *Atık mantar kompostundan hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen bio-oil'in bileşenlerinin sıcaklığa bağlı değişimi*

Bileşik adı	500°C Katalizörsüz	500°C ticari CaO katalitik	500°C Mussel Shell	500°C Argopecten Gibbus Curved	700°C Katalizörsüz	700°C ticari CaO katalitik	700°C Mussel Shell	700°C Argopecten Gibbus Curved
Keton	10,11	15,82	11,59	16,4	11,42	11,5	11,84	9,93
Asit esteri	3,64	0	2,79	2,09	1,64	0	1,95	1,88
Cylic bileşikler	0	0	0,3	0	0,43	0	0	0
Furan bileşikler	9,27	6,12	11,08	8,8	9,22	1,38	9,12	7,78
Aromatikler	0	0	1,42	0	0	0	0,58	0,36
Azotlu bileşenler	1,33	0	1,28	0	0,73	0	0	0,72
Fenol	1,19	2,89	4,02	2,25	2,91	7,2	3,1	3
Metil fenol	0	5,67	6,55	4,05	3,47	4,23	5,94	5,9
Metoksi fenol	30,34	27,43	29,47	35,66	24,88	39,7	29,8	28,89
Aldehit	0	0	0	0,8	1,84	0	1,01	1,74
PAH	0	1,52	9,26	2,98	0,8	1,38	2,5	9,96
Etil fenol	0	3,18	0,59	1,25	1,54	2,5	2,32	1,94
Oksijenli aromatikler	17,98	12,83	13,31	12,21	17,8	17,16	10,66	11,41
Alkol	1,45	1,5	0,85	1,12	0,88	1,23	0,94	0,71
Aromatik asit	3,12	1,02	0,87	0,71	1,05	1,5	1,03	1,37
Yağ asidi	4,58	0,8	3,32	1,67	2,43	2,35	2,27	2,77
Alkan	6,42	2,69	3,18	2,38	4,24	3,09	3,71	2,74
Aromatik asit esteri	5,73	7,44	1,04	17,9	2,73	5,46	1,25	1,99

Furan verimleri katalizörsüz ortamda 500^{o}C'de ve 700^{o}C'de incelendiğinde bu bileşenin sıcaklıkla birlikte veriminin azaldığı görülmüştür. Maksimum furan verimi Mussel Shell ile gerçekleştirilen pirolizde 500^{o}C'de % 11,08 dir. Furan ve türevleri birçok işlenmiş gıda içerisinde, kahve, konserveler, bebek mamaları, ilaç üretiminde, reçine ve kimyasal tarım maddeleri üretiminde kullanılmaktadır Furan kokusuyla berrak, renksiz, yanıcı bir sıvıdır. Furan, tetrahidrofuran, pirol ve tiyofen üretiminde bir ara madde olarak kullanılır. Bu maddenin solunması göz ve cilt tahrişine ve merkezi sinir sistemi depresyonuna neden olur. Furan, hayvanlarda mutajeniktir ve deney hayvanlarında kanserojenlik kanıtlarına dayanan bir kanserojen olduğu tahmin edilmektedir. Parlama noktası 32^{o}F'nin altında olup sudan daha az yoğunluğa sahiptir ve suda çözünmez. Buharı ise havadan daha ağır özelliklerdedir. Bir furan bileşiğinin molekül fomülü Şekil 7.36 gibidir.

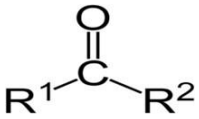


Şekil 7.36. *Furan bileşiği*

Keton genel anlamı ile; bir ketonun diğer iki karbon atomuna bağlı bir karbonil grubu (O = C) ile karakterize edilen fonksiyonel gruptur veya bu fonksiyonel grubu içeren kimyasal bir bileşiktir. İki karbon atomuna bağlanmış bir karbonil karbonu ketonları karboksilik asitlerden, aldehitlerden, esterlerden ve diğer oksijen içeren bileşiklerden ayırır. Karbonil grubunun çift bağı, ketonları alkollerden ve eterlerden ayırır. En basit keton asetondur (propanon olarak da bilinir).

Ketonlar, parfümler ve boyalarda sıklıkla diğer içerikleri stabilize etmek için kullanılır, böylece zamanla çabuk bozulmazlar. Diğer kullanımlar, kimya endüstrisinde solventler ve ara ürünlerdir.

Keton örnekleri, asetofenon, butanon (metil etil keton) ve propanone (aseton) 'dır. Keton genellikle Şekil 7.37 gibi temsil edilebilir.



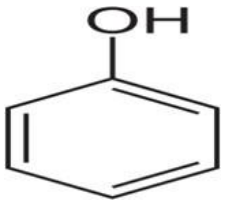
Şekil 7.37. *Keton bileşiği*

Ketonlar piroliz bio-oil içerisinde 1-Hydroxy-2butanone; 2-Propanone, 1-(acetyloxy)-; 2-Cyclopentanone-1-one,2-methyl; 2,3Dimethyl-2-cyclopenten-1-one; 3,5-Dimethyl cyclopentenolone; 2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy bileşenleri olarak saptanmıştır. Keton verimlerinin katalizörsüz 500^{o}C'de ve 700^{o}C'de ki sonuçları incelendiğinde bu bileşenin sıcaklıkla birlikte verimininde arttığı görülmüştür. 500^{o}C sıcaklıktaki tüm katalitik deneylerde verim artmış ve en yükseğine % 16,4 oranı ile *Argopecten Gıbbus Curved* ile ulaşılmıştır. Sıcaklık artışı Mussel Shell hariç tüm katalizörlü deneylerdeki verimi katalizörsüzlerin aksine azaltmıstır. 700^{o}C sıcaklıktaki *Argopecten Gıbbus Curved* ile gerçekleştirilen katalitik pirolizde keton veriminde % 6,47 lik bir düşüş olmuş ve verim % 9,93 'e gerilemiştir. Mussel Shell de ise % 0,25 gibi çok küçük bir artış gerçekleşmiştir.

Fenol verimlerinin katalitik ve katalitik olmayan 500^{o}C'de ve 700^{o}C'de ki sonuçları incelendiğinde Mussel Shell hariç bu bileşenin sıcaklıkla birlikte verimininde arttığı görülmüştür. Mussel Shell'in fenol veriminde düşüşe neden olmasının başlıca nedeni fenol bileşiğinin yapısındaki -OH'ın koparak aromatik bileşenlere dönüşümü

sağlamasıdır. En yüksek fenol verimine % 7,2 verim ile 700^{o}C'de ki ticari CaO katalizörü kullanılarak yapılan piroliz sonucuyla ulaşılmıştır.

Fenol benzen halkasına OH^- molekülünün bağlanmasıyla oluşur. Fenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir. Saf halde, renksiz veya beyazdan hafifçe pembeye çalan renkte kristal katı şeklindedir. Molekül formülü C_6H_5OH olup molar kütlesi ise 94,11 g/mol'dür. Fenolden fenolik reçinelerin üretiminde, yararlı ot ve böcek öldürücüleri ve plastik maddelerin eldesinde yararlanılır. Aspirin de bir fenol türevidir. Ayrıca vernik eldesinde reaksiyon maddesi olarak kullanılır. Bir fenol bileşiğinin molekül formülü Şekil 7.38'deki gibidir.



Şekil 7.38. *Fenol bileşiği*

Metilfenol verimleri katalizörsüz ortamda 500^{o}C'de ve 700^{o}C'de incelendiğinde, 500^{o}C'de metilfenole rastlanmazken 700^{o}C'de verimin % 3,47'ye yükseldiği görülmüştür. Katalitik ortamda ise metilfenol verimi Mussel Shell ve ticari CaO ile gerçekleştirilen pirolizde azalma gösterirken *Argopecten Gıbbus Curved* için artış göstermiştir. Metilfenol, katı, renksiz ve karakteristik bir kokuya sahip olan bir alkoldür. Işık ve havaya maruz kalması nedeniyle koyulaşır. Kömür veya yağdan ve ayrıca fenolün metilasyonu yoluyla elde edilir.

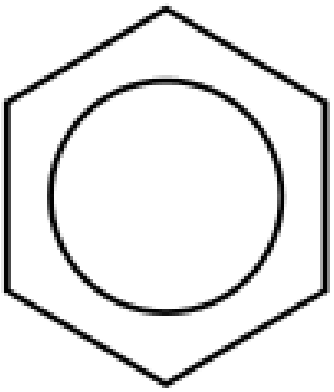
Metoksifenol verimleri incelendiğinde cok yüksek verim değerlerine ulaşılmıştır. Katalizörsüz ortamda sıcaklık artışı metoksifenoli azaltmış, 500^{o}C'de % 30,34 iken 700^{o}C'de % 24,88 olduğu görülmüştür. Katalitik ortamda ise metoksifenol verimi Mussel Shell ve ticari CaO ile gerçekleştirilen pirolizde artış gösterirken *Argopecten Gıbbus Curved* için azalış göstermiştir.500^{o}C'de ticari CaO metoksifenol verimi % 27,43; Mussel Shell için % 29,47 ve *Argopecten Gıbbus Curved* için % 35,66'dır. 700^{o}C'de ise Mussel Shell, ticari CaO ve *Argopecten Gıbbus Curved* için metoksifenol verimlerinin sırasıyla % 29,8 - % 39,7 ve % 28,89 olduğu görülmüştür.

PAH verimleri incelendiğinde 500^{o}C'de deki katalitik olmayan pirolizde bu bileşiğe rastlanmamışken en yüksek PAH verimine % 9,96 oranı ile *Argopecten Gıbbus Curved* ile ulaşılmıştır. Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) alt grubu ve heterosiklik aromatik bileşikler (NSO-PAC, heterosiklikler) alt grubunu içeren polisiklik aromatik bileşiklerin (PAC) kimyasal grubu birkaç bin ayrı bileşik içerir. Bu önemli PAC'lerin literatüründe önemli miktarda ilgili özellik içeren kapsamlı bir genel bakış bulmak zordur.

Aromatik bileşenler bio-oil içerisinde benzene,1,2-dimethyl ve limonene bileşenleri olarak saptanmıştır. Aromatik bileşenine sadece 500^{o}C'de % 1,42 ve 700^{o}C'de % 0,58 verim değerleriyle Mussel Shell ile, 700^{o}C'de % 0,36 verimi ile *Argopecten Gıbbus Curved* ile yapılan piroliz ile düşük yüzdeli saptanmıştır.

Biyokütle piroliz buharlarının katalitik parçalanması ile aromatik bileşikler oluşmaktadır. Bu hidrokarbon grubu, petro-kimya endüstrisinin en önemli bileşenlerindendir. Aromatik ürünler sıklıkla kullanım alanı bulması ve değerli bir bileşen grubu olması nedeniyle önem arz etmektedir ve bio-oil'den elde edilmek istenen değerli bileşenlerin başında gelmektedir.

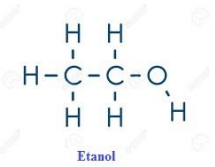
Aromatik hidrokarbonlar yüksek oktan sayılarına sahip bileşiklerdir bu nedenle benzinde oktan arttırıcı olarak kullanılabilirler. Ayrıca, aromatikler çok sayıda katma değerli kimyasalların ve polimerlerin üretimi için kullanılabilmektedirler. Aromatik bileşenlerden olan benzenin molekül formülü Şekil 7.39'de görülmektedir.



Şekil 7.39. *Benzen bileşiği*

Alkol verimleri 500^{o}C'de ve 700^{o}C'de incelendiğinde bu bileşenin sıcaklıkla birlikte veriminin Mussel Shell hariç azaldığı görülmüştür. Maksimum alkol verimi katalitik olmayan pirolizde 500^{o}C'de % 1,45 dir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bu verim değeri 700^{o}C'de % 0,88'e düşmüştür.

Kimyada, bir alkol, hidroksil fonksiyonel grubunun (-OH) bir karbona bağlı olduğu herhangi bir organik bileşiktir. Alkol terimi başlangıçta bir ilaç olarak kullanılan ve alkollü içeceklerde bulunan ana alkol olan birincil alkol etanol (etil alkol) olarak adlandırır. Metanol ve etanolün en basit üyeleri olduğu önemli bir alkol sınıfı, genel formülünün C_nH_{2n}+ 1OH olduğu tüm bileşikleri içerir. Önemli bir alkol olan metanol, esas olarak formaldehit üretimi ve yakıt katkı maddesi olarak kullanılırken ethanol daha çok alkollü içecek üretiminde kullanılmaktadır. Etanolün molekül formülü aşağıda görülmektedir.

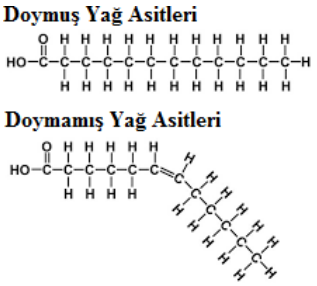


Şekil 7.40. *Etanol bileşiği*

Aromatik asit verimleri katalitik olmayan piroliz deneylerinde sıcaklık kullanımıyla azalış gösterirken katalik pirolizli deneylerde artış göstermiştir. En yüksek aromatic asit verimine % 3,12 ile katalitik olmayan 500^{o}C'deki Piroliz deneyinde ulaşılmıştır. Katalizör kullanılan deneylerde ise en yüksek verim % 1,37 değeriyle 700^{o}C'deki Argopecten Gibbus Curved ile yapılan piroliz ürününde iken en düşük verim % 0,71 ile 500^{o}C'deki Argopecten Gibbus Curved e aittir.

Aromatik asitler, bir tür karboksilin (- COOH) doğrudan benzen halkasına veya başka bir aromatik halkaya bağlandığı, diğer türünde karboksilin aromatik halkanın yan zincirine bağlı olduğu iki türe ayrılabilir. Aromatik asitler genellikle katıdır ve soğuk suda çözünmesi zordur.

Yağ asitleri, steroidler hariç, yağların ve diğer tüm lipit kategorilerinin yapısal bileşenleri olan karboksilik asitlerdir. Doğada 70'den fazla türü tespit edilmiştir. Genellikle çift sayıda karbon atomu içerir (tipik olarak 12-20), genellikle dalsızdır ve karbondan karbona çift bağların varlığı ve sayısıyla sınıflandırılabilir. Dolayısıyla, doymuş yağ asitleri, karbon - karbon çift bağ içermez, tekli doymamış yağ asitleri, bir karbon - karbon çift bağ içerir ve poli doymamış yağ asitleri, iki veya daha fazla karbon - karbon çift bağ içerir. Yağ asitleri, sabun üretiminde ve kozmetik sanayide kayganlaştırıcı olarak kullanılır. Yağ asitleri ayrıca metil esterleri aracılığıyla yüzey aktif cisimleri, deterjanlara dönüştürülürek kullanım alanı bulmaktadır. Doymuş ve doymamış yağ asitlerinin molekül formülü aşağıdaki şekildedir.

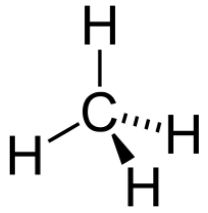


Şekil 7.41. *Yağ asitleri*

Alkanlar değerli bileşenlerdir. Alkan verimleri katalitik olmayan piroliz deneylerinde sıcaklık kullanımıyla azalış gösterirken katalik pirolizli deneylerde artış

göstermiştir. En yüksek alkan verimine % 6,42 ile katalitik olmayan 500^{o}C'deki piroliz deneyinde ulaşılmıştır. Katalizör kullanılan deneylerde ise en yüksek verim % 3,71 değeriyle 700^{o}C'deki Mussel Shell ile yapılan piroliz ürününde iken en düşük verim % 2,38 ile 500^{o}C'deki Argopecten Gibbus Curved e aittir.

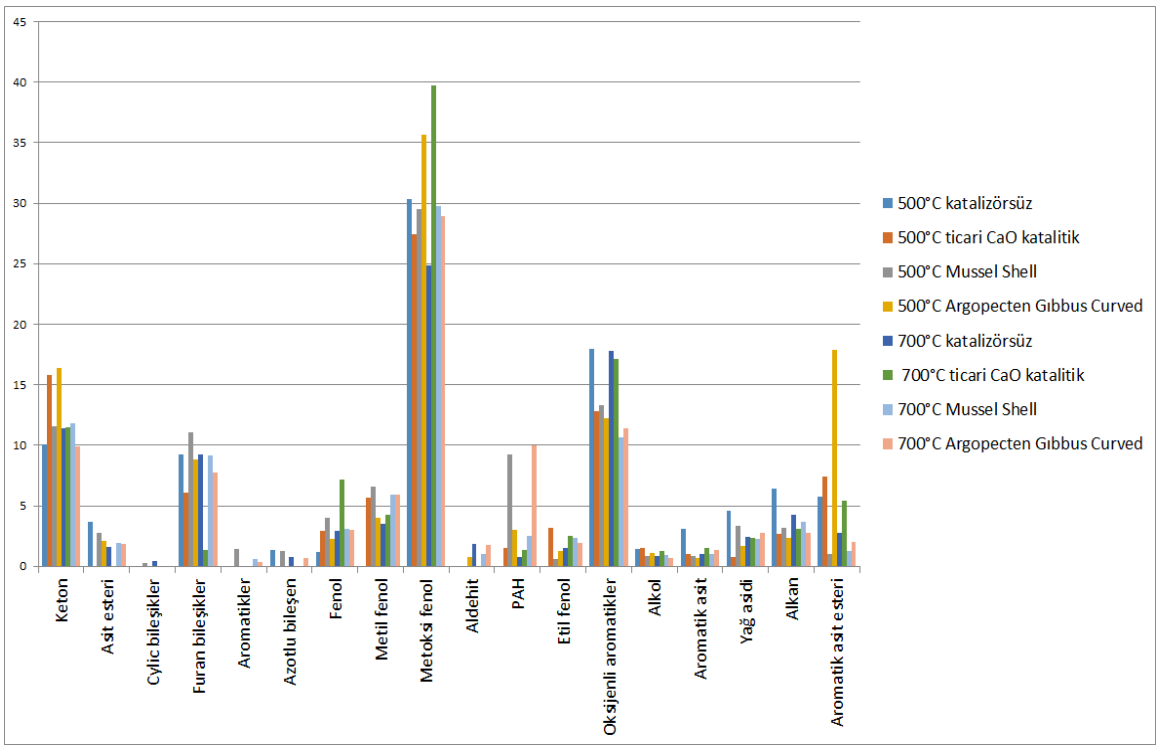
Alkan; düz yapılı doymuş bir hidrokarbondur. Başka bir deyişle, bir alkan, tüm karbon-karbon bağlarının tek olduğu bir yapıda düzenlenen hidrojen ve karbon atomlarından oluşur. Alkanlar, C_nH_{2n} + 2 genel kimyasal formülüne sahiptir. Alkanlar, çok çeşitli bağ yapısına sahip olmakla birlikte en basit alkan olan metan (CH_4) durumundan, n = 1'in (bazen ana molekül olarak da adlandırılır), pentakontan ($C_{50}H_{102}$) gibi büyük ve kompleks moleküllere kadar çeşitlilik gösterir. Şekilde metan molekülünün yapısal formülü görülmektedir.



Şekil 7.42. *Alkan bileşiği*

Elde edilen GC-MS sonuçları göstermektedir ki üretilen bio-oil geleneksel yakıtlara benzer özellikler göstermektedir. Katalizör kullanımına bağlı olarak C_{24} –C_{32} arası hidrokarbon eldesi gerçekleşmiştir.

Sekil 7.43 de farkli sıcaklıklarda katalitik ve katalitik olmayan piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin bileşen verimleri görülmektedir.



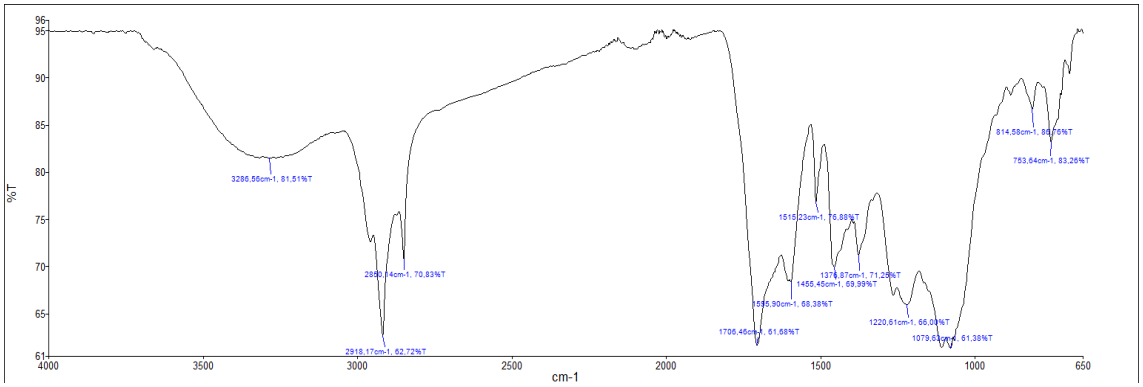
Şekil 7.43. *500°C/dk ısıtma hızında elde edilen bio-oil'in içerdiği bileşenlerin sıcaklığa bağlı değişimi*

7.4.1 Piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR analizi

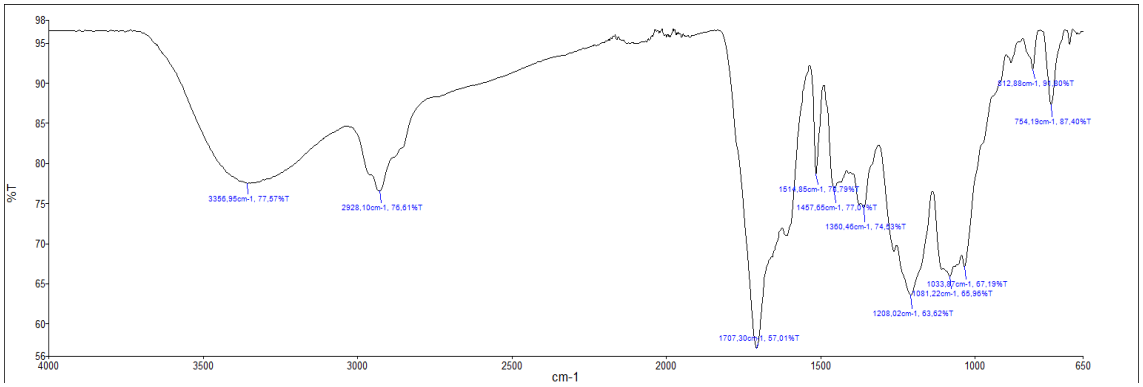
Atık mantar kompostunun hızlı piroliz ile 300°C/dk ve 500°C/dk ısıtma hızında 500°C ve 700°C sıcaklıklarda katalizörsüz, *Argopecten Gibbus Curved* ve Mussel Shell 'den elde edilen CaO katalizörü ve ticari CaO ile gerçekleştirilen piroliz sonrası elde edilen bio-oil FTIR spektrumu sonuçları Şekil 7.44 - 7.50 arası verilmiştir.

Genel olarak FT-IR sonuçları incelendiğinde katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinde benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre piroliz sonrası elde edilen bio-oilin aromatik ve alifatik gruplardan, oksijenli fonksiyonlardan, yağ asitlerinden, furan ve keton bileşiklerinden ve fenol gibi çok çeşitli bileşenlerden oluştuğu görülmektedir. 3200 - 3600 cm^{-1}'de katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı üründe belirlenen geniş pikler fenollerin ve alkollerin O-H gerilim bantlarındaki titreşime bağlı olarak meydana gelmiştir. Ancak bu geniş pikin katalizörsüz çalışmalarda daha azaldığı gözlemlenmiştir. 2917 cm^{-1}'de meydana gelen belirgin pikler ise C-H gerilim bandından kaynaklanmakta olup bileşenin yapısında alifatiklerin ve alkanların bulunduğunu göstermektedir. 1706 cm^{-1} dalga boyundaki pik değerleri ise ketonlar, aldehitler ve karboksilik asitler gibi bileşenlerin varlığını göstermektedir. Bu durum C = O grubu gerilim bandından kaynaklanmaktadır. 1376-1079 cm^{-1} bant aralığındaki

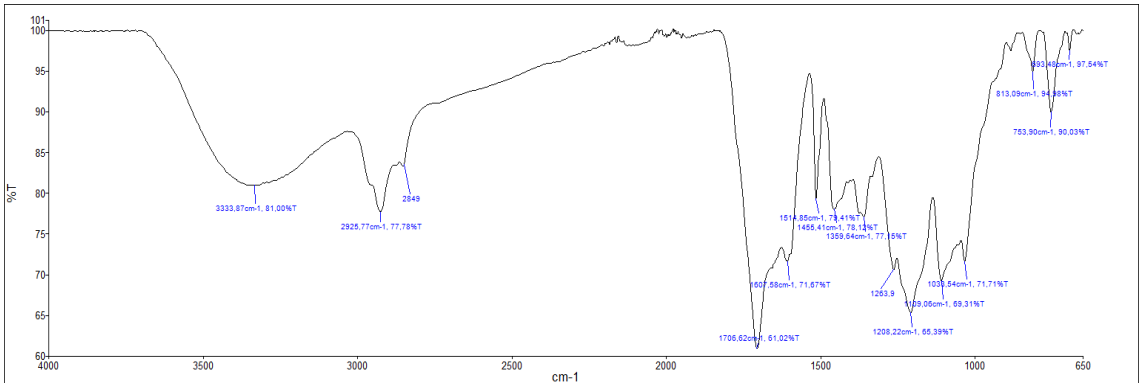
veriler ise düzlem dışı C-O bükülme bandından kaynaklanmaktadır ve birincil, ikincil ve üçüncül alkol ve fenol türevi bileşenlerin varlığını ortaya koymaktadır. 814-753 cm^{-1} dalga boyları arasında elde edilen pik değerleri ise C-H gerilim bandından kaynaklanmaktadır ve aromatik bileşenlerin varlığını göstermektedir.



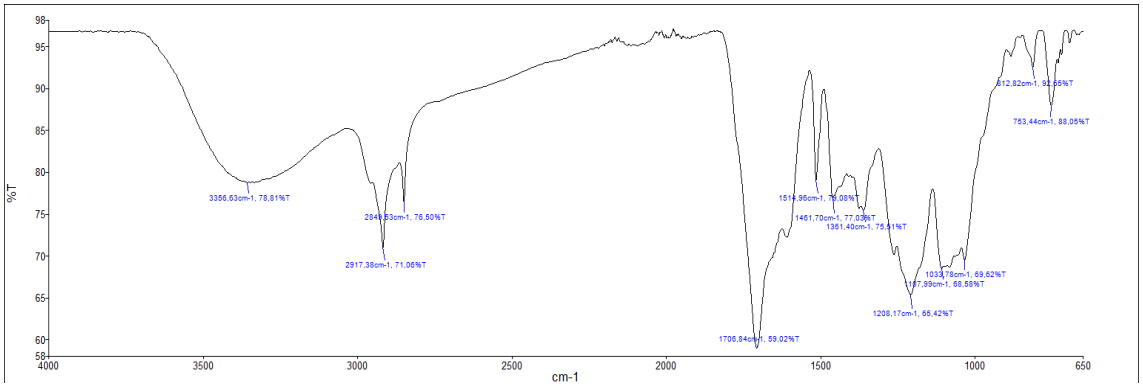
Şekil 7.44. *500^0C sıcaklık ve 500^0C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen sıvıların FTIR analizi*



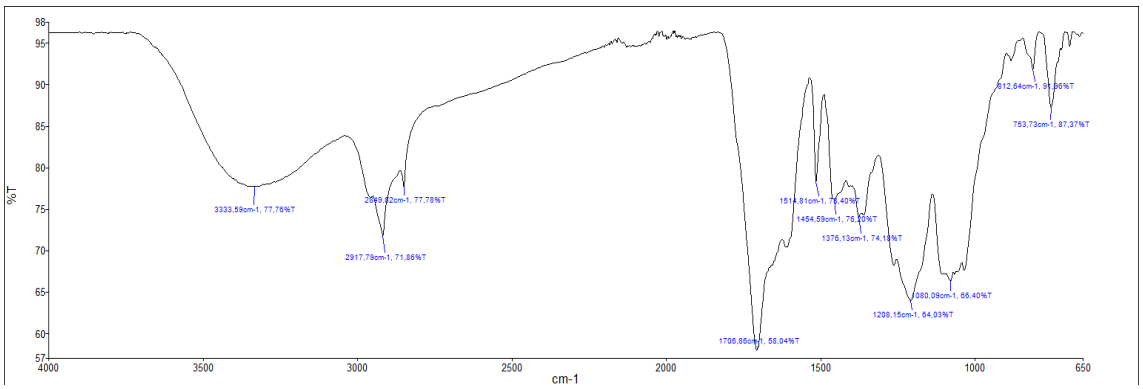
Şekil 7.45. *500^0C sıcaklık ve 500^0C/dk ısıtma hızında 1000^0C'de kalsine edilen Mussel Shell ile elde edilen sıvıların FTIR analizi*



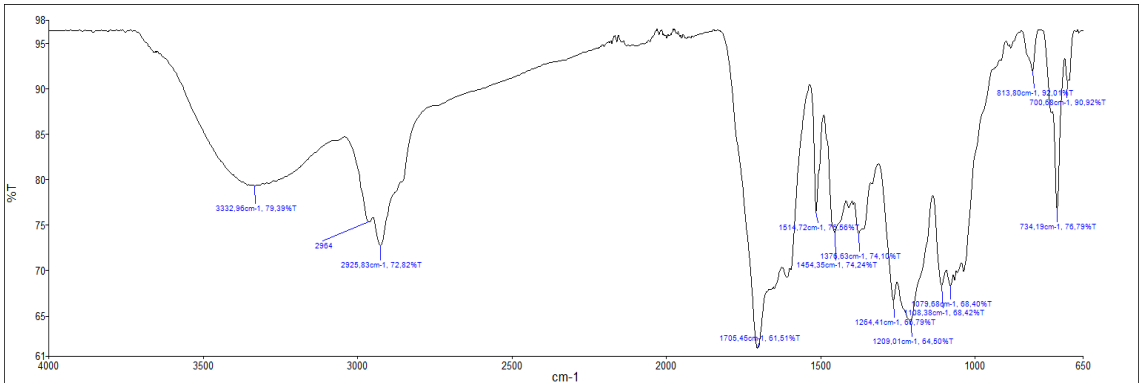
Şekil 7.46. *700ºC sıcaklık ve 500ºC/dk ısıtma hızında 1000ºC'de kalsine edilen Mussel Shell ile elde edilen sıvıların FTIR analizi*



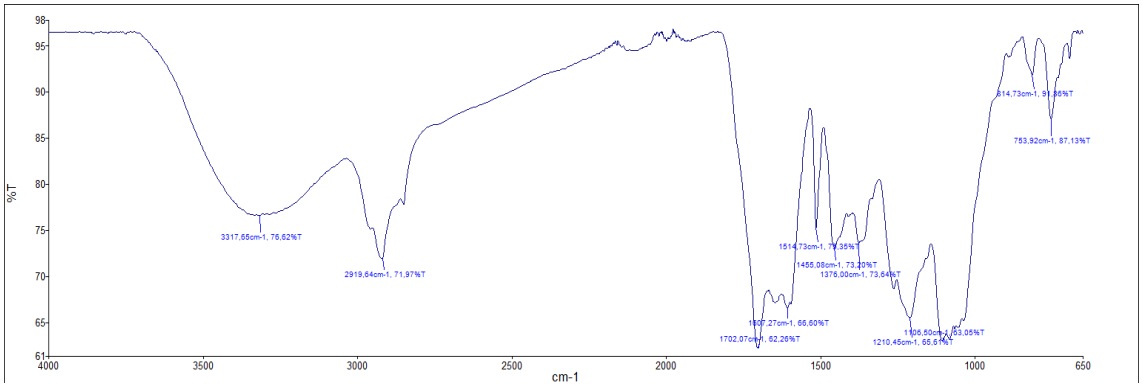
Şekil 7.47. *500ºC sıcaklık ve 500ºC/dk ısıtma hızında 1000ºC'de kalsine edilen Argopecten Gıbbus Curved ile elde edilen sıvıların FTIR analizi*



Şekil 7.48. *700ºC sıcaklık ve 500ºC/dk ısıtma hızında 1000ºC'de kalsine edilen Argopecten Gıbbus Curved ile elde edilen sıvıların FTIR analizi*



Şekil 7.49. *500ºC sıcaklık ve 500ºC/dk ısıtma hızında CaO ile elde edilen sıvıların FTIR analizi*



Şekil 7.50. *700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında CaO ile elde edilen sıvıların FTIR analizi*

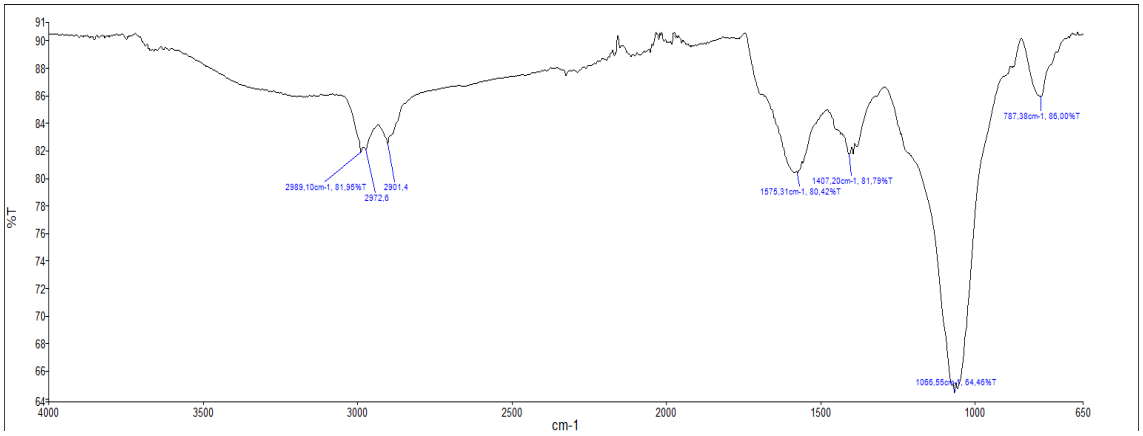
7.5 Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Hızlı piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonlarının belirlenmesi amacıyla SEM ve ATR analizleri yapılmıştır.

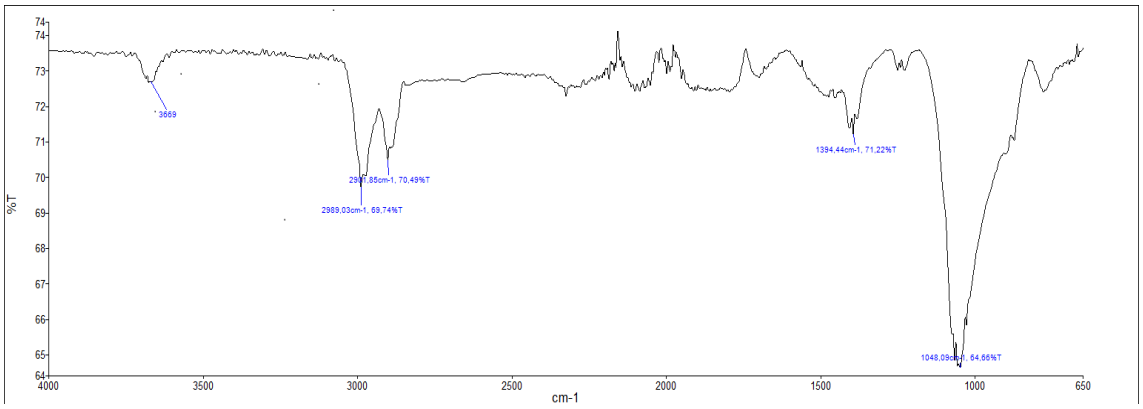
7.5.1 Piroliz katı ürünlerinin ATR analizleri

Atık mantar kompostunun hızlı piroliz ile 500°C/dk ısıtma hızında 500°C ve 700°C sıcaklıklarda katalizörsüz gerçekleştirilen piroliz sonrası elde edilen char ATR sonuçları Şekil 7.51 ve Şekil 7.52'de verilmiştir.

Genel olarak ATR sonuçları incelendiğinde piroliz deneylerinde benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 500°C'de elde edilen char ürününün yapısında 2989-2900 cm^{-1} dalga aralığında elde edilen pikin C – H gerilim bandından kaynaklı alkan türevi ürünlerin varlığını göstermektedir. 1575-1407 cm^{-1} dalga boyunda elde edilen pikin C = C gerilim bandından kaynaklı alken türevi bileşenlerden meydana geldiği görülmektedir. Aynı zamanda 1066 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik C-O gerilim bandı kaynaklı birincil, ikincil ve üçüncül alkol ve fenol türevi bileşen varlıklarını gösterirken 787 cm^{-1} dalga boyu değerindeki pik ise aromatik bileşiklerin C-H gerilim bandından kaynaklanmaktadır. Sıcaklığın 700°C değerine çıkmasıyla bazı belirgin piklerin yok olduğu görülmüştür. Bunun da nedeninin sıcaklığın artmasına bağlı olarak gerçekleşen ikincil reaksiyonlar sonrası hammaddenin bağ yapısındaki değişimlerden kaynaklandığı belirlenmiştir.



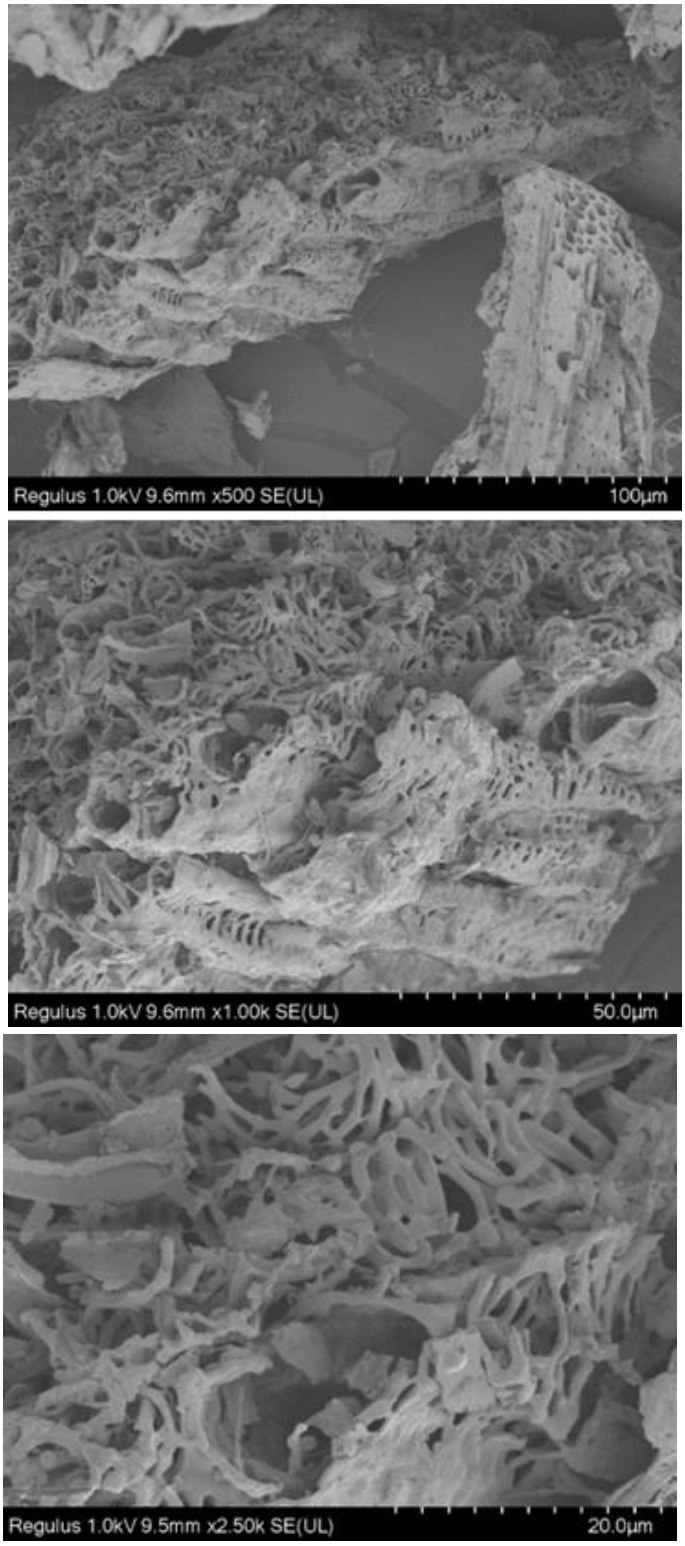
Şekil 7.51. *500°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen charın ATR analizi*



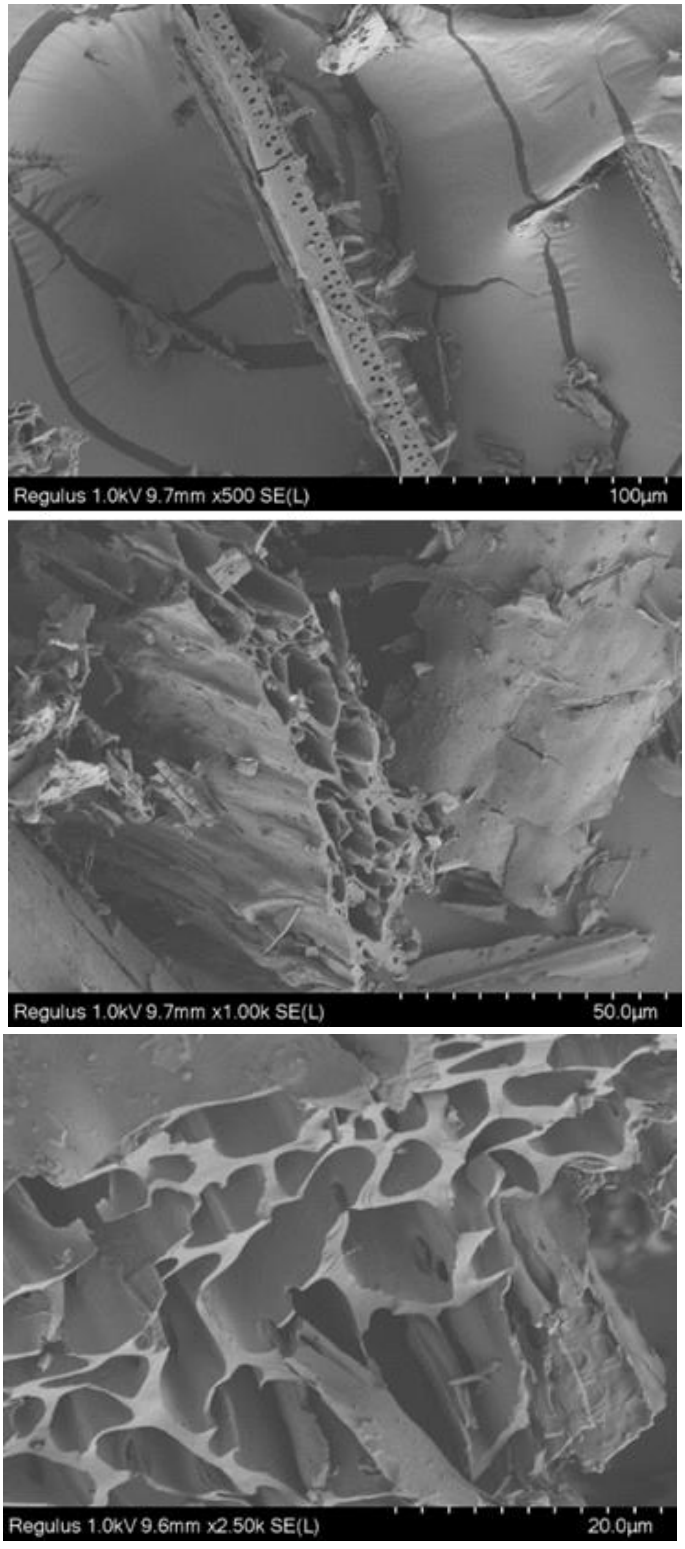
Şekil 7.52. *700°C sıcaklık ve 500°C/dk ısıtma hızında katalizörsüz elde edilen charın ATR analizi*

7.5.2 Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri

Yapılan SEM analizleriyle farklı sıcaklıkta elde edilen katı ürünlerin gözenek yapısı ile ilgili detaylı görüntüler elde edilmiş ve bu görüntüler incelendiğinde farklı boyutlara sahip bir dizi boşluklu ve gözenekli yapıdan oluştuğu görülmüştür. Sıcaklık olarak 500-700°C ve 500°C/dk ısıtma hızında elde edilen char örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla yapının daha gözenekli hale geldiği anlaşılmıştır. Yüzey morfolojilerindeki bu farklılık sıcaklıklık artışı sonucu karbonizasyon işlemine bağlı olarak örneğin yapısında bulunan uçucuların örnekten ayrılması sonucu oluşmuştur.



Şekil 7.53. *Biyokütlenin 500^{o}C sıcaklık ve 5 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*



Şekil 7.54. *Biyokütlenin 700°C sıcaklık ve 5 dk alıkonma süresiyle gerçekleştirilen hızlı pirolizinden elde edilen charın sırasıyla 500,1000 ve 2500 kez büyütülmüş SEM görüntüsü*

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hammadde kaynağı olarak atık mantar kompostu kullanılmış ve farklı sıcaklıklarda katalitik ve katalitik olmayan hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör kaynağı olarak ise Mussel Shell, *Argopecten Gıbbus Curved* ve ticari CaO değerlendirilmiştir. Piroliz sonrası oluşan bio-oil'in değerli bileşiklere dönüşümü araştırılmıştır. Elde edilen char ve bio-oile çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Atık mantar kompostunun nem, kül ve uçucu madde gibi ön analiz işlemleri yapılmış olup nem % 3,72; kül %8,43 ve uçucu madde % 71 olarak belirlenmiştir.
- Atık mantar kompostunun bileşen analizleri yapılarak ekstraktif, hemiselüloz, selüloz ve lignin değerleri analiz edilmiştir ve % 7,89 ekstraktif madde; % 15,96 hemiselüloz, % 32,09 selüloz ve % 35,63 lignin içerdiği tespit edilmiştir.
- Atık mantar kompostunun farklı sıcaklıklarda katalitik ve katalitik olmayan hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde katalitik olmayan en yüksek sıvı ürün verimine 500^{o}C/dk ısıtma hızında % 34,3 değeri ile 500^{o}C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerle ulaşılmıştır. En yüksek katı ürün verimine ise 300^{o}C/dk ısıtma hızında % 41,6 değeri ile 400^{o}C'de gerçekleştirilen deneylerde ulaşılmıştır.
- Atık mantar kompostunun değişik sıcaklıklarda, 300^{o}C/dak ve 500^{o}C/dak ısıtma hızında, Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* midye kabuklarının 700^{o}C'de kalsine edilmesiyle üretilen malzemelerle katalitik piroliz sonucu elde edilen ürün verimleri incelendiğinde, maksimum sıvı ürün verimi Mussel Shell'in 500^{o}C/dk ısıtma hızında 500^{o}C sıcaklıkta % 33,5 değeri ile ulaşılmıştır. Bu değer *Argopecten Gıbbus Curved* için aynı şartlarda % 29,8 dir. En yüksek katı ürün verimine ise 300^{o}C/dk ısıtma hızında 400^{o}C'de gerçekleştirilen deneylerde Mussel Shell için % 41,4; *Argopecten Gıbbus Curved* için % 41 oranıyla ulaşılmıştır.
- Atık mantar kompostunun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen bio-oil bileşen içeriklerinin belirlenebilmesi için GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlerde genel olarak keton, asit esteri, furan bileşikleri, fenol,oksijenli aromatikler ve yağ asitlerinden oluştuğu bilgisi elde edilmiştir.
- Maksimum keton verimi *Argopecten Gıbbus Curved* ile gerçekleştirilen pirolizde 500°C'de % 16,4 dir.
- Maksimum asit esteri, azotlu bileşen, alkol, aromatic asit, yağ aside,alkan ve oksijenli aromatik verimi katalitik olmayan pirolizde 500^{o}C'de sırasıyla % 3,64; % 1,33; % 1,45; % 3,12; % 4,58; % 6,42 ve % 17,98'dir.
- Maksimum cylic bileşik ve aldehit verimi katalitik olmayan pirolizde 700^{o}C'de sırasıyla % 0,43 ve % 1,84'dür.
- Maksimum PAH verimi *Argopecten Gıbbus Curved* ile gerçekleştirilen pirolizde 700^{o}C'de % 9,96'dır.

*Maksimum furan, aromatic ve metil fenol verimi Mussel Shell ile gerçekleştirilen pirolizde 500^{o}C'de sırasıyla % 11,8 ; % 1,42 ve % 6,55'dir.

*Maksimum fenol ve metoksi fenol verimi ticari CaO ile gerçekleştirilen pirolizde 700^{o}C'de sırasıyla % 7,2 ve % 39,7'dir.

*Maksimum etil fenol ve aromatik asit esteri verimi ticari CaO ile gerçekleştirilen pirolizde sırasıyla 500^{o}C'de % 3,18 ve % 7,44'dür.

*Maksimum metilfenol verimi *Argopecten Gıbbus Curved* ile gerçekleştirilen pirolizde 500^{o}C'de % 16,4 dir.

*Atık mantar kompostunun katalitik ve katalitik olmayan pirolizi sonrası oluşan katı ürün bileşenlerine yapısındaki fonksiyonel grupların varlığı araştırılması için ATR ve sıvı ürün bileşenlerine FT-IR analizi uygulanmıştır. Genel olarak FT-IR sonuçları incelendiğinde katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinde benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre piroliz sonrası elde edilen bio-oilin aromatik ve alifatik gruplardan, oksijenli fonksiyonlardan, yağ asitlerinden, furan ve keton bileşiklerinden ve fenol gibi çok çeşitli bileşenlerden oluştuğu görülmektedir. ATR sonuçları incelendiğinde de yine piroliz deneylerinde benzer sonuçlara ulaşıldığı görülmüştür. Sıcaklığın 700^{o}C değerine çıkmasıyla bazı belirgin piklerin yok olduğu görülmüştür. Bunun da nedeninin sıcaklığın artmasına bağlı olarak gerçekleşen ikincil reaksiyonlar sonrası hammaddenin bağ yapısındaki değişimlerden kaynaklandığı belirlenmiştir.

*Atık mantar kompostunun katalitik ve katalitik olmayan pirolizi sonrası oluşan char ürünlerinin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir ve sıcaklık artışına bağlı olarak ürün gözeneklerinde bir artış olduğu görülmüştür.

*Mussel Shell ile *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin 750^{o}C ve 1000^{o}C de kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş halleri ile ticari CaO'in gözenek yapılarının detaylı incelenebilmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 1000^{o}C de kalsine olmuş Mussel Shell ile *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin yüzey yapısının oldukça iyileştiği ve ticari CaO'nun SEM görüntülerine benzediği görülmüştür. Bunun sebebi sıcaklığın artmasına bağlı olarak malzemenin yapısında bulunan safsızlıkların uzaklaştırılarak malzemenin saf CaO'ya dönüşümünün sağlanması ile açıklanabilir.

*Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* isimli midye kabuklarının işleme sokulmamış halleri ve 500,750 ve 1000^{o}C sıcaklıklarda kalsine edilmiş hallerinin XRD görüntüleri alınmıştır. İşleme sokulmamış Mussel Shell ismi ile bilinen midye kabuklarının genellikle değişik formlardaki kireç taşlarından oluştuğu saptanmış olup bu hali ile midye kabuklarının katalizör olarak kullanılması imkansız görülmüştür. Kalsinasyon işlemlerine 500^{o}C ile başlanmış olup, bu sıcaklık kalsinasyon işlemi için yetersiz bulunmuştur. Ürün içerisinde CaO (kalsiyum oksit) e hiç rastlanmamış olup, ürün hammaddeye göre daha stabil formda kireç taşı içermektiği görülmüştür. 750^{o}C ile gerçekleştirilen kalsinasyon işleminde de kaliteli bir katalizör üretimi gerçekleşmemiş ve

stabil kireç taşına ilaveten CaO ürünü oluşturma da ara ürün olan $Ca(OH)_2$ de oluşmuştur. Kalsinasyonun 1000^oC'de gerçekleştirilmesiyle üründen saf Lime (CaO) elde edilmiştir.

Tüm sonuçlar gösteriyor ki atık mantar kompostunun hızlı pirolizi ile elde edilen bio-oil'in içermiş olduğu yüksek miktardaki keton, asit esteri, furan bileşikleri, fenol nedeniyle kimyasal hammadde olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Mussel Shell ve *Argopecten Gıbbus Curved* midyelerinin 1000^oC'de kalsinasyonun gerçekleştirilmesiyle üründen saf Lime (CaO) elde edildiği sonucuna varılmış ve böylelikle ticari CaO için alternatif oluşmuştur.

KAYNAKLAR

[1] Atılgan, I. (2000), Türkiye'nin enerji potansiyeline bakış, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15(1).

[2] Klass, D. L. (1998), *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Elsevier.

[3] Zervo, A., Lins, C. ve Muth, J. (2010), *Rethinking 2050: A %100 Renewable Energy Vision for the European Union*. European Energy Council.

[4] Demirbas, A. (2009), Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy conversion and management*, 50(1).1, 14–34.

[5] Fermoso, J, Coronado, J., Serrano, D. ve Pizarro, P (2017), Pyrolysis of microalgae for fuel production, *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. Elsevier, 259–281.

[6] Çubuk, M. (1999), *Orhaneli Linyiti-Biyokütle Karışımının Akışkan Yatakta Yakılmasında Çevre Kirliliğinin İncelenmesi*, Yayımlanmamış Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilimdalı.

[7] Yıldız, D. (2015), Orman biyokütlesinden (paulownia elongota ağacı) aktif karbon ve katalitik piroliz ile biyoyakıt üretiminin incelenmesi,

[8] Albayrak, B. (2011), Elektrik Enerjisi Üretiminde Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Finansmanı: Bir Uygulama, *Kadir Has Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yayımlanmamış Doktora Tezi, İstanbul*,

[9] Elmas, B. (2012), Ortadoğu'daki Enerji Kaynaklarının Önemi ve Türkiye Üzerinden Taşınması İle Türkiye'nin Kazandığı Jeopolitik Konum, *Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Atılım Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara*,

[10] Adaçay, F. R. (2014), Türkiye için enerji ve kalkınmada perspektifler, *Aksaray Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 6 (2), 87–103.

[11] www.enerji.gov.tr (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[12] Adıyaman, Ç. (2012), *Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Politikaları*, Yayımlanmamış Doktora Tezi. Niğde Üniversitesi.

[13] Yılmazer, Ö. (2016), *Enerji ekonomi politiğinde yenilenebilir enerjinin değişen rolü ve Türkiye açısından önemi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İzmir.

[14] Bozdogan, H. (2018), *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Elektrik Üretim Maliyetlerinin Hesaplanmasıı*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Ana Bilim Dalı.

[15] Honça, H. L. (2018), *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Sürdürülebilir Kalkınmaya Etkileri: Türkiye Örneği*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Karatay Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü İşletme Anabilim Dalı.

[16] Karagöl, E. T. ve Kavaz,
bibinitperiodI. (2017), Dünyada ve Türkiye'de yenilenebilir enerji, *Analiz. Seta*, 197, 18–28.

[17] www.euas.gov.tr (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[18] Unsal, I. (2004), *Enerji gündemi ve sorunlarımız*, TMMOB.

[19] Ceylan,
bibinitperiodI., Gedik, E., Erkaymaz, O. ve Gürel, A. E. (2014), The artificial neural network model to estimate the photovoltaic modul efficiency for all regions of the Turkey, *Energy and Buildings*, 84, 258–267.

[20] http://www.yegm.gov.tr (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

[21] Eniş, A. (2003), Enerji politikaları ile yerli, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları, *TMMOB Türkiye IV. Enerji Sempozyumu*, 10–12.

[22] www.enerjisa.com.tr (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[23] Dolun, L. (2002), *Türkiye'de elektrik enerjisi üretimi ve kullanılan kaynaklar*. Türkiye Kalkınma Bakanlığı Araştırma Md.

[24] Worldwide Wind Energy Statistics 2012- Half Year Report, (2012). *World Wind Energy Associaton, Bonn, Germany*,

[25] www.geothermal.marin.org (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[26] www.mta.gov.tr (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[27] www.jeotermaldernegi.org.tr (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[28] Ataman, A. R. (2007), *Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Kamu Yönetimi Bölümü.

[29] Akkaya, S. (2007), *Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye Açısından Önemi Ve Bir Rüzgar Enerjisi Uygulaması*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[30] Bakis, R. (2007), Electricity production opportunities from multipurpose dams (case study), *Renewable energy*, 32.10, 1723–1738.

[31] Tabii Kanyaklar Bakanlığı, E. ve (2012), *2012 Yılı Enerji Dengesi Raporu*. Ankara.

[32] Acaroğlu, M (2008), Türkiye'de biyokütle, biyoetanol ve biyomotorin kaynakları ve biyoyakıt enerjisinin geleceği, VII, *Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Aralık, İstanbul. Bildiriler Kitabı*, 351–362.

[33] Khan, A. A. (2009), Potential to use biomass for bio-energy in Ontario, *Guelph Eng. J*, 2, 39–44.

[34] Christy, A. D. (2008), Bioenergy From Agricultural Wastes, 21.

[35] Parikka, M. (2004), Global biomass fuel resources, *Biomass and bioenergy*, 27.6, 613–620.

[36] Association, W. B. (2017), *World Global Bioenergy Statistics*.

[37] Ertürk, O., Yıldırım, A, Uygur, E., Kuru, F. ve Kartaloğlu, E. (2006), Enerji kaynağı olarak hidrojen ve temiz enerjilerin AB müktesebatı ve uyum sürecindeki yeri, *Türkiye*, 10, 27–30.

[38] www.eie.gov.tr/ (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[39] Konseyi, D. E. ve Komitesi, T. M. (2013), *Enerji Raporu"*. Ankara.

[40] Russell, E. (1977), The role of organic matter in soil fertility, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences*, 281.980, 209–219.

[41] www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[42] http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyokutle (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

[43] Faaij, A. P. (2006), Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy policy*, 34(3), 322–342.

[44] Kumar, A., Kumar, N., Baredar, P. ve Shukla, A. (2015), A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 530–539.

[45] Srirangan, K., Akawi, L., Moo-Young, M. ve Chou, C. P. (2012), Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources, *Applied energy*, 100, 172–186.

[46] Kalinci, Y. (2011), *Biyokütle esaslı hidrojen üretimi sistemlerinin eksergo ekonomik analizi ve yaşam döngüsü değerlendirilmesi*, Yayımlanmamış Doktora Tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[47] Naqvi, S. R., Jamshaid, S., Naqvi, M., Farooq, W., Niazi, M. B. K., Aman, Z., Zubair, M., Ali, M., Shahbaz, M., Inayat, A., vd. (2018), Potential of biomass for bioenergy in Pakistan based on present case and future perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1247–1258.

[48] Li, K., Zhang, R. ve Bi, J. (2010), Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed, *International journal of hydrogen energy*, 35.7, 2722–2726.

[49] Açıkalın, K. (2010), *Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerinin Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Yayımlanmamış Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[50] McKendry, P. (2002), Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource technology*, 83(1).1, 37–46.

[51] Kanmaz, G. (2011), *Biyokütlenin Katalitik Pirolizi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

[52] Kan, T., Strezov, V. ve Evans, T. J. (2016), Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140.

[53] Bridgwater, A. ve Peacocke, G. (2000), Fast pyrolysis processes for biomass, *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(1), 1–73.

[54] Çaylak, E. (2007), *Ucuz Adsorban Kullanımıyla Sulardan Cr (Vı), Fenol Ve Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[55] Ozbay, N. (1998), *Pamuk Çiğidi Pres Küspesinin Pirolizi Ve Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Yayımlanmamış Doktora Tezi. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[56] Deglise, X ve Magne, P (1987), Pyrolysis and industrial charcoal, *Biomass: Regenerable Energy*, 221–235.

[57] Hilal DemirbaŞ, A (2005), Yields and heating values of liquids and chars from spruce trunkbark pyrolysis, *Energy sources*, 27.14, 1367–1373.

[58] Goyal, H., Seal, D. ve Saxena, R. (2008), Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 12.2, 504–517.

[59] Bulushev, D. A. ve Ross, J. R. (2011), Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review, *Catalysis today*, 171 (1), 1–13.

[60] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. ve Xu, Y. (2007), Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy conversion and management*, 48.1, 87–92.

[61] Carlson, T. R., Cheng, Y.-T., Jae, J. ve Huber, G. W. (2011), Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust, *Energy & Environmental Science*, 4 (1), 145–161.

[62] López, A, De Marco, I, Caballero, B., Adrados, A ve Laresgoiti, M. (2011), Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes, *Waste management*, 31 (8), 1852–1858.

[63] Salan, T. (2014), *Pulper Atıklarının Katalitik Pirolizi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[64] Carlson, T. R., Jae, J. ve Huber, G. W. (2009), Mechanistic insights from isotopic studies of glucose conversion to aromatics over ZSM-5, *ChemCatChem*, 1 (1), 107–110.

[65] Scheirs, J. ve Kaminsky, W. (2006), *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics*. John Wiley & Sons Chichester, UK:

[66] Bridgwater, A. (1994), Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis A: General*, 116 (1-2), 5–47.

[67] Huber, G. W. ve Corma, A. (2007), Synergies between bio-and oil refineries for the production of fuels from biomass, *Angewandte Chemie International Edition*, 46.38, 7184–7201.

[68] Cornelissen, T., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S. ve Carleer, R. (2008), Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value, *Fuel*, 87 (7), 1031–1041.

[69] Tsai, W.-T., Mi, H.-H., Chang, Y.-M., Yang, S.-Y. ve Chang, J.-H. (2007), Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes, *Bioresource technology*, 98 (5), 1133–1137.

[70] Bridgwater, A., Meier, D ve Radlein, D (1999), An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic geochemistry*, 30.12, 1479–1493.

[71] Basu, P. (2010), *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press.

[72] Sadaka, S., Boateng, A. A., vd. (2009), *Pyrolysis and bio-oil*. University of Arkansas.

[73] Brownsort, P. A. (2009), *Biomass pyrolysis processes: performance parameters and their influence on biochar system benefits*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. The University of Edinburgh.

[74] Sinha, S, Jhalani, A, Ravi, M. ve Ray, A. (2000), Modelling of pyrolysis in wood: a review, *SESI Journal*, 10 (1), 41–62.

[75] Di Blasi, C. (2002), Modeling intra-and extra-particle processes of wood fast pyrolysis, *AIChE journal*, 48 (10), 2386–2397.

[76] Sharma, A., Pareek, V. ve Zhang, D. (2015), Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081–1096.

[77] Kersten, S. R., Wang, X., Prins, W. ve Swaaij, W. P. van (2005), Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 1: Literature review and model simulations, *Industrial & engineering chemistry research*, 44 (23).23, 8773–8785.

[78] Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K. (2004), Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, 26.5, 455–462.

[79] Yaşar, B. (2018), *Hurma çekirdeklerinin ani ve hızlı piroliz yöntemleriyle değerli ürünlere dönüştürülmesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[80] Eken, S. (2007), *Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[81] Yılmaz, E. (2018), *Lignoselülozik Biyokütlenin Sıvı Piroliz Ürünlerinden Levoglukozanın Kazanılması Ve Biyoetanol Üretiminde Kullanılması*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[82] https://www.itri.org.tw/ (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

[83] http://www.gspyro.com/pyrolysis-carbon.php (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

[84] Mosa, I. (2019), *Farklı Kayın Mantarı Misellerine Manyetik Alan Uygulaması, Farklı Kompost Çeşitlerinde Yetişen Mantarların Verimi Ve Bazı Fiziko-Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Kastamonuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[85] Sánchez, C. (2010), Cultivation of Pleurotus ostreatus and other edible mushrooms, *Applied microbiology and biotechnology*, 85 (5), 1321–1337.

[86] Poppe, J vd. (2000), Use of agricultural waste materials in the cultivation of mushrooms, *Mushroom Sci*, 15 (1), 3–23.

[87] Pekşen, A. ve Yamaç, M. (2016), Atık mantar kompostu/substratının kullanım alanları-1: özellikleri ve önemi, *Mantar Dergisi*, 7 (1), 49–60.

[88] Doğan, N., Doğan, C. ve Hayoğlu, I. (2014), Farklı sıcaklık ve süre uygulamalarının pleurotus ostreatus (istiridye mantarı)'un bazı özelliklerine etkisi, *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 18.4, 10–16.

[89] Cohen, R, Persky, L ve Hadar, Y (2002), Biotechnological applications and potential of wood-degrading mushrooms of the genus Pleurotus, *Applied microbiology and biotechnology*, 58 (5), 582–594.

[90] Ağaoğlu, Y. ve Güler, M (1991), Doğal ve kültüre alınabilir mantar türleri-II, *Kayın mantarı (Pleurotus spp.) yetiştiriciliği. TC Orman Bakanlığı, Orman Gen Müd, Ankara*,

[91] Güler, M (1988), Kayın Mantarı Yetiştiriciliği, *Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları*, 669, 52.

[92] Sharma, H. ve Kilpatrick, M (2000), Mushroom (Agaricus bisporus) compost quality factors for predicting potential yield of fruiting bodies, *Canadian journal of microbiology*, 46 (6), 515–519.

[93] Celik, B. (2012), *Mantar Kompostunun Hazırlanma Sürecinde Azot Ve Karbon Döngülerinin İzlenmesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[94] Rıfat, K., Ahmet, C. ve Sivrikaya, H. (2018), Bartın İlinde Kültür Mantarı Yetiştiriciliğinin Mevcut Durumu, Sorunları ve Bazı Çözüm Önerileri, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 20 (2), 176–183.

[95] (2018). Türkiye İstatistik Kurumu, Ankara.

[96] https://yayin.ogm.gov.tr/ (Erişim Tarihi: 23.07.2018).

[97] Kumlu, M (2001), Karides, istakoz ve midye yetiştiriciliği, *ÇÜ Su Ürünleri Fakültesi Yayınları*, 6, 305.

[98] Kül, M. (2016), *İzmir Körfezi Kara Midye (Mytilus Galloprovincialis) Ve Bazı Balık Türlerindeki Pestisit Kalıntı Değerleri İle Bazı Doğal Radyonüklid Konsantrasyonları Arasındaki İlişkinin İncelenmesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[99] Hisao, O. ve Wa, H. (1999), Doğal Hokkıaki Fırınlanmış Kalsiyum Pudrasının Bakteri Azaltma Özelliğiyle İlgili Araştırma, *Japonya Gıda Katkıları Bilimsel Kurulu*, 156–224.

[100] Çağlak, E. ve Çağlak, S. (2011), Su ürünlerinde yan ürünler ve by-products, *Yunus Araştırma Bülteni,(2)*, 1–6.

[101] www.dunyagida.com.tr (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

[102] Bilecik, N (1989), Midye ve yetiştiriciliği, *TC Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Su Ürünleri Araştırma Müdürlüğü, Bodrum. Seri A*, 2, 38.

[103] www.megep.meb.gov.tr (Erişim Tarihi: 24.03.2019).

[104] Gebremariam, S. N. ve Marchetti, J. M. (2017), Biodiesel production technologies, *AIMS Energy*, 5.3, 425–457.

[105] Aslan, S., Aka, N. ve Karaoglu, M. H. (2019), NaOH impregnated sepiolite based heterogeneous catalyst and its utilization for the production of biodiesel from canola oil, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 41 (3), 290–297.

[106] Marchetti, J., Miguel, V. ve Errazu, A. (2007), Possible methods for biodiesel production, *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(6), 1300–1311.

[107] Garrido, R., Ruiz-Felix, M. N. ve Satrio, J. A. (2012), Effects of hydrolysis and torrefaction on pyrolysis product distribution of spent mushroom compost (SMC), *International Journal of Environmental Pollution and Remediation (IJEPR)*, 1(1), 98–103.

[108] Wu, Z. Q., Wang, S. Z., Guo, Q. X., Zhao, J., Chen, L. ve Meng, H. Y. (2013), A Kinetic Study of Co-Pyrolysis of Coal and Spent Mushroom Compost (SMC), *Advanced Materials Research*. **volume** 781. Trans Tech Publ, 2406–2410.

[109] Demirtaş, E. I., Arı, N, Arpacıoğlu, A., Özkan, C. ve Kaya, H (2005), Mantar kompostu kullanımının örtüaltı domates yetiştiriciliğinde bitkinin potasyum ile beslenmesi ve verim üzerine etkisi, *Tarımda Potasyumun Yeri ve Önemi Çalıştayı*, 3–4.

[110] Cat, A., Turhan, C. ve Mursel, C. (2018), İstiridye mantarının (Pleurotus ostreatus) tohumluk misel üretimi üzerine bir ön çalışma, *Mediterranean Agricultural Sciences*, 31(1), 21–25.

[111] Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Worawanitchaphong, P. ve Trongyong, S. (2013), Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production, *The Scientific World Journal*, 2013.

[112] Amin, I. N. H. M. ve Saffuan, A. F. A. (2015), Preperation of recycle mussel shell as physical adsorbent for restaurant wastewater treatment, *International Journal of engineering Sciences & Research Technology*, 4, 239–246.

[113] Kocaman, S., Ahmetli, G., Cerit, A., Yucel, A. ve Gozukucuk, M. (2016), Characterization of biocomposites based on mussel shell wastes, *Int. J. Metall. Mater. Eng*, 10(4), 438–441.

[114] Hamester, M. R. R., Balzer, P. S. ve Becker, D. (2012), Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene, *Materials Research*, 15(2), 204–208.

[115] Özcan, S., Gül, D. ve Sılah, H. (2015), Copper Adsorptıon In Waste Waters By Novel Adsorbents Powdered Common Blue Mussel Shell And Drıed Fungus In Comparıson To Actıvated Carbon, *Proceedings Of The 14th International Conference On Environmental Science And Technology Rhodes, Greece, 3-5 September*, 28–51.

[116] Güzelçiftçi, B. (2016), *Katalitik hızlı pirolizin biyoyağ verim ve kalitesine etkilerinin incelenmesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı.

[117] Perkins, G., Bhaskar, T. ve Konarova, M. (2018), Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 292–315.

[118] Ayyıldız, L. M. (2014), *Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyokütleden Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Kimyasal Ekserjilerinin Hesaplanması*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[119] Zhang, L., Bao, Z., Xia, S., Lu, Q. ve Walters, K. (2018), Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes, *Catalysts*, 8 (12), 659.

[120] Budak, M. S. (2017), *Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi*, Yayımlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[121] Zanzi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E. (1996), Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, 75 (5), 545–550.

[122] Kılıç, Ö. (2005), *Klasik Eberhart tipi kireç fırınları ile paralel akışlı Maerz fırınlarındaki kalsinasyon parametrelerinin karşılaştırılması ve Çukurova bölgesi kireçtaşları üzerine uygulamalar*, Yayımlanmamış Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı.

[123] González, J., Román, S., Encinar, J. M. ve Martínez, G (2009), Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 (12), 134–141.

[124] Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G. (2009), Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technology*, 100 (3), 1428–1434.