

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOKÜTLENİN PİROLİZİNE ÇALIŞMA KOŞULLARININ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ETİMAD FATULLAYEV

TEZ DANIŐMANI
DOÇ. DR. EYLEM PEHLİVAN

BİLECİK, 2022

10490569

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BİYOKÜTLENİN PİROLİZİNE ÇALIŞMA KOŞULLARININ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ETİMAD FATULLAYEV

TEZ DANIŐMANI
DOÇ. DR. EYLEM PEHLİVAN

BİLECİK, 2022

10490569

BEYAN

“Biyokütlenin Piroлизine Çalışma Koşullarının Etkisinin İncelenmesi” adlı yüksek lisans tezi hazırlık ve yazım sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde her hangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin her hangi bir kısmını Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğa bilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
DESTEK ALINMIŞTIR	×	DESTEK ALINMAMIŞTIR	
Destek alındı ise;			
Destekleyen kurum;			
Desteğin Türü		Proje Numarası	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi) ×		2021-02.BŞEÜ.03-07	
2- TÜBİTAK			
Diğer;.....			
ETİK KURUL onayı var ise;			
ETİK KURUL karar tarih/sayı:	/.....	

Etimad Fatullayev

Tarih

İmza

ÖN SÖZ

Tez çalışmamda tez çalışmalarım boyunca her bir süreci büyük bir dikkatle ve sabırla izleyerek değerlendiren, yön veren ve bilgi birikimini benimle terüddütsüz paylaşan değerli hocam Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN 'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımı gerçekleştirmemde destek ve yardımlarından dolayı laboratuvarında birlikte çalıştığım arkadaşlarıma en samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Son olarak yaşamım boyunca aldığım her kararında maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan değerli aileme en içten duygularıyla teşekkür ediyorum.

Etimad Fatullayev

2022

ÖZET

BİYOKÜTLENİN PİROLİZİNE ÇALIŞMA KOŞULLARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışmada piroliz yöntemiyle biyokütleden değerli ürünlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak yonca atıkları seçilmiştir. Yonca atığına % 0,5 % 1,0 ve % 2 oranlarında fosforik asit eklenmesi ile su banyosu ve 180 °C' de teflon reaktörde ön işlem uygulanmıştır. Çalışmanın birinci bölümünde farklı sıcaklıklarda, biyokütlenin ve asidik ön işlem uygulanmış biyokütlenin sabit yataklı borusal reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümünde ise Py-GC/MS sistemi kullanılarak ön işlemsiz ve ön işlemlili hammaddelerin piroliz deneyleri yapılmıştır. Elde edilen katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonları, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, X-ışınları floresans spektrometresi (XRF), X-ışını difraktometresi (XRD), BET yüzey alanı, Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) ile yapılmıştır. Asitle ön işlem sonrası yonca atığının içerdiği külün yaklaşık % 88'i giderilmiştir. En yüksek hidroçar dönüşümüne % 0,5 H₃PO₄ oranında % 83 değeriyle ulaşılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimine (% 44,04) su banyosunda % 2'lik asitle muamele edilmiş örneğin, 600 °C piroliz sıcaklığında ulaşıldığı görülmüştür.

Piroliz sıvı ürününün içeriği göz önüne alındığında biyokütleyle basit ön işlemler uygulanması ile elde edilen sıvı ürünün yakıt ve kimyasal madde olarak kullanılabilceği belirlenmiştir. Katı ürünlerin toprak kalitesini iyileştirme, biyoyakıt olarak ve çeşitli yöntemlerle geliştirilerek aktif karbon üretiminde kullanılabilceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Asitle Ön İşlem, Piroliz, Sıvı Ürün, Katı Ürün.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF OPERATION CONDITIONS ON THE PYROLYSIS OF BIOMASS

In this study, production of valuable products from biomass via pyrolysis was aimed. Clover waste was chosen as a biomass source. By adding 0.5%, 1.0% and 2% phosphoric acid to the clover waste, pre-treatment was applied in a water bath and teflon reactor at 180 °C. In the first part of the study, pyrolysis experiments of biomass and acidic pretreated biomass were carried out in a fixed tubular reactor at different temperatures. In the second part, pyrolysis experiments of untreated and pre-treated raw materials were performed using the Py-GC/MS system. The solid and liquid products were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray diffractometry (XRD), BET surface area, Scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). After pretreatment with acid, approximately 88% of the ash contained in the clover waste was removed. The highest hydrochar conversion was achieved with 83% at 0.5% H₃PO₄ ratio. It was observed that the maximum liquid product was reached (44.58%) with 2% acid treated in the water bath at 600 °C pyrolysis temperature. Considering the content of the pyrolysis liquid product, it has been determined that the liquid product obtained by applying simple pretreatments to the biomass can be used as a fuel and chemical substance. It has been determined that solid products can be used to improve soil quality, as biofuels and in the production of activated carbon by developing various methods.

Keywords: Biomass, Acid Pretreatment, Pyrolysis, Bio-Oil, Char.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖN SÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2. BİYOKÜTLE.....	3
2.1 Dünyada Biyokütle Enerjisi.....	3
2.2. Türkiye'de Biyokütle Enerjisi	5
2.3. Biyokütlenin Yapısı	7
2.3.1 Selüloz	7
2.3.2. Hemiselüloz.....	8
2.3.3. Lignin	8
2.3.4. Ekstraktif maddeler.....	9
2.3.5 Kül.....	10
2.4. Çalışmada kullanılan biyokütle hakkında genel bilgi.....	11
3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER.....	13
4. PİROLİZ.....	15
4.1. Piroliz Ürünleri	16
4.2. Pirolizi etkileyen faktörler	17
5.KARAKTERİZASYON.....	20
5.1. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)	20

5.2. X-Işını Difraktometresi (XRD).....	20
5.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	20
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	21
5.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)	21
5.5. Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)	21
5.6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	22
5.7. Yüzey alan ölçüm analizi (BET).....	22
6. LİTERATÜR ÖZETİ	23
7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler	29
7.2. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu	30
7.3.Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu	30
7.4. Hammaddeye Ön İşlem Uygulanması	31
7.5. Hammaddenin ve Ön İşlem Uygulanan Örneklerin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizi.....	33
7.6. Py-GC/MS DeneYlerinin Gerçekleştirilmesi	34
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
8.1. Hammadde ve Hidroçarların özellikleri.....	37
8.1.2. Hammaddenin ve Hidroçarların XRD analizi	40
8.1.3. Hammaddenin ¹³ C-NMR ve ¹ H-NMR spektrumu.....	42
8.1.4. Hammaddenin ve Hidroçarların FT-IR spektrumları	44
8.1.5. Hammadde ve hidroçarların SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları	45
8.1.6. Hammadde ve hidroçarların TGA analizi.....	46
8.2. Piroliz Sonuçları	54
8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi.....	57
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	58

8.3.2. Sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları.....	61
8.3.3. Piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumları.....	62
8.4. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi	67
8.4.1. Katı ürünlerin XRD spektrumları	70
8.4.2. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları	71
8.4.3. Katı ürün ¹ H-NMR spektrumu.....	75
8.4.4. Katı ürünlerin SEM görüntüleri	76
8.4.5. Piroliz katı ürünlerinin yüzey alanlarının belirlenmesi	80
8.5. Py-GC/MS Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar	82
9. SONUÇ.....	85
KAYNAKÇA	88
EKLER.....	88

TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Türkiye'de 2005 yılı için yenilenebilir enerji payı.	5
Tablo 2.2. Türkiye'deki toplam yenilenebilir biyoenerji potansiyeli.	6
Tablo 2.3. Türkiye'de yoncanın ekim alanları ile üretim miktarları (2009-2018)	12
Tablo 7.1. Pirolizin sıvı ürünlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazları.....	30
Tablo 7.2. Pirolizin katı ürünlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.....	31
Tablo 8.1. Yonca atıklarında ön işlem sonucu elde edilen ürünler	37
Tablo 8.2. Yonca atığının ön işlem sonuçları (alındığı gibi).....	38
Tablo 8.3. Yonca atığı ve hidroçarların ön analiz sonuçları.....	39
Tablo 8.4. Yonca atığı ve hidroçarların elementel analiz sonuçları	39
Tablo 8.5. Hammadde ve hidroçarların XRF sonuçları.....	40
Tablo 8.6. Yonca atığı ve ön işlem görmüş hammaddelerin FT-IR sonuçları	45
Tablo 8.7. Yonca atığı örneklerinin azot ortamında maksimum bozunma sıcaklığı, maksimum bozunma hızı ve toplam kütle kaybı	53
Tablo 8.8. Yonca atığı örneklerinin hava ortamında maksimum bozunma sıcaklığı, maksimum bozunma hızı ve toplam kütle kaybı	53
Tablo 8.9. Piroliz sonrası elde edilen ürün kodları.....	54
Tablo 8.10. Yonca atığı piroliz ürün verimleri.....	56
Tablo 8.11. Sıvı ürünün elementel analiz sonuçları, üst ısıl değeri.....	58
Tablo 8.12. Piroliz sıvı ürünün ¹ H-NMR sonuçları.....	60
Tablo 8.13. Piroliz sıvı ürün ¹³ C-NMR sonuçları.....	60

Tablo 8.14. Katı ürünlerin ön analiz sonuçları	67
Tablo 8.15. Katı ürünlerin elementel analizi (alındığı gibi), üst ısıl değerleri	68
Tablo 8.16. Katı ürünlerin XRF sonuçları (600 °C)	69
Tablo 8.17. Yonca atığının katı ürünlerinin yüzey alan sonuçları.....	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji kaynağına göre dünya yenilenebilir elektrik üretimi rüzgar ve hidroelektrik 2007-2035	7
Şekil 2.2. Dünya birincil enerji karışımında biyoenerjinin payı	7
Şekil 2.3. Biyokütle yapısı	10
Şekil 2.4. Selülozun moleküler yapısı	11
Şekil 2.5. Tipik bir hemiselülozun moleküler yapısı	11
Şekil 2.6. Ligninin yapısal birimleri	12
Şekil 2.7. Odun ekstaktifleri [(a) abietik asit (oleoresin); (b) kateşin (flavonoid); (c) palmitik asit (yağ asidi)]	13
Şekil 2.8. Yoncanın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali	14
Şekil 7.1. Ön işlemin biyokütleyle etkisi	34
Şekil 7.2. Asitle ön işlem akış diyagramı	34
Şekil 7.3. Piroliz deney düzeneği şematik gösterimi	35
Şekil 7.4. Piroliz deney düzeneği	36
Şekil 8.1. Hammaddenin XRD spektrumu	42
Şekil 8.2. Ön işlem görmüş hammaddenin XRD spektrumu (HC3)	42
Şekil 8.3. Ön işlem görmüş hammaddenin XRD spektrumu (HC6)	43
Şekil 8.4. Hammaddenin ¹ H-NMR spektrumu	44
Şekil 8.5. Hammaddenin ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 8.6. Yonca atığı ve ön işlem görmüş hammaddelerin FT-IR spektrumları	45
Şekil 8.7. Hammadde (a), HC3 (b), HC4 (c) SEM ve EDX analiz sonuçları	48
Şekil 8.8. Hammaddenin azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	49
Şekil 8.9. HC1'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	49
Şekil 8.10. HC2'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	50

Şekil 8.11. HC3'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	50
Şekil 8.12. HC4'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	50
Şekil 8.13. HC5'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	51
Şekil 8.14. HC6'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi	51
Şekil 8.15. Hammaddenin hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	51
Şekil 8.16. HC1'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	52
Şekil 8.17. HC2'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	52
Şekil 8.18. HC3'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	52
Şekil 8.19. HC4'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	53
Şekil 8.20. HC5'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	53
Şekil 8.21. HC6'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi	53
Şekil 8.22. Ön işlemsiz piroliz ürün verimleri	58
Şekil 8.23. Su banyosu ürünlerinin piroliz verimleri	58
Şekil 8.24. Teflon reaktör ürünlerinin piroliz verimleri	58
Şekil 8.25. Sıvı ürünün ¹ H-NMR spektrumu	60
Şekil 8.26. Sıvı ürünün ¹³ C-NMR spektrumu	60
Şekil 8.27. Sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (% 0,5 ön işlem).....	62
Şekil 8.28. Sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (% 1 ön işlem).....	63
Şekil 8.29. Sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (% 2 ön işlem)	63
Şekil 8.30. Yonca atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları	64
Şekil 8.31. Ön işlemsiz hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları	70
Şekil 8.32. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 8.33. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	71
Şekil 8.34. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	72

Şekil 8.35. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	72
Şekil 8.36. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	73
Şekil 8.37. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	73
Şekil 8.38. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürün için Van Krevelen diyagramı	75
Şekil 8.39. Katı ürünün XRD spektrumu(YC4)	77
Şekil 8.40. Katı ürünün XRD spektrumu(YC20)	78
Şekil 8.41. Katı ürünün XRD spektrumu(YC28)	78
Şekil 8.42. Ön işlemsiz katı ürünlerin FT-IR spektrumları	79
Şekil 8.43. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	79
Şekil 8.44. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	80
Şekil 8.45. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	80
Şekil 8.46. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	81
Şekil 8.47. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	81
Şekil 8.48. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	82
Şekil 8.49. Katı ürün ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 8.50. Katı ürünlerin SEM fotoğrafları	85

Şekil 8.51. Yonca atığının Py-GC/MS sonuçları	88
Şekil 8.52. Ön işlem görmüş Yonca atığının Py-GC/MS sonuçları	88
Şekil 8.53. Ön işlem görmüş Yonca atığının Py-GC/MS sonuçları	89
Şekil 8.54. Ön işlem görmüş Yonca atığının Py-GC/MS sonuçları	89

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

ASTM	:	Amerika Malzeme Tecrübeleri Kurumu
BET	:	Brunauer, Emmett ve Teller teorisi
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
GC-MS	:	Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi
SEM-EDX	:	Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını
TGA	:	Termal Gravimetrik Analiz
DTG	:	Diferansiyel termogravimetrik analiz
XRF	:	X-Işınları Floresans Spektrometresi
XRD	:	X-Işını kırınım cihazı
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
GC	:	Gaz kromatografisi
GC-MS	:	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
PAH	:	Poliaromatik hidrokarbonlar
TÜİK	:	Türkiye İstatistik Kurumu
IPCC	:	Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli
IEA	:	Uluslararası Enerji Ajan
Mtep	:	Milyon ton eşdeğer petrol
Å	:	Angstrom
SBET	:	BET yüzey alanı, (m ² /g)
kW	:	Kilo watt

kWh/yıl	:	Kilo watt saat/yıl
MJ/kg	:	Mega Joule/ kilogram
MTon	:	Milyon ton
MW	:	Mega watt
Ppm	:	Milyonda bir

1.GİRİŞ

Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık %4-5 oranında artmakta ve enerji ihtiyacının %90'ı fosil yakıtlardan (kömür, petrol ve doğal gaz) karşılanmaktadır. Ekonomik büyüme enerji tüketimini tetiklemekte ve artan bu enerji talebini karşılamak için bu kaynakların her geçen gün azaldığı bilinmektedir (Demirbaş, 2001). Rezervlerin petrol için 43,2 yıl, doğal gaz için 57 yıl ve kömür için 164 yıl olduğu düşünülmektedir. Küresel ısınma, atmosferde karbondioksit gibi ısı tutucu gazların birikmesinden kaynaklanır. Bu gazlar güneşten gelen ısıyı tutar ve bu da ortamı daha sıcak hale getirir. Fosil yakıtların doğal rezervlerinin tükenmesi yanında, aynı zamanda dünya atmosferinin ortalama sıcaklığının, son yüz yılda, üçte ikisinin son otuz yılda olmak üzere, 0,8 °C arttığı bilinmektedir. Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) tarafından en düşük emisyon senaryolarına dayanarak küresel sıcaklığın 1,6-1,9 °C artabileceği konusunda yapılan tahminler, bu durumun insanlığın sürdürülebilir varlığını büyük oranda tehdit ettiğini göstermiştir (Solomon vd., 2007).

Çevreye olumlu katkılar sağlayan yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, özellikle gelişmekte olan ülkeler düşünüldüğünde en geniş uygulama alanına sahiptir. Biyokütle enerjisi özellikle çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltması yönüyle fosil yakıtlara alternatif olarak gösterilmektedir ve yıllık küresel enerji tüketiminde %10'luk bir payla yenilenebilir enerji kaynaklarına en büyük katkıyı sağlayan enerji türüdür. Biyokütle sadece yenilenebilir olduğu için değil, her yerde yetiştirilebilmesi, çevrenin korunmasına katkı sağlaması, sosyoekonomik kalkınma sağlaması, elektrik üretilmesi, araçlar için kimyasal ve yakıt üretmesi nedeniyle de stratejik bir kaynak olarak kabul edilmektedir (Aslantaş, 2018). Biyokütle genellikle doğrudan yakılır ve ısı enerjisine dönüştürülür. Ancak günümüzde gelişmiş ülkeler, sadece ısı enerjisine dönüştürmek için değil, aynı zamanda biyoyakıt ve faydalı kimyasalların üretimi için de modern teknolojilere sahip biyokütleyi tercih etmektedir. Biyokütleye uygulanan ısıl dönüşüm süreçlerinden olan piroliz, katı, sıvı ve gaz ürün vermesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Sıvı ürün, kolay taşınabilir ve depolanabilir olması nedeniyle piroliz işlemlerinde çoğunlukla hedeflenen üründür. Elde edilen sıvı ürün doğrudan yakıt olarak kullanabileceği gibi iyileştirmeler sonrasında dizele eşdeğer ürünlerin de alınması olasıdır. Ayrıca, sıvı ürün içerdiği kimyasallar nedeniyle iyi bir kimyasal hammadde kaynağıdır. Piroliz sonrasında elde edilen katı ürün yüksek ısıl değere sahip olup, yakıt olarak değerlendirilebilir. Katı ürünün kullanılabileceği diğer alan ise aktif karbon üretimi ve toprak ıslahıdır. Topraktaki biochar, toprak verimliliğini artırır, erozyonu ve toprak besin maddelerinin sızmasını azaltır (Apaydın Varol, 2007).

Piroliz işlemlerini daha verimli ve etkili hale getirmek için çeşitli ön işlem teknikleri uygulanabilir. Genel olarak fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik ön işlem yöntemleri lignoselülozik biyokütlenin karmaşık yapısını parçalamak için kullanılan basit yöntemlerdir. Biyokütlenin ön işlemi sadece ısı değerini iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda daha yüksek ögütülebilirlik, hidrofobiklik gibi avantajlar da sağlar. Biyokütleye ön işlem uygulanması düşük kaliteli biyokütleyi, daha üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, yüksek enerji yoğunluklu hammaddeye dönüştürmek için umut verici bir yöntemdir (Donahue, 2009).

Sanayileşmenin etkisiyle tarım arazileri geçmiş yıllara göre azalsa da ülkemizde halen yoğun tarım uygulamaları yapılmaktadır. Türkiye’de yetiştirilen tarım ürünleri enerji eşdeğeri bakımından önemli bir potansiyele sahiptir. Tarımsal atık bakımından zengin olan ülkemizde bulunan atıkların değerlendirilmesinin ülke ekonomisine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Fakat ürünlerin hasadının ardından tarladaki bitki artıkları hayvan yemi olarak kullanılmakta veya yanlış tarım uygulamaları sonucu yakılmaktadır. Tarlalarda kalan artıkların yakılması sıklıkla yapılan bir uygulama olup, toprağın verimsizleşmesine ve çevresel problemlere sebep olmaktadır (Çakal ve Çelik, 2022).

Bu çalışmada biyokütle olarak seçilen yonca atıklarına ön işlem sonrası piroliz uygulanarak ön işlemin piroliz ürün verimine ve ürün özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda su banyosunda düşük sıcaklıkta ve teflon reaktörde basınç altında ön işlem gerçekleştirilmiş ve ardından elde edilen ara ürünlere piroliz işlemleri uygulanmıştır. Pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için elementel, FTIR, GC-MS, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri uygulanmıştır. Katı ürünlerin karakterizasyonları elementel analiz, FT-IR, XRD, XRF, SEM, EDX, ¹H-NMR, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (BET yüzey alanı) ile yapılmıştır. Çalışmamızın son aşamasında ön işlemsiz ve hammaddelere ön işlem uygulanması ile elde edilen biyokütlelerin 400, 500, 550 ve 600 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda Py-GC/MS deneyleri gerçekleştirilmiş, elde edilen bozunma ürünleri belirlenmiştir.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle, güneş ışığını kimyasal enerji şeklinde depolayan organik bir malzemedir. Tüm biyokütle, güneş ışığını fotosentez yoluyla bitki materyaline dönüştüren yeşil bitkiler tarafından üretilir.

Biyokütle odunsu, odunsu olmayan ve hayvansal atıklar olmak üzere üç kategoride incelenebilir. İlk olarak, ormanlar ve tarımsal sanayi plantasyonları, çalı ağaçları, kentsel ağaçlar ve çiftlik ağaçları odunsu biyokütle olarak sayılabilir. İkinci olarak, odunsu olmayan biyokütle, saman, yaprak ve bitki sapları gibi mahsul artıklarında, talaş, küspe, fındikkabuğu gibi işleme artıkları ve evsel atıklardır (gıda artıkları ve kanalizasyon). Son olarak, hayvan atıkları, hayvancılıktan kaynaklanan atıkları oluşturmaktadır (Gokcol vd. 2009).

Kimyasallar ve yakıtlar üretmek için biyokütle hammaddeleri (tarımsal, deniz veya gıda atığı olsun) ticari olarak daha uygundur. Dönüştürme süreci, son kullanıcı gereksinimlerine ve biyokütlenin kaynağına ve doğasına göre seçilir (Cheng, 2017).

Biyokütle enerjisi uygulaması, fosil yakıtların kullanımını azaltmaya yardımcı olabilir, böylece:

- Fosil yakıtlara ve ihracatçılarına bağımlılığı sınırlandırır.
- Enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesini kolaylaştırır.
- Sera gazı emisyonlarının azaltılmasını sağlar.
- Hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde bölgesel ve kırsal kalkınma için seçenekler sunar.
- Atıkların ve kalıntıların kullanılması, atık bertaraf problemlerinin azaltılması ve kaynakların daha iyi kullanılması için kapsam sağlar (Gadonneix vd.,2010)

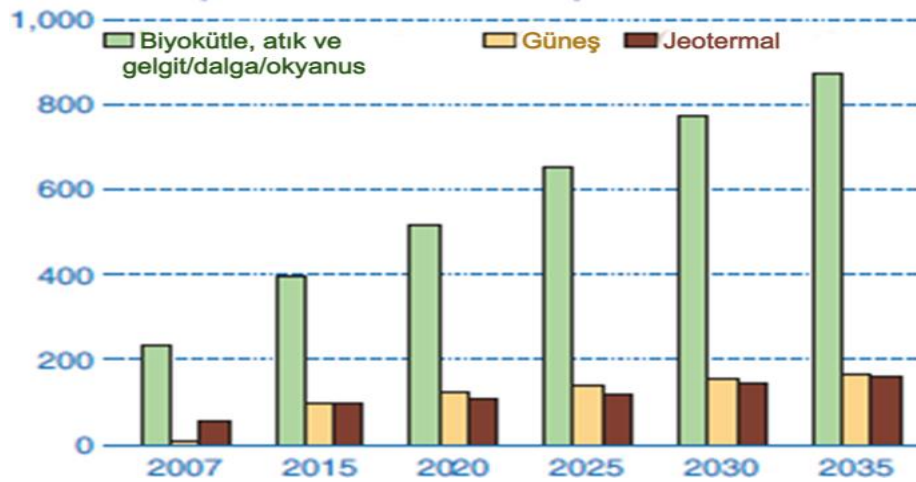
2.1 Dünyada Biyokütle Enerjisi

Dünyanın potansiyel olarak en büyük, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynağı biyokütledir. Biyokütle enerjisi, yakacak odunları, tarımsal artıkları, endüstriyel ve hayvansal atıkları, odun kömürlerini ve biyolojik kaynaklardan elde edilen diğer yakıtları içerir ve dünya enerji tüketiminin yaklaşık %14'ünü oluşturur. 2010 yılına kadar, birincil enerjinin yaklaşık 135 Mtep'i (%8,5) biyokütleden elde edilebilmekteydi, bu da ek bir 90 Mtep'i temsil eder (Kaygusuz ve Türker 2002; Sanders 2010)

Son on yıldır elektrik, dünyanın en hızlı büyüyen son kullanım enerji tüketimi biçimidir. IEA'nın referans durum projeksiyonuna göre, dünya çapında net elektrik üretimi 2007'den 2035'e kadar yılda ortalama yüzde 2,3 artarken, toplam dünya enerji talebi yılda yüzde 1,4 oranında artmaktadır. Kömür, dünya elektrik üretiminin en büyük payını sağlamaktadır ve 2007'de toplam üretimin yüzde 42'sini oluşturuyordu ve 2035'e kadar büyük ölçüde değişmemesi bekleniyor. IEA'nın 2007'den 2035'e kadar olan referans durum projeksiyonuna göre, elektrik üretimi için dünya yenilenebilir enerji kullanımını yılda ortalama yüzde 3,0 artırıyor ve dünya elektrik üretiminin yenilenebilir payı 2007'de yüzde 18'den 2035'te yüzde 23'e çıkıyor.

Toplam yenilenebilir üretimin küçük bir parçası olmalarına rağmen, güneş, jeotermal, biyokütle, atık ve gelgit/dalga/okyanus enerjisi dahil olmak üzere hidroelektrik ve rüzgar dışındaki yenilenebilir kaynaklar, projeksiyon dönemi boyunca hızlı bir oranda artmaktadır (Şekil 2.1) (Gadonneix vd., 2010).

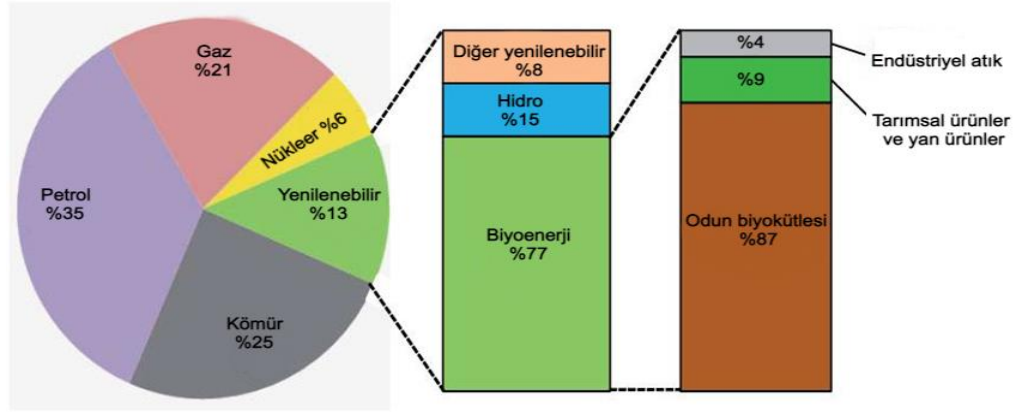
Dünyanın teorik olarak hasat edilebilir biyokütle enerji potansiyeli 90 TW mertebesinde, sürdürülebilir bir temelde teknik potansiyel ise 8-13 TW/yıl mertebesinde. Bu potansiyel, dünyanın mevcut elektrik üretim kapasitesinin 3-4 katıdır. Öte yandan, bir enerji kaynağı olarak biyokütlenin en büyük avantajı, ulaşım yakıtlarına nispeten basit bir şekilde dönüştürülmesidir. Biyoyakıtlar, bugün Amerika Birleşik Devletleri'nde ulaşım için kullanılan petrol yakıtlarının %75 kadarını ek altyapı geliştirmeye ihtiyaç duymadan değiştirme potansiyeline sahiptir (Ozyurt, 2010).



Şekil 2.1. Enerji kaynağına göre dünya yenilenebilir elektrik üretimi rüzgar ve hidroelektrik 2007-2035 (milyar kilovatsaat)

Kaynak: (Gadonneix vd., 2010)

Biyokütle sadece tarımdan elde edilemez, aynı zamanda endüstriyel ve belediye atık akışları şeklinde de mevcuttur (Şekil 2.2). Küresel sürdürülebilir biyokütle rezervlerinin 200 milyar ton (fırında kurutulmuş malzeme) olduğu tahmin edilmektedir ve bunun sadece yüzde 3'ü şu anda kullanılmaktadır (Kaygusuz ve Türker, 2002).



Şekil 2.2. Dünya birincil enerji karışımında biyoenerjinin payı.

2.2. Türkiye'de Biyokütle Enerjisi

Türkiye, yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgilenmekte ve bu enerji kaynaklarının kullanımının sürdürülebilirliğini sağlamak için çaba sarf etmektedir. Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretimi teşvik edilmeye başlanmış ve yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili yönetmelikler oluşturulmuştur. Türkiye'de yenilenebilir kaynakların payı Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Yüksel, 2010).

Tablo 2.1. Türkiye'de 2005 yılı için yenilenebilir enerji payı

Enerji türü	Üretim	(%)
Hidroelektrik	4112	36,6
Yakıt odunu	4081	36,3
Hayvansal ve bitkisel atıklar	1376	12,3
Jeotermal	1412	12,5
Güneş	262	2,3
Rüzgar	3	-
Toplam	11,246	100

Biyokütle potansiyeli odun, hayvan ve bitki atıklarını içerir. Biyokütle enerji kaynakları arasında, Türkiye'nin toplam enerji üretimindeki payının %21 ile yüksek olması nedeniyle yakacak odun en ilgi çekici görünmektedir. Yakacak odun ve hayvan atıkları şeklindeki biyokütle, birçok kentsel ve kırsal alandadır ve yemek pişirme için ana yakıttır (Yüksel, 2008). Türkiye'nin toplam biyokütle enerji potansiyeli 32 Mtep civarındadır. Türkiye'nin kullanılabilir biyokütle potansiyeli ise yaklaşık 17 Mtep'tir. (Tablo 2.2) OECD ülkeleri arasında Türkiye, 9,5 Mtoe ile mahsul artıklarından elde edilen tahmini toplam enerji potansiyelinde dördüncü sırada yer almaktadır (Saracoglu, 2010).

Yenilenebilir enerji teknolojilerinin çevresel etkisi, fosil yakıtla çalışan enerji santrallerinden çok daha azdır ve fosil yakıtların kullanımının azaltılması, üretilen karbondioksit miktarını önemli ölçüde azaltacağı gibi asit yağmurlarına neden olan kirleticilerin seviyelerini de azaltacaktır. Fosil yakıtlı enerji santralleri, ülkenin toplam CO₂ emisyonunun %33'üne neden olur. 2010 yılında Türkiye, her bir kWh elektrik kullanımı için 656 g CO₂ salmaktadır (Demirbaş, 2001; Yüksel, 2010).

Tablo 1.2. Türkiye'deki toplam yenilenebilir biyoenerji potansiyeli

Biyokütle türü	Enerji potansiyeli (ktoe)
Kuru tarım kalıntısı	4,560
Nemli tarım kalıntısı	250
Hayvansal atıklar	2,350
Ormancılık ve ağaç işleme artıkları	4,300
Endüstriyel atıkları	1,300
Odun	4,160
Toplam biyoenerji	16,920

Kaynak: (Nalan vd., 2009)

2.3. Biyokütlenin Yapısı

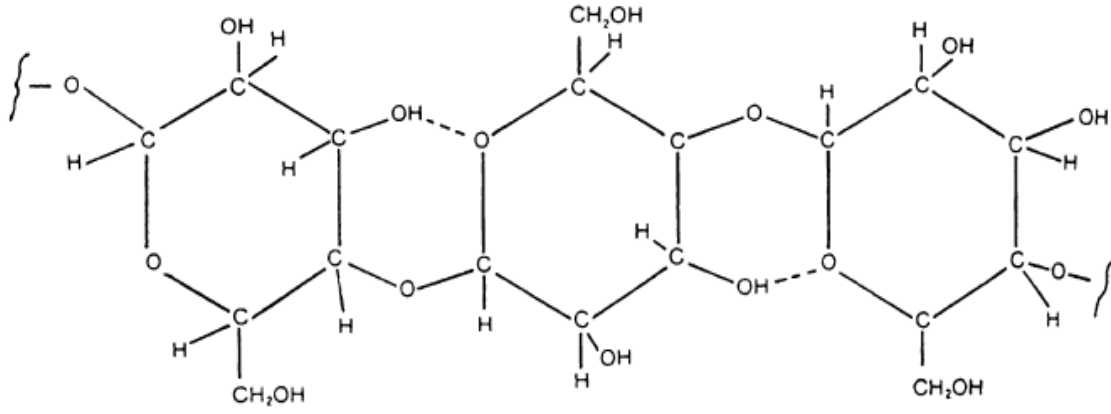
Biyokütlenin başlıca organik bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak sınıflandırılabilir. Bitki biyokütlesinin yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin ağırlık yüzdesi, farklı biyokütle türlerinde büyük farklılıklar gösterir. Biyoküttele genellikle %40-60 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %10-25 lignin bulunur (Wiebren de J. & J. Ruud van Ommen, 2015) .



Şekil 2.3. Biyokütle yapısı

2.3.1 Selüloz

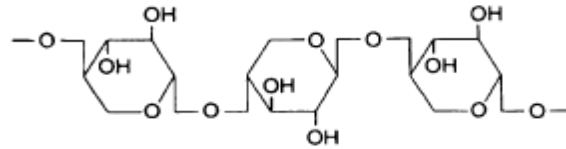
Selüloz, dünyadaki en yaygın organik polimerlerden biridir. Glikoz C_6 şeker birimlerinin bir homopolisakkaritidir ($C_6H_{10}O_5$). Bitkilerin hücre duvarlarının ana bileşenini ve tüm bitkisel maddelerin yaklaşık yüzde 33'ünü oluşturmaktadır. Selüloz, elyaf, kağıt vb. gibi üretilen birçok ürünün hammaddesinde önemli bir bileşendir. Ayrıca plastik, suni ipek, fotoğraf filmleri vb. imalatında yararlı olan diğer maddeleri elde etmek için kimyasal olarak modifiye edilebilmektedir. Selüloz, çoğu biyokütle malzemesinin ağırlıkça yaklaşık %40-60'sini oluşturmaktadır. Tatsız, kokusuz suda ve çoğu organik çözücüde çözünmemektedir. Yüksek sıcaklıklarda, selülozu kimyasal olarak glikoz birimlerine parçalamak için konsantre mineral asitler kullanılabilir. Selüloz yapısı, 1:4 tarzında β - glycosidic bağlantıları ile bağlanan 14.000'e kadar lineer bağlı D - glucopyranoside biriminden oluşmaktadır (Şekil 2.4.). Aşağıdaki şekil, tekrarlayan selülozun moleküler yapısını göstermektedir ve "Selobiyoz" adı verilen iki glikoz biriminden oluşmaktadır. Tipik olarak 10^6 kg.kmol⁻¹ düzeyinde bir moleküler kütleye sahip yüksek bir moleküler ağırlığa sahiptir. β - glycosidic bağlarına genel olarak zayıf bağlar olarak tanımlanmaktadır. Bu bağlar kolayca kırılmakta ve selüloz molekülünün bozunmasını başlatmaya yardımcı olmaktadır (Lee 1997; Wiebren de J. ve J. Ruud van Ommen 2015).



Şekil. 2.4. Selülozun moleküler yapısı

2.3.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz en çok bulunan ikinci polimerdir. Hemiselüloz yaklaşık olarak %20-40 oranında lignoselüloz biyokütlesi içermektedir. Hemiselüloz, selüloz gibi kimyasal olarak homojen değildir. Farklı şeker türlerinden oluşan kısa yan zincirli dallarını içermektedir. Bu şekerler (monosakaritler) pentozları (ramnoz, ksiloz ve arabinoz), heksozları (glikoz, galaktoz ve mannoz) ve üronik asitleri (D-glukuronik, 4O-metilglukuronik ve D-galakturnik asitleri) içermektedir (Şekil 2.5.). Hemiselülozun omurgası, beta-(1,4)-glikosidik bağlar ve bazen de beta-(1,3)-glikosidik bağlar gibi kısa dalları olan bir hetero- veya homo-polimerdir. Hemiselüloz bir dereceye kadar asetilasyona sahip olabilmektedir. Selülozla karşılaştırıldığında daha düşük moleküler ağırlığa sahiptirler. Saman ve çimenler gibi tarımsal biyokütle esas olarak ksilandan oluşurken, yumuşak ağaç hemiselülozları sadece glukomannan içermektedir. Hemiselülozun içerdiği pentozlar, reçineler ve mumlar için çözücü olarak ve petrokimyasal rafinasyonda kullanılan endüstriyel bir kimyasal olan furfural üretmek için kullanılır (Clark vd., 2009; Lee 1997)



Şekil 2.5. Tipik bir hemiselülozun moleküler yapısı

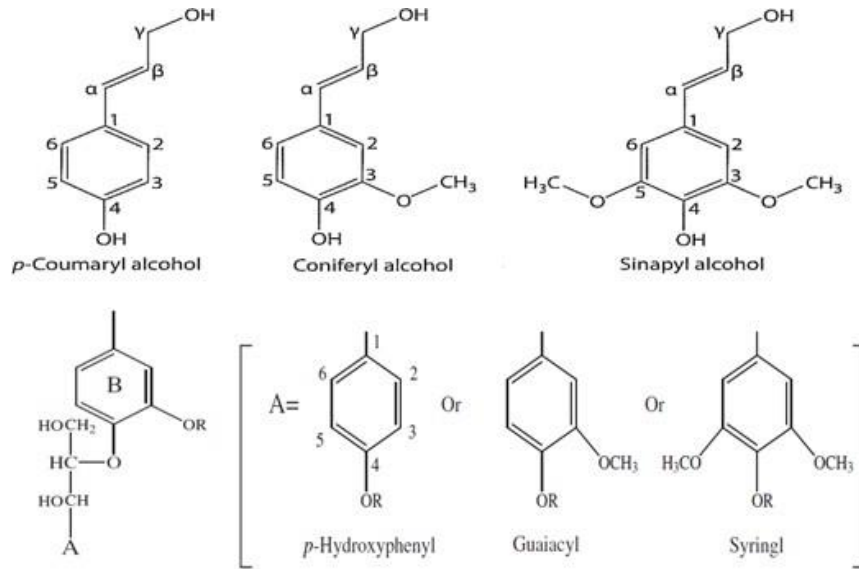
2.3.3. Lignin

Lignin üçüncü bol bulunan polimerdir. Fenolik monomerlerin çapraz bağlı polimerlerini içeren büyük ve karmaşık bir moleküler yapıya sahiptir. Bitkilerin hücre duvarlarında bulunmakta ve yapısal gücü, geçirimsizliği ve mikrobiyal saldırılara karşı direnci artırmaktadır.

Lignin, lignoselülozik biyokütleyi birbirine bağlayan ve onu su geçirmez hale getiren bir yapıştırıcı görevi görmektedir. Otlar gibi otsu bitkiler genellikle en az lignin içeriğine sahipken, yumuşak ağaçlar en yüksek lignin içeriğine sahiptir. Sert bir ağaç, ağırlıkça % 18 ila 25 arasında lignin içerirken, bir yumuşak ağaç, ağırlıkça % 25 ila 35 oranında lignin içermektedir (Lee, 1997).

Klasik lignin yapısının üç birimi vardır (Şekil 2.6):

- Otların karakteristik özelliği olan trans-p-kumaril alkolden türetilen p-hidroksifenil birimi.
- Yumuşak ağaçlarda bol miktarda bulunan trans-koniferil alkolden türetilen guaiacil birimi.
- Sert ağaçlarda guaiacil birimiyle birlikte bulunan trans-sinapil alkolden türetilen syringil birimi.



Şekil 2.6. Ligninin yapısal birimleri

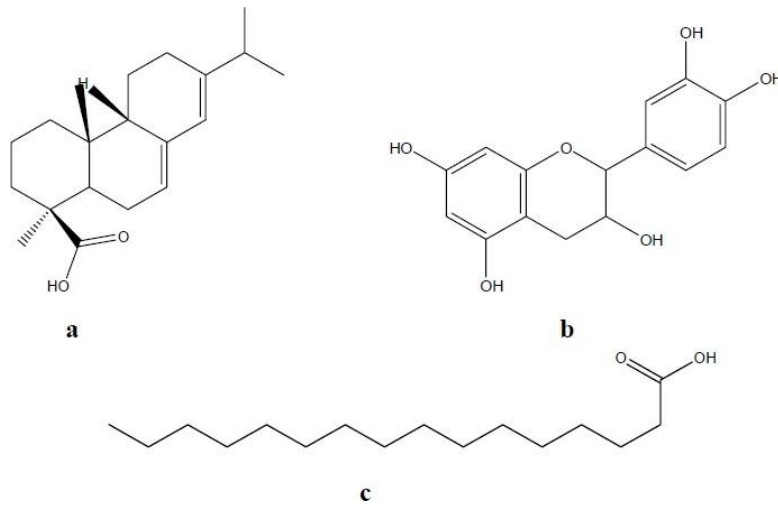
Kaynak: (Clark vd., 2009)

2.3.4. Ekstraktif maddeler

Ekstraktifler, biyokütle polimerik duvarlarının bir parçası olmayan organik ürünlerdir. Sıcak su veya organik çözücüler ile ekstrakte edilebilirler. Basit şekerler ve yağlar, amino asitler ve karboksilik asitler, özütte her zaman bulunan birincil metabolitlerdir. Daha karmaşık ikincil metabolitler (örneğin fitosteroller, terpenler, fenolik bileşikler, vb.) taksonomik olarak çok önemlidir (Mészáros vd., 2007). Terpenoidler, steroidler, yağlar, mumlar ve ayrıca stilbenler, liganlar, tanenler ve flavonoidler gibi fenolik bileşenler odun özütleyicilerini içerir. Diğer

biyolojik sistemlerde olduğu gibi yağlar ve mumlar enerji kaynağı olarak kullanılırken terpenoidler ve steroidler oleoresinler olarak bilinir. Son grup ayrıca anti-mikrobiyal ve böceklerle karşı direnç özelliklerine sahiptir. Bazı ekstraktifler farmasötik açıdan önemlidir. Örneğin, flavanoidler antioksidanlar ve antiviraller olarak kullanılır (Brahmachari ve Gorai 2006).

Bu bileşikler, yüksek uçuculuklarının bir sonucu olarak biyokütlenin tutuşabilirliğini etkilemede rol oynar. Ayrıca bitki materyallerinin ısıl değerini de arttıırırlar (Mészáros, vd., 2007) .



Şekil 2.7. Odun ekstaktifleri .[(a) abietik asit (oleoresin);(b) kateşin (flavonoid); (c) palmitik asit (yağ asidi).

2.3.5 Kül

Biyokütlelerin inorganik bileşeni olan kül, bitki hücre duvarları ve lümenlerinde biriken metal tuzlarından gelir. Kalsiyum genellikle en bol bulunan metaldir, bunu potasyum ve magnezyum takip eder (Brahmachari ve Gorai 2006).

2.4. Çalışmada kullanılan biyokütle hakkında genel bilgi

Yaptığımız çalışmada yonca atıkları biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Farklı çevre koşullarına ve geniş alanlara kolaylıkla uyum sağlayabilen yonca; besin kalitesi, yüksek verim ve adaptasyon özelliğinden dolayı dünyanın birçok bölgesinde yetiştirilen önemli bir yem bitkisidir. Yonca mineral madde ve vitamin bakımından oldukça zengin olup kaba yem olarak hayvan besleme, tıp alanında kullanılma ve polen kaynağı olması bakımından oldukça önemlidir. Yonca, dünyada hayvan beslemede kullanılan en kaliteli kaba yemlerden ve en fazla yetiştirilen yem bitkilerinden biridir. Yonca yetiştiriciliğine verilen önem her yıl artmaktadır ki, bu nedenle, yüksek verimli yonca çeşitlerinin tespiti ve ıslahı bu açıdan büyük önem taşımaktadır. Yeşil otu vitamince zengin olan ve birim alandan protein verimi yüksek olan yoncannın kuru ve yeşil hali, hayvanlar için lezzetli ve besleyicidir ve tüm bu özelliklerinden dolayı yem bitkilerinin kraliçesi olarak bilinmektedir (Altınok. S ve Karakaya A. 2001)



Şekil 2.8. Yoncannın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali.

Literatürde yapılan bir çalışmaya göre bitki ağırlığı 4,67-26,70 gr, bitki boyu 16,60-32,70 cm, yaprak oranı %33,40-53,50 ve sap oranı %28,10-44,60, ham protein oranı %20,22-24,74 arasında olduğu bilinmektedir (Koç, 1997). Yoncalar genellikle bir ve ya çok yıllık otsu ve yem değeri üstün bitkilerdir. Ayrıca çok kuvvetli, derine giden kazık köke sahip oldukları için kuraklığa dayanma ve toprak koruma yönünden yararlı bitkilerdendir (Bolat vd., 2016).

Dünyada 35 milyon hektarlık alanda 255 milyon ton yoncannın başlıca üreticileri ABD, Batı Avrupa ve Arjantin'dir. Türkiye'de 2018 yılında 635.000 hektarlık alanda 17.544.948 ton yonca üretilmiştir. Dekara yonca verimi Türkiye'de 2675 kg olup Dünya yonca veriminin (729 kg/da) yaklaşık dört katıdır. Son 10 yılda Türkiye yonca üretim miktarında %934'lük ve veriminde ise %735'lik artış gözlenmiştir. Bikiinin hasadı, balyalanması ve silaj yapılması aşamasında taşıma ve parçalanmadan kaynaklı kayıplar meydana gelebilmektedir. Bu kayıplar

toplam üretimin yaklaşık % 25' ine tekabül etmektedir. Dolayısıyla bu atıkların değerlendirilmesi ekonomik olarak önem taşımaktadır (Karadas 2019).

Tablo 2. 2. Türkiye’de yoncanın ekim alanları ile üretim miktarları (2009-2018)

Yıllar	Ekilen alan (1000ha)	Üretim (yeşil ot, ton)
2009	569	11. 840.500
2010	568	11. 676.120
2011	558	12.076.166
2012	674	11.536.324
2013	628	12.616.157
2014	692	13.432.964
2015	662	13.949.953
2016	650	15.714.387
2017	659	17.561.192
2018	635	17.544.948

3. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

Ön işlem teknolojilerinin temel amacı, hidroliz işlemi için yapısal ve içerik inhibitörlerini biyokütleden izole etmek, lignoselülozik yapıyı gevşetmek ve planlanan ürünün istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip daha iyi üretilmesini sağlamaktır. Ön işlem, elde edilen ürün miktarını artırmak için önemli bir adımdır. Ortalama olarak, süreç maliyetinin %18'i bu aşamada harcanmaktadır. Ön işlem yöntemleri genellikle 4 sınıfa ayrılır. Bunlar fiziksel, kimyasal, biyolojik ve fiziko-kimyasal yöntemlerdir. Aynı zamanda ön arıtma yöntemleri asidik, bazik ve nötr olarak ayrılabilir. Bu yöntemlerden herhangi biri veya birkaçı birlikte kullanılabilir (Varol E. & Gözde Vural E. 2019).

Ön işlem prosesleri, lignoselülozun enzimatik hidrolize karşı direncinin üstesinden gelmede önemli bir adım olmasına rağmen, lignin içeriğini azalttığı ve karbonhidrat-lignin kompleksini ve selülozun kristal yapısını yok ettiği için bu işlemlerin uygulanmasında bazı kısıtlamalar vardır. Fiziksel ön işlemler yoğun enerji gerektirir ve aynı zamandamaliyetlidirler. Fizikokimyasal yöntemler, yüksek basınçlara ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı özel ekipman gerektirirken, kimyasal yöntemlerin maliyet, güvenlik ve çevre sorunları vardır. Bu nedenle, alternatif düşük maliyetli ve enerji tasarrufu sağlayan birincil arıtma yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Hoşgün Z. E. 2015)

Hidrotermal ön işlem sırasında, biyokütlerdeki hemiselüloz tamamen çözülür, yani sulu bileşenlere hidrolize edilir, lignin parçalanır ve selüloz neredeyse tamamen katı üründe korunur. Hidrotermal ön işlem, selülozun mevcudiyetini ve hassas yüzey alanını artırarak hidrolitik enzimler için daha erişilebilir hale getirir. Ek olarak, hidrotermal ön işlem ile biyokütlerdeki kül uzaklaştırılabilir. Biyokütle külünün yüksek inorganik element içeriği sistemin ısı verimini önemli ölçüde etkileyebilir ve kullanılan malzemelerin korozyona uğramasına neden olarak kazanlarda kirlenme ve çökeltme gibi ciddi sorunlara neden olabilir. Hidrotermal ön işlem, örneğin pirolizde; su, asit ve diğer reaktif bileşiklerin oluşumunu azaltarak elde edilen ürünün kalitesini arttırmaktadır (Varol E. & Gözde Vural E. 2019).

Asitle yıkama ön işlemi, biyokütlenin fizikokimyasal özelliklerini, piroliz davranışını ve sıvı ürün bileşimini ve dağılımını değişen derecelerde etkiler. Asitle yıkama ön işlemi, karbon ve selüloz içeriğini önemli ölçüde artırır, oksijen içeriğini azaltırken, biyokütlerdeki çoğu metali, özellikle Ca içeriğini etkili bir şekilde uzaklaştırır. Asitle yıkanmış biyokütlenin pirolizinden daha fazla uçucu ve daha düşük aktivasyon enerjileri elde edile bilmektedir. Ayrıca, furanlar, ketonlar, fenoller, asitler ve aldehytlerin nispi içerikleri azalırken, alkoller ve

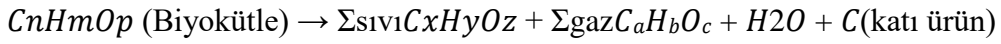
şekerlerin içerikleri önemli ölçüde artar. Doğal olarak nadir bulunan monosakkarit D-alloz içeriği gibi bazı değerli kimyasalları arttırır ki, bu da asit yıkama ön işleminin biyokütle üzerinde olumlu etkisini göstermektedir. Seyreltik asit ön işleminde kalan katının içerdiği hemiselüloz ve lignin miktarı azalır, selüloz miktarıysa artar. Bu nedenle, seyreltik asit ön işleminin enzimatik hidroliz veriminin artmasını sağlar. Seyreltik asit ön işleminin, hidrotermal ön işlemden daha düşük sıcaklıklarda daha etkilidir (Chen vd. 2021).

Asit bazlı ön işlemin, lignoselülozik biyokütlenin biyoyakıtlara ve diğer endüstri sınıfı biyoürünlere dönüştürülmesinde önemli bir role sahiptir. Biyokütlenin ön işleminin prosesi için asit türleri, asit konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi proses parametreleri, son işlemden geçirilmiş ürünlerin verimini doğrudan etkiler. Çeşitli tekniklerin sunduğu avantajlar göz önüne alındığında, asit ile ön arıtmanın endüstriyel uygulama potansiyeli, diğer ön arıtma yöntemlerinde bulunmayan ticari olarak mevcut mineral ve organik asitleri kullanma olasılığı ve gelişmiş hemiselüloz çözünürlüğü gibi avantajlara sahiptir. Asit ile ön işlemin sürecinde; genel verimliliği ve maliyet etkinliğini iyileştirmek için teknolojik çözümler bulmak, katma değerli yan ürünlerin üretimi için faydalı olabilecek ürünlerin ölçeklenebilirliği, istenmeyen biyoürünlerin oluşumunun sınırlandırılması gibi dezavantajlarda ele alınmalıdır (Hoang vd. 2021).

4. PİROLİZ

Piroliz kelimesi, maddenin ısı nedeniyle parçalanmasını vurgulayan Yunan kökenli “pyro” ve “lizi”-bozulma/ayırma” sözcüklerinden türetilmiştir. Piroliz, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (oksijen yokluğunda veya az miktarda oksijen kaynağında) bir dizi faydalı ürüne termokimyasal ayrışması olup, büyük kompleks hidrokarbonların nispeten daha basit gaz, sıvı ve kömür moleküllerine parçalanmasını sağlar. Piroliz, katı buharlaştırma (piroliz) ve kömür dönüşümü (yanma ve gazlaştırma) olmak üzere iki ana aşamaya ayrılabilen gazlaştırma işleminin bir parçasıdır. Piroliz, biyokütleyi yakmadan önce tamamen yanıcı bir gaza dönüştürerek çatlamasını maksimum seviyeye çıkarır. Bu süreç, atıkların yapısını katı ürün, sıvı ürün ve sentetik gaz üretmek için bozar (Donahue, 2009). Biyokütlenin pirolizi genellikle 300 ila 650°C düşük sıcaklık aralığında gerçekleşir. Piroliz ürününün bileşimi, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı başta olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır. Daha yüksek sıcaklık ve ısıtma hızı, daha fazla miktarda biyogaz ve sıvı ürün oluşumuna neden olurken, daha düşük piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı, daha fazla miktarda katı ürün verimi ile sonuçlanır. İlk piroliz ürünü yoğuşabilir gazlardan ve katı üründen oluşur. Yoğuşabilir gaz ayrıca katı ürün, sıvı ürün ve yoğuşmayan gazlara (CO, CO₂, H₂ ve CH₄) ayrılabilir (Basu, 2010).

Piroliz işleminin genel reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



Piroliz, biyokütlenin işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak yavaş, şiddetli ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılabilir bilinmektedir.

- **Yavaş Piroliz**

Yavaş piroliz, nispeten uzun bir kalma süresi ve düşük ısıtma hızı ile yavaş piroliz işlemi, binlerce yıldır kömür üretmek için kullanılmıştır. Yavaş pirolizde, ısıtma sıcaklığı saniyede 0,1 ile 2°C (32,2 ile 35,6°F) arasında değişmektedir ve biyokütle 500°C (932°F) civarında sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Gazın kalma süresi beş saniyenin üzerinde olabilirken, biyokütlenin ise dakikalardan günlere kadar değişebilmektedir. Gaz fazlı ürünler, reaktörlerde verilen uzun kalma süreleri ile diğer ürünlerle reaksiyona girerek char oluşturmak üzere devam etme olanağına sahiptir. Yavaş piroliz sırasında, piroliz işleminin ana ürünü olarak char açığa çıkmaktadır. Toprak fırın teknikleri, gelişmekte olan ülkelerde kömür üretimi için hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Lehmann J. ve Joseph S. 2009).

- **Flash Piroliz (Şiddetli Piroliz)**

Flaş piroliz, 400 ile 600°C arasındaki orta sıcaklıklarda ve çok hızlı ısıtma hızlarında meydana gelmektedir. Flaş pirolizde buhar kalma süresi 2 saniyeden azdır. Hızlı piroliz ve yavaş piroliz işlemine kıyasla daha az miktarda katran ve gaz üretilmektedir. Flaş piroliz, hızlı pirolizin geliştirilmiş bir versiyonudur. Sürüklenmiş akış ve akışkan yataklı reaktörler, flaş piroliz için en iyi reaktörler olarak kabul edilir. Daha iyi verimler için bu işlem, diğer işlemlere kıyasla daha küçük parçacık boyutu gerektirir (Bahng vd., 2009).

- **Hızlı Piroliz**

Hızlı pirolizde, piroliz işleminin ana ürünleri biyogaz ve sıvı üründür. Biyokütle, istenen sıvı ürün veya biyogaz miktarına bağlı olarak yaklaşık 500 °C veya daha yüksek bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Biyogaz ilgilenilen ürün ise, tepe sıcaklığı 1000 °C'ye kadar çıkılmaktadır.

- i) Yüksek ısıtma hızı,
- ii) 425 ila 600°C arasında reaksiyon sıcaklığı,
- iii) <3 saniyelik Kısa Buhar kalma süresi,
- iv) Ürün gazının hızlı söndürülmesi hızlı piroliz ile karakterize edilmektedir.

4.1. Piroliz Ürünleri

Piroliz sırasında, biyokütlenin karmaşık makromolekülleri nispeten daha küçük moleküllere bölünerek üç ana ürün üretir: sıvı, katı ve gaz ürünleri. Sıvı ürün: piroliz sıvı ürünleri, biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun distilat, pirolignostik asit, sıvı odun, reçine gibi farklı isimlere sahiptir. Sıvı veya biyoyakıt koyu kahverengidir ve temel bileşimi biyokütleye yakındır. Hem orijinal nemden gelen suyu hem de ürünlerden gelen suyu içeren çok karmaşık bir oksijenli hidrokarbon karışımıdır. Yüksek orandaselülozik biyokütle besleme stokları için sıvı kısım genellikle asitler, alkoller, aldehytler, ketonlar, esterler, heterosiklik türevler ve fenolik bileşikler içerir. Katran, zift, vernikler, çimentolar, koruyucular ve ilaçlarda dezenfektan ve antiseptik olarak kullanılabilen, biyokütlenin pirolizinin viskoz siyah bir sıvı yan ürünüdür. Ek olarak, biyoyakıtlarda odun kömürü de bulunabilmektedir. Katı ürün: piroliz işleminden elde edilen katı malzemedir. Aynı zamandachar olarak da adlandırılır. Char, hayvan yemleri, gıda atıkları, tarımsal atıklar odunsu malzemeler, hayvan dışkıları, atık su kalıntıları gibi organik atıklardan piroliz ile elde edilir ve katı ürün, kül ve değişmemiş biyokütle materyali içerir. Char'ın yapısı, en popüler karbon malzemesi olan aktif karbondan farklıdır ve aktivasyon işlemi gerektirmez. Char' ın kimyasal bileşimi, piroliz koşullarına göre değişebilir. Elde edilen

char, uygun gözenek yapısına ve yüzey alanına sahipse aktif karbonun hazırlanmasında kullanılabilir. Char saf karbondan, hidrojen ve oksijen gibi alt fonksiyonel grupları içeren organik kaynaşmış moleküllerin bir karışımıdır ve erozyon ve sızıntıyı önlemek, toprak verimliliğini artırmak için kullanılabilir. Gaz ürün: Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısı değerli bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Düşük sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂O gibi gazlar çıkarken, daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ gibi gazlar açığa çıkmaktadır. Besleme ve işleme parametrelerine bağlı olarak kısmi gazlaştırmadan genellikle 15–22 MJ/Nm³ civarında bir orta ısıtma değerine (MHV) veya daha düşük bir ısıtma değerine (LHV) yaklaşık 4–8 MJ/Nm³ yakıt gazına sahiptir. Sentez gazı, güvenilir, uygun maliyetli ve yenilenebilir elektrik üretimi için kullanılabilir (Freitas vd. 2001).

Piroliz, geleneksel yakma teknolojilerine göre birçok karşılaştırılabilir avantaja sahiptir.

➤ Piroliz işleminin kalorifik değeri olan sentetik gaz ürünü, ısı ve gücü birlikte üreten gaz yakıtlı motorlara bağlanır. Buhar üretimi ve standart türbin teknolojisi (%15 ila %18) ile biyokütle yakma teknolojilerinden daha yüksek elektriksel verimlere (%22 ila %37) sahiptir.

➤ Üretilen gaz, %25 ile %50 aralığında daha yüksek toplam elektrik verimliliğine sahip yakıt hücrelerinde kullanılabilir.

➤ Yanmaya kıyasla piroliz, karbondioksit emisyonunu ve NO_x bileşiklerinin oluşumunu azaltır. Gaz yakıtlı motorlarda veya gaz türbinlerinde kullanılması yerine yakıt hücrelerinde gaz kullanıldığında, hidrokarbon emisyonlarının da daha düşük olması beklenmektedir.

Piroliz prosesinin dezavantajı oldukça düşük enerji verimi ve kirliliktir. Pratikte tamamen oksijensiz bir atmosfer elde etmek mümkün değildir. Herhangi bir piroliz sisteminde bir miktar oksijen bulunabilir ve bu da dioksin oluşumuna neden olur (Donahue, 2009; Yaman, 2004).

4.2. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizin ürün dağılımı, piroliz işleminde kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal ve işletim parametrelerine bağlı olmaktadır. Bazı fiziksel, kimyasal faktörler ile birlikte çalışma parametreleri ve açıklamaları aşağıda özetlenmiştir.

- a) Fiziksel faktörler: Parçacık boyutu

- b) Kimyasal faktörler: Biyokütle Bileşimi
- c) Çalışma parametreleri: Isıtma hızı ve kalma süresi, piroliz sıcaklığıdır.

Parçacık boyutu

Biyokütlenin partikül boyutu, ısıtma hızı üzerindeki etkisiyle piroliz işleminin verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Daha küçük boyutlu parçacıklar ısıtıldığında, gazlar ikincil çatlamaya uğramadan önce biyokütleden etrafa kaçan gazlara karşı yoğunlaşabilir ve daha az direnç göstermektedir. Yoğunlaşabilir gazların artan kaçıışı nedeniyle daha yüksek bir sıvı verimi ile sonuçlanmaktadır. Öte yandan daha büyük boyutlu parçacıklar, yoğunlaşabilir gazların kaçıışına karşı daha büyük bir direnç sunar. Bu, ikincil çatlamayı kolaylaştırır ve böylece daha fazla katı ürün oluşturmaktadır.

Biyokütle yapısı

Biyokütlenin bileşimi, özellikle hidrojen-karbon (H/C) oranı da ürün verimi üzerinde etkili olmaktadır. Bir lingo-selülozik biyokütlenin üç ana bileşeni, belirtilen sıcaklık aralığına sahiptir. Kumar ve diğerleri, seçilmiş bazı biyoküteller üzerindeki termogravimetrik analiz (TGA) Diferansiyel termogravimetri (DTG) verilerinin pirolizin başlaması için aşağıdaki sıcaklık aralığını gösterdiğini göstermiştir.

Hemiselüloz: 150 ila 350 °C

Selüloz: 275 ila 350°C

Lignin: 250 ila 500 °C

Her bileşen, farklı sıcaklık aralıkları altında farklı şekilde pirolize maruz kalmaktadır ve böylece farklı piroliz verimleri üretilmektedir. Örneğin, lingoselülozik biyokütlerdeki ana uçucu kaynakları selüloz ve hemiselülozdur. Selüloz, yoğunlaşabilir buharın ana kaynağıdır. Lignin, katı ürün verimine önemli bir katkıda bulunmaktadır.

Isıtma hızı ve kalma süresi

Biyokütlenin ısıtma hızı, biyokütle piroliz işleminden elde edilen ürünler üzerinde etkili olmaktadır. 400 ila 600 °C aralığındaki orta sıcaklıklarda hızlı ısıtmayla, sıvı verimini artıran daha yüksek uçucularla sonuçlanmaktadır. 400 ila 600 °C aynı orta sıcaklık aralığına daha yavaş ısıtma da daha fazla katı ürün vermektedir.

Basu ısıtma hızının artırılmasının sıvı verimini arttırdığını göstermiştir. Isıtma hızının yanı sıra ürünün reaktörde kalma süresi de verimi etkilemektedir. Yavaş piroliz için, uçucuların reaktörden kademeli olarak uzaklaştırılması, uçucular ve kömür arasında ikincil bir reaksiyona neden olarak ikincil bir kömür oluşumuna neden olmaktadır (Basu, 2010).

Bir pirolizörün ısıtma hızı ve kalma süresi, istenen ürün verimini karşılayacak şekilde ayarlanmaktadır. Piroliz ürünlerinin her birini maksimize etmek için tasarım normu aşağıda verilmiştir (Basu, 2010):

i) Kömür üretimini en üst düzeye çıkarmak için yavaş bir ısıtma hızı ($<0,01$ ila $2,0^{\circ}\text{C/s}$), düşük bir son sıcaklık ve uzun kalma süresi kullanılmaktadır.

ii) Sıvı üretimini en üst düzeye çıkarmak için yüksek bir ısıtma hızı, orta derecede bir son sıcaklık (450 ila 600°C) ve kısa bir kalma süresi kullanılmaktadır.

iii) Yavaş bir ısıtma hızı, yüksek bir son sıcaklık (700 ila 900°C) ve uzun bir kalma süresi gaz üretimini en üst düzeye çıkarmaktadır.

5.KARAKTERİZASYON

Bu bölümde, tez çalışması sırasında elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan enstrümantal teknikler özetlenecektir.

5.1. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)

XRF Petrol, yağ, plastik ve tekstil, ilaç, kozmetik, vücut koruma ürünleri, mineraller, kayalar, kum, çüruf, ısıtma elemanı malzemeleri, cam ve seramik ürünlerin kimyasal bileşimini belirlemek, araştırma ve geliştirme ve kalite kontrolünde kullanılır. Karmaşık numunelerin analizinde esneklik ve iyi bir performans sağlar. Hafif elementleri kolay ve net bir şekilde tespit edebilir. XRF, elemental, oksitler ve özel bileşikler (Fe, Fe₂O₃, FeS₂) gibi malzemelerin kimyasal bileşimi hakkında bilgi sağlamaya yardımcı olur. Analizde standart numunelerin olması şartıyla tam kantitatif sonuçlar elde edilebilir.(Cullity B.D., 1996)

5.2. X-Işını Difraktometresi (XRD)

XRD analizi maddelerin kristal yapılarındaki değişiklikleri belirlemek için kullanılan en yaygın karakterizasyon tekniklerinden biridir. XRD analizi, ultraviyole ışınlarından daha güçlü fakat gama ışınlarından daha zayıf enerji taşıyan X-ışını adı verilen bir ışık demeti kullanılarak yapılan bir analiz yöntemidir. XRD analizinin temel prensibi, numuneye gönderilen X ışınlarının numunenin kristal yapısından geçtikten sonra kırılarak özel bir dedektör tarafından toplanması esasına dayanır. Her numunenin kristal yapısı, X ışınlarını belirli bir şekilde, yani farklı açılarda ve yoğunluklarda kırıyor ve bu da XRD analizi ile numuneler yüksek hassasiyetle belirlenmesine yardımcı olur.(Klug ve Alexander, 1974)

5.2. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz yöntemlerinde, programlı olarak arttırılmış (bazen azalan) bir sıcaklık işlemi ile maddenin kütleindeki kayıp (değişim), sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın bir fonksiyonu olarak maddenin kütleindeki azalmayı (bazen artan) gösteren grafiğe termogram veya termal bozunma eğrisi denir. Termogravimetrik Analizör beş ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar:

- 1.Hassas bir terazi
2. İyi bir fırın
- 3.Mikro bilgisayar / mikro işlemci
- 4.İnert gazlı bir temizleme sistemi

5. Analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir.

Diferansiyel termal analiz yönteminde, numune ile bir standart kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark sıcaklığın bir fonksiyonu olarak llr. Sıcaklık programı genellikle numune ve standartın birlikte ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu uygulamada cihazın sıcaklığı düzenli olarak artırılmaktadır. Daha sonra numunenin sıcaklığı (T_n) ile standardın sıcaklığı (T_s) arasındaki ΔT farkı sürekli olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece diferansiyel termogram elde edilir

5.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Numunelerin yüzey topografisi, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek amacıyla elektron mikroskopu kullanılır ve belirli bileşenlerin yerleşimi ve boyut dağılımı hakkında bilgi vermektedir. SEM analizinde malzeme yüzeyindeki ve kesitindeki her türlü kusur kolaylıkla incelenebilir. Aynı zamandamikron boyutlu bölgelerin kimyasal analizi, faz haritalaması, renk kompozisyonu görüntüleme gibi analizlerde yapılabilir. SEM analizi zamanı numuneler yüzeyi elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdırlar. Bu nedenle, iletken olmayan katıların iletken bir tabaka ile kaplanması gerekmektedir. (Au-Pd).(Baiker, 1985)

5.4. Fourier Dönüşümlü Kızıl tesi Spektroskopisi (FT-IR)

Piroliz rnlerinin yapısındaki fonksiyonel grupları analiz etme yöntemlerinden biri Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisidir (FT-IR). Kızılötesi spektroskopisi, bir maddenin yapısındaki fonksiyonel grupların kimyasal bağları tarafından kızılötesi ışınların emilmesine dayanır. Her maddenin kendi kızılötesi spektrumu vardır. N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer bileşenler dışında, tüm moleküller kızılötesi ışınları emerek bir kızılötesi spektrum oluşturur. FT-IR analizi kullanılarak sıvı, film ve toz malzemelerin kızılötesi spektroskopisi yapılabilir. Katı malzeme numunelerinin hazırlanması için genel yöntem, KBr'yi bir toz numune ile 1/100 oranında karıştırıp uygun basınç altında preslemektir. Numune sıvı halde ise aynı tip iki disk arasında ince bir film oluşturularak analiz edilebilir. (Smith, 1996)

5.5. Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Kütle spektrometresi, yüksek hassasiyeti ve tarama hızı ile gaz kromatografisi kullanılarak elde edilen çok küçük miktarlardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmenin en uygun yoludur. İki yöntemin kombinasyonu, doğal ve yapay karışımlardaki bileşenlerin yapısal analizi için uygun bir yöntem oluşturur.

GC-MS, özellikle uçucu bileşenler için yüksek hassasiyet, seçicilik ve yüksek derecede seçiciliğe sahiptir. Bu nedenle piroliz, sıvı ürünlerdeki alifatik ve aromatik hidrokarbonların yapısını belirlemek için çok faydalı bir yöntemdir (Erdik, 1993).

5.6. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, bir manyetik alandarezonansa giren ve belirli bir elektromanyetik radyasyon bölgesini soğuran bir moleküldeki atom çekirdeği olgusunun gözlemlenmesine dayanır. NMR spektroskopisi esas olarak organik maddelerin, biyokimyasal moleküllerin ve koordinasyon bileşiklerinin yapısını aydınlatmak için kullanılır. En önemli Kullanımlarından biri, işlevsel grupları tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu şekilde tanımlanan ana gruplar alkoller, fenoller, aldehitler, aminler, amidler, olefinler, asetilenler, karboksilik asitleri içerir.¹H-NMR spektrumları, yapı tayini için kullanılan en önemli spektrumlardan biridir. Yapı, proton kimyasal kayma aralıkları kullanılarak NMR spektrumundan belirlenebilir. Metil, metilen ve metin protonları aynı bölgede absorbe ederken (0.0-2.0 ppm), asetilenik, benzil, alil, esterler, asitler, karboniller, hidroksil protonları 2.0 -3.0 ppm arasında pik verir. 4.5–6.0 ppm aralığında vinil protonlar gözlenirken, 6.0–9.0 ppm aralığında aromatik veya fenolik protonlar gözlemlendiği bilinmektedir.

¹³C-NMR spektrumu, proton NMR spektrumu gibi, yapı tespiti için yaygın olarak kullanılır. Bu tanımlar kimyasal kayma değerlerini kullanır. Kural olarak, alkanların kimyasal kaymaları 4 ila 50 ppm ve alkenler - 105 ila 150 ppm arasında, aromatik karbon atomlarının kimyasal kaymaları ise 100 ila 150 ppm arasındadır (. Erdik, 1993; Gündüz, 2002).

5.7. Yüzey alan ölçüm analizi (BET)

Gaz adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, gözenek boyutu dağılımını, yüzey alanını ve tane boyutunu analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Analizin temel prensibi, numune yüzeyi tarafından bir gazın (genellikle N₂) adsorpsiyonuna dayanır. Analizden önce, numunenin gözeneklerinden önceden veya adsorbe edilmiş gazları çıkarmak için bir gaz giderme işlemi uygulanır. Numune yüzeyinde azot adsorpsiyonu daha sonra vakum altında gerçekleşir. Isıtılarak adsorbe edilen nitrojen daha sonra materyalden çıkarılır ve miktarı belirlenir.

Brauner-Emmett-Teller (BET) denklemi, gözenekli katıların yüzey alanını belirlemek için tercih edilen yöntemdir. BET izotermi adı verilen bir yöntemde, adsorbe edilen gaz miktarı kısmen basıncın bir fonksiyonu olarak hesaplanır (Ambroz, vd., 2018; Bardestani, vd., 2019).

6. LİTERATÜR ÖZETİ

Hu vd. (2017), biyokütle olarak seçtikleri deniz yosununu (Enteromorpha) distile su ve asitle yıkayarak (%7, %10 hidroklorik asit, %7 sülfürik asit, %7 fosforik asit) ön işlem uyguladıktan sonra örneklerin piroliz özelliklerini araştırmışlardır. Deniz yosunu, su ve farklı konsantrasyonlarda asitlerle yıkandıktan sonra içeriğindeki Ca, Na ve Mg metallerinin önemli oranda uzaklaştığı (miktarının önemli oranda azaldığı) görüldü. Bu ön işlemler arasında en belirgin olanı H_2SO_4 'ün giderme kapasitesiydi. Termogravimetrik-kütle spektroskopisi kullanılarak ön işlem uygulanmış maddelerin ısıl bozulma davranışı incelendi. Fosforik asit ve hidroklorik asit uygulanarak yapılan ön işlemlerin biyokütlerdeki O-H, C-O/C-H, S=O ve C=O bağlarını parçalayarak, O-H ve S=O absorpsiyon piklerinin yoğunluklarını azalttığı çok açık bir şekilde görüldü. Bu nedenle hidroklorik asit ve fosforik asit ile yıkanan Enteromorpha'nın pirolizi sürecinde neredeyse hiç NO_2 ve SO_2 emisyonu oluşmadığı tespit edildi. Termogravimetrik analiz deneylerine göre asitle muamele edilen biyokütleden elde edilen sıvı ürünün düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikleri zenginleştirdiği ve bunda H_2SO_4 ün daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ön işlemlerden sonra maksimum ağırlık kaybı oranı ve buna karşılık gelen sıcaklığın düştüğü ve maksimum ağırlık kaybı oranının %7 hidroklorik asit işleminden sonra daha belirgin bir şekilde azaldığı görüldü. Ön işlemden sonra Al ve Fe içeriği farklı bir ölçüde artarken K, Ca, Na ve Mg'nin uzaklaştırıldığını gösterdi. Ayrıca metal iyonlarının uzaklaştırılmasında H_2SO_4 daha etkili olmuştur. Metal iyonlarını uzaklaştırmak için %7 ve %10 HCl arasında büyük bir fark vardı, bu da hidroklorik asit konsantrasyonunun büyük etkisi olduğunu ortaya çıkardı. Metal iyonlarını yıkamak için aynı konsantrasyonda farklı seyreltik asidin etkilerinin karşılaştırılması: %7 H_2SO_4 > %7 H_3PO_4 > %7 HCl kullanıldı. Bu sonuçlar, seçilen asit ön işleminin deniz yosunu biyokütlesinin termal dönüşümünü kolaylaştıracağını göstermektedir.

Tan ve Wang (2009), asitle yıkama ön işleminin seçilen biyoküteller, beyaz çam ve pirinç kabuğunun pirolizi üzerindeki etkisini bir radyasyon reaktöründe deneysel olarak incelemiştir. Sonuçlar, asitlerle muamele edilen pirinç kabuğunun metal iyonları içeriğinin önemli ölçüde azaldığını göstermiştir. %7 HCl ile muamele edilmiş pirinç kabuğunun pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin %41,74'ten %52,88'e yükseldiği ve gaz ve katı ürün verimleri azaldığı belirlenmiştir. HCl ile muamele edilmiş pirinç kabuğunun pirolizinin temel olarak CO ve CO_2 den oluşan gaz ürünü ham maddeyle karşılaştırıldığında metal iyon içeriğinin azaldığı görüldü. H_2SO_4 , HCl ve H_3PO_4 asitlerinin biyokütle pirolizi üzerindeki etkileri farklıdır. Asit işleminin pirinç kabuğunun pirolizi üzerindeki etkisi, HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4

sırasına sahip olduğu gösterilmiştir. Biyokütlenin HCl ile işleminden sonra en az K⁺ miktarı içermesi nedeniyle piroliz ürünleri dağılımı üzerinde en güçlü etkiye HCl sahiptir. Ürün dağılımındaki değişim, asit konsantrasyonunun artmasıyla daha belirgin hale almıştır. Asit muamelesi, beyaz çam ve pirinç kabuğunun piroliz verimleri ve ürün dağılımı üzerinde benzer etkiye sahiptir.

Zihao vd., (2022), Biyokütle pirolizinden levoglukozan (LG) verimi üzerine organik bifazik ön işlemin etkisi seyreltik sülfürik asit ve seyreltik sodyum hidroksit ön işlemleri karşılaştırılarak araştırıldı. Hemiselüloz veya ligninin uzaklaşmasından dolayı, monofazik (su) koşulları, seyreltik sülfürik asit ve seyreltik sodyum hidroksit ön işlemi ile LG verimi büyük ölçüde arttı (işlemsiz %28'den işlemliler %60-85'e). Asit bifazik ön işlemliler mısır koçanının 450 °C'de pirolizi LG verimini %91'e arttırdı ve özellikle ester, keton, asit yan ürünlerinin oluşumunu sınırladı. İlave olarak, uygulanan asit bifazik ön işlemi; uzaklaştırılan hemiselüloz (%75) ve lignin (%49) geri kazanılmasında etkiliydi. Farklı LG verimleri; artan LG verimlerinde lignin uzaklaştırılmasının hemiselülozun uzaklaştırılmasından daha etkili olduğunu gösterdi. Bu bulguların biyokütle atıklarından susuz şekerin üretiminde yüksek seçicilik için önemli bir yönerge(yol) sağladığını vurguladı.

Saynik ve Moholkar (2020), yaptıkları çalışmada; A. donax biyokütlesi, çok çeşitli asitlerle, alkali ve surfaktanlarla ön işleme tabi tutmuş, değişen konsantrasyonlara sahip on bir farklı ön işlem deneysel koşulunu karşılaştırmışlardır. Kimyasal ön işlemlerin seçilen biyokütlenin yapısal özellikleri ve bileşimi üzerine etkisini ve sıvı ürünün kimyasal bileşimine vurgu yaparak piroliz ürünleri üzerindeki etkilerini araştırdılar. A. donax örnekleri beş ortamda (H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH, SDS ve Triton X-100) farklı konsantrasyonlar ile kimyasal olarak ön işleme tabi tutuldu ve yarı kesikli piroliz reaktöründe pirolizleri gerçekleştirildi. Elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal bileşimi GC-MS yoluyla kantitatif olarak belirlendi. Ön işlemlerin birincil etkileri, sıvı ürün veriminde işlenmemiş biyokütle <H₂SO₄<Triton X-100 <SDS <H₃PO₄<NaOH sırayla %10,1-49,2 arasında artış olarak kendini gösterdi. Asit işlemleri genel olarak furan üretiminde bir artışa liderlik etti ve en yüksek furan verimi %21,2 ile H₃PO₄ ön işleminde elde edildi. GC-MS analizi, alkali muamelesi ile oksijenli bileşiklerde önemli bir azalma olduğunu ortaya koydu. Yüksek metoksifenol türevleri içeriği ile rapor edilen SDS ön işlemliler örnekler hariç tüm ön işlemlilerle lignin fraksiyonundaki düşüş daha düşük fenol ve metoksi fenol içeren sıvı ürünlerin üretilmesine neden oldu. Katı ürün verimi %11,9-32,9 oranında düşmesine rağmen, biyoçarların daha düşük H/C ve O/C oranları ve daha yüksek katı ürüne eşdeğer 27.5-30,5 MJ/kg kalorifik değerleri ile kalitelerinde önemli bir iyileşme gözlemlendi.

Yoğunlaştırılmayan gaz verimleri, biyokütlenin ön işleme tabi tutulmasından sonra düştü, bu da sıvı ürün üretimine olumlu bir değişim olduğunu gösterdi.

Zuo vd., (2012) tarafından Çin göknarı (*Cunninghamia lanceolata*) odununun yavaş piroliz deneyleri, farklı ısıtma hızlarında 50ml/dk azot gazı akış hızında borusal kuavrs bir reaktörde (20 cm yükseklik ×3 cm iç çap) gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin ön işlemi ağırlıkça %10, %30, %50 olmak üzere farklı konsantrasyonlarda fosforik asit çözeltileriyle 1 saat ile 10 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirildi. Fosforik asidin biyokütlenin pirolitik gaz ürünleri üzerindeki etkisini araştırmak için CO, CO₂, H₂ ve CH₄ gaz ürünlerinin değişimi, gaz spektrometrisi kullanılarak analiz edildi. Fosforik asit ilavesinin CO, CO₂ ve H₂ üretimi için gerekli piroliz sıcaklığını önemli ölçüde azalttığını ve piroliz değişkenlerinin salınan gazların miktarı üzerinde bir etki yaptığı belirlendi. Ayrıca, fosforik asitin CO, CO₂ ve CH₄ üretimini önemli ölçüde düşürdüğü ve özellikle daha yüksek ısıtma hızlarında H₂ gazı miktarını arttırdığı gösterildi. Sonuçlar, fosforik asidin hem biyopolimerlerin birincil termal bozunmasını hem de pirolitik buhar ürünleri arasında meydana gelen ikincil reaksiyonları katalize ettiğini gösterdi.

Bir orman atığı olan köknar odunu, ön işlemler ve ardından piroliz ile değerli ürünlere dönüştürülmeye çalışılmıştır. Sıcak su, Torrefaksiyon, sülfürik asit ve amonyum fosfat olmak üzere dört farklı ön işlem türü kullanılmıştır. Ardından, 500°C'de piroliz işlemi yapıldı ve elde edilen sıvı ürünler, Karl Fischer titrasyonu, termogravimetrik analiz, iyon değişimi ve gaz kromatografisi kullanılarak kimyasal bileşimleri için analiz edildi. Asitle ön işlem, en yüksek sıvı ürün verimiyle sonuçlandı (%60). Asit ve tuz ön işlemleri, lignin oligomerlerinde ciddi azalmadan ve pirolitik sıvıdaki su içeriğinin artmasından sorumluydu. Ön işlemlerin bir sonucu olarak ksiloz/mannoz miktarı azalmıştır. Fermente olabilen şekerlerin içeriği tüm ön işlemlerde benzer kalsa da levoglukozan verimi arttı. Biyokütlenin asit ile ön muamelesi ile sıvı üründe en yüksek miktarda levoglukozan verimi elde edildi (%13.21). Asit ve tuz ön işlemleri sıvı üründeki asetik asit miktarını da yükseltti. Biyokütleyle asit ve tuzun eklenmesi, piroliz rejiminde selüloz-lignin etkileşimini değiştirmiştir.(Das ve Sarmah 2015)

Asitle yıkama, özellikle lignoselüloz biyokütlesi için etkilidir . Belli bir miktar kül her zaman orijinal biyokütle malzemelerinde bulunur. Potasyum elementinin asitler bazı küçük moleküler bileşikler katalizler, biyokütlenin kalitesini düşürür. Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada biyokütle berraklaştırılmış % 1 lik H₂SO₄ ile yıkanmış ve bu işlem sadece

biyokütlerdeki külün uzaklaştırmasını sağlamamış aynı zamandadaha yüksek verim ve kalitede sıvı ürün üretilmesini sağlamıştır.

Bu çalışmada, yüksek kaliteli sıvı ürün üretmek için mikrodalga ışınlamayı altında bambu talaşının pirolizi ve formik asit ön işleminin entegre prosesi gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar, mikrodalga destekli formik asit (MFA) ön işleminin biyokütlerdeki hidrojen, kül ve uçucu içeriğini azaltabildiğini göstermiştir. Ön işlemlenmiş bambu talaşının üst ısıl değerinde belirgin bir artış gözlemlendi. Daha yüksek bir ön işlem sıcaklığı, daha düşük kütle verimine yol açsa da katı ürünün enerji verimi dikkate değer ölçüde artmıştır. Ön işleme tabi tutulmuş bambu talaşının X-ışını kırınımı ve Fourier transfer kızılötesi spektrometri analizleri, MFA ön işleminin bambu talaşının bozulmamış yapısını tahrip edebileceği görüldü. Bu nedenle ön işleme tabi tutulmuş bambu talaşının termal özellikleri, termogravimetrik analize göre termal kararlılık ve bozunma sıcaklığı açısından önemli ölçüde değişmiştir. Ön işleme tabi tutulmuş numunelerin mikrodalga destekli pirolizi, daha az asit, fenol ve keton ancak daha fazla şeker, özellikle gluopiranoz üretebildiği gözlemlenmiştir. İlave olarak ön işlemlenmiş bambu talaşının mikrodalga destekli pirolizin mekanizması ortaya değerlendirildi. Özetle, MFA, biyokütlerin mikrodalga pirolizinden sıvı ürün kalitesini iyileştirmek için uygulanabilir ve umut verici bir teknolojidir. (Dai vd., 2020)

Başka bir çalışmada; asit ile yıkama sıvı ürün verimlerini %13 arttırmış ve alkali ve toprak alkali metallere önemli ölçüde uzaklaştırılmasıyla aynı zamandadaha yüksek HHV (%18) ve pH (3 den 3,3 e) ile sıvı ürün kalitesini iyileştirildiğini ortaya koymuşlardır (Raza vd., 2020).

Zhou vd. bu çalışmada hem asit infüzyonunun hem de yıkama ön işlemlerinin etkilerini sistematik olarak karşılaştırmak için farklı deney teknikleri ve teorik kinetik analizin bir kombinasyonu gerçekleştirildi. Py-GC/MS sistemi kullanılarak, ham ve asitle ön işlemlenmiş mısır tarla atıklarının pirolizinden ürün dağılımı elde edilmiştir. Asitle yıkanmış biyokütlerin piroliz ürünleri ile ham biyokütlerin pirolizinden elde edilen ürünler karşılaştırıldığında, katı ürün miktarında önemli bir indirgenme ve özellikle levoglukosan (selüloz bazında %55 verim) olmak üzere şekerlerde iyileşme elde edildi. Asit infüzyonlu mısır tarla atıkları için %3~5 asit infüzyon koşullarında devam eden reaksiyon şeker verimini ve nispeten yüksek bir seviyede tuttu. Ağırlıkça %5'in üzerindeki Asit infüzyonunun artışı, şekerin güçlü dehidrasyon reaksiyonu ve fenolik bileşiklerin keskin bir şekilde azalmasıyla sonuçlandı. Mısır sobasının DTG modeli ve temel kinetik parametreleri, asit ön işlemlenmiş önemli ölçüde değişti. Kinetik

analiz ile asit infüzyonlu mısır tarla atığında selüloz ve lignin arasında güçlü kondenzasyon reaksiyonu belirtildi. Ayrıca, sıcaklığa karşı lignin bileşeninden önemli fenolik monomerlerin değişimi TG/PI-TOF-MS sistemi ile ortaya kondu. Asit ön işlemleri mısır tarla atığına ait katı ürün üretiminin artmasıyla ilişkili aglomerizasyonun, vinil-fenol ve diğer basit fenollerin artan polimerizasyonu ile ilişkili olduğu belirtildi. (Zhou vd., 2021)

Pirinç sapı yıkama ön işlemleri su, seyreltik hidroklorik asit çözeltisi (HCl çözeltisi, pH = 2.9) ve sıvı faz biyo oil olmak üzere üç farklı çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ham ve ön işleme tabi tutulmuş numunelerin, 550 °C'de sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirildi. Sonuçlar, üç ön işlem arasında, sıvı faz biyo oil ile yıkamanın en yüksek alkali metal ve toprak alkali metal giderme verimine sahip olduğunu gösterdi. Piroliz ürünleri arasında, sıvı faz biyo oil ile yıkanmış numuneden elde edilen, sıvı ürün en yüksek kütle, enerji ve karbon verimlerine, en düşük %36,9 su içeriğine, en yüksek 17,2 MJ/kg ısı değerine ve en yüksek %31,2 bağlı susuz şeker içeriğine sahipti. Onun katı ürünü, %27,3 ile en düşük kül içeriğine ve 98,6 m²/g ile en yüksek spesifik yüzey alanına sahipti ve onun yoğunlaşmayan gazları, 119 MJ/m³ ile en yüksek üst ısı değere sahipti. Bu nedenle, sıvı faz biyo oil ile yıkama, biyokütlenin ve ondan elde edilen piroliz ürünlerinin kalitesinin iyileştirilmesinde etkili olduğu ortaya kondu. (Cen vd., 2019)

Chen ve arkadaşları hidroklorik asitle biyokütlenin yıkanması sonucunda biyokütleden % 97, oranında potasyum uzaklaştırılmasının sıvı ürünün bileşim dağılımını etkilediğini ve onun kalitesinin arttığını bulmuşlardır (Chen vd., 2019).

Stefanidis ve arkadaşları ise seyreltik asit ile yıkamanın kül içeriğini % 90 uzaklaştırdığını ve inorganik asit uzaklaştırma veriminin organik asitten daha iyi olduğunu bulmuşlardır. Başka bir çalışmada ise; işlem görmemiş sıvı ürünlere göre sıvı ürün deki alifatik hidrokarbon içeriğinin 1,5 kat arttığını asit ve oksijen içeriğinin sırasıyla %37 ve % 52 oranında azaldığını belirlemişlerdir (Stefanidis vd., 2015) .

Dongyu Chen vd., mısır samanı hidroklorik asit kullanılarak yıkamıştır. Biyokütlenin özellikleri, piroliz özellikleri ve bio-oil bileşenleri sistematik olarak incelenmiştir. Sonuç olarak asit ile yıkamanın mısır samanındaki çoğu metal, selüloz ve hemiselüloz içeriğini iyileştirdiği ve aktivasyon enerjisini azalttığını tespit etmişlerdir. FTIR (Fourier transform infrared) spektrumları orijinal ve işlem görmüş mısır samanını arasında pik geçirgenliklerinde önemli farklar göstermiştir. GC-MS (Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi) analizi sonucunda, furanlar, ketonlar, asitler, fenoller ve aldehytler olmak üzere bio-oildeki başlıca oksijenli

bileşenleri belirlemişler ve aldehitlerin hidroklorik asit ön işleme ile verimli bir şekilde yok edilirken, alkol ve şeker içeriği önemli ölçüde arttığını bulmuşlardır. Furan içeriğinde, özellikle benzofuranda önemli bir azalma gözlenmiş, 2,3- dihidro-, %7.23'ten %0'a azalmış, D-allose ve D-Erythro-Pentose, 2-deoxy- ön işleme tabi tutulmuş mısırdan bulunmuştur. Bu da hidroklorik asitle yıkama ile daha fazla katma değerli kimyasal elde edilebileceğini kanıtlamıştır (Chen vd. 2021).

Biyokütlenin pirolizi, katma değeri yüksek katı, sıvı ve gazlı ürünler üretmek için etkili bir yaklaşımdır. Odun sirkesi (WV), biyokütle pirolizinin ana sıvı ürünlerinden biri olarak elde edilir ve tarımda sürdürülebilir kimyasallar için kullanılır. Bu çalışmada, kimyasal reaktiflerin asit-baz özelliklerinin biyokütle piroliz davranışı ve WV özellikleri piroliz mekanizması üzerine etkisi araştırıldı. Sonuçlar, kimyasal reaktiflerin asit-baz özelliklerinin piroliz üzerinde önemli etkileri olduğunu gösterdi. Alkali bileşiklerin, asitlerle kıyasla biyokütlenin kimyasal yapısındaki değişiklikler üzerindeki etkileri daha fazlaydı, asitler ise metalik türleri alkaliden daha verimli bir şekilde uzaklaştırdı. Tüm kimyasal ön işlemler, selüloz kristallikliğini arttırdı ve alkali bileşikler, kristaliniteyi arttırmak için asidik bileşiklerden daha uygundur (Lu vd., 2020).

Biyokütle enerji üretimi için kullanılacaksa düşük mineral içeriğine sahip olması gerekmektedir. Ca, Cl ve K gibi elementler termokimyasal dönüşüm sistemlerinde korozyon, cüruf ve kirlenmeye sebep olmaktadır. Bu amaçla bu tür istenmeyen elementlerin uzaklaştırılması için Ravendraan ve arkadaşlarının yaptıkları mineral uzaklaştırma işlemi enginar bitkisine uygulanmıştır. 60°C'de %10'luk HCl'de karıştırılmalı su banyosunda 48 saat bekletilen enginar numunesi bu asit yıkamasının hemen sonrasında 90°C'de %0,5 NaOH çözeltisinde bir saat bekletilmiştir. Daha sonra saf suyla yıkanmış, filtreden geçirilmiş, oda sıcaklığında kurutulmuş ve depolanmıştır (Raveendran vd., 1995).

7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel yöntemler kısmında, tez çalışması sırasında yapılan uygulamalar anlatılacaktır. Hammaddelerin ön analizleri, hidrotermal ön işlem, piroliz işlemi, elde edilen ürünlerin karakterizasyonları hakkında bilgiler verilecektir.

7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Deneylerde biyokütle kaynağı olarak kullanılan yonca atıkları Bilecik ilinden bir tarladan temin edilmiştir. Laboratuvarda havada kurtulmuş yonca atıkları Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik laboratuvarında Retsh-Vibra Elek Seti öğütücü ile öğütülmüş ve altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Eleme sonrasında, ortalama partikül boyutu hesaplanmıştır.

Hammadde yığın yoğunluğu ASTM E 873-82, hammadde ve hidroçarların kül miktarı ASTMD 1102-84, nem miktarı ASTMD 2016-74, uçucu madde miktarı ASTME 897-82, seliloz miktarı TS 324 , lignin miktarı ASTM D1106-96, ekstraktif madde ASTM E 1107-96 standartlarına göre yapıldı.

Hammaddelerin ısıl bozunmasını incelemek üzere Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Setaram cihazında termogravimetrik analiz (TGA) deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik laboratuvarında bulunan Bruker Tensor 27 marka ve model FTIR cihazı ile alınmıştır.

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında Leco CHN628 cihazında gerçekleştirilmiştir.

Hammaddenin ¹HNMR ve katı hal ¹³CNMR spektrumları Osmangazi Üniversitesi merkezi laboratuvarında bulunan JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) marka NMR cihazı ile alınarak kimyasal bileşimi incelenmiştir.

Hammadde ve ön işlem görmüş biyokütlenin yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi merkezi laboratuvarında bulunan Zeiss Supra 40 VP mikroskopları ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve kaplama cihazında paladyum ile kaplanmıştır.

Tüm hammaddelerin içerdiği minerallerin belirlenmesi amacıyla hammadde ve hidroçarların XRD analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi araştırma laboratuvarında bulunan Panalytical empyrean XRD cihazı ile yapılmıştır. Hammadde ve hidroçarların XRF analizleri Panalytical axios cihazı ile gerçekleştirildi.

7.2. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu

Sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, GC-MS kromatogramları, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve elementel analizleri yapılmıştır. Kullanılan cihazlar Tablo 7. 1’de verilmiştir.

Tablo 7.1. Pirolizin sıvı ürünlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazları

Analiz	Cihaz
GC-MS	Shimadzu qp 2010-ultra model
FT-IR	Bruker Tensor 27
Elementel analiz	Leco chns 628
¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR	Bruker Ascend 400

7.3. Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu

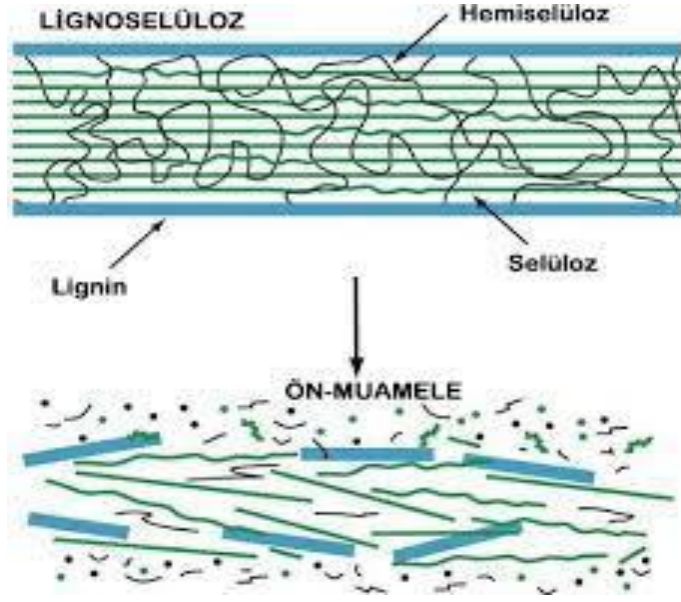
Sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu kapsamında FT-IR spektrumları, BET, SEM, XRD, XRF, elementel, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri yapılmıştır. Kullanılan cihazlar Tablo 7. 2 de verilmiştir.

Tablo 7.2. Pirolizin katı ürünlerine uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar

Analiz	Cihaz
FT-IR	Bruker Tensor 27
Elementel analiz	Leco CHN628
SEM	Zeiss Supra 40 VP Mikroskobu
XRF	Panalytical axios
XRD	Panalytical empyrean
BET	Micromeritics TriStar II 3020
¹³ C-NMR, ¹ H-NMR	Jeol ecz500r (11.75 Tesla)

7.4. Hammaddeye Ön İşlem Uygulanması

Hammaddeye % 0,5, % 1 ve % 2 oranlarında H₃PO₄ eklenmesi ile iki farklı ön işlem uygulanmıştır. İki ön işlemde de sıvı: katı oranı 15:1 olarak seçilmiştir. İlk işlemde biyokütle ve gerekli miktarda asit, bir beher içine konulduktan sonra su banyosuna yerleştirilmiş ve 30°C sıcaklıkta 190 rpm'de 3 saat boyunca çalkalanmıştır. İkinci işlemde biyokütle ve gerekli miktarda asit teflon reaktöre konduktan sonra etüve yerleştirilmiştir. Sıcaklık 180 °C e ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta 20 dakika tutuldu sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmaya bırakıldı. Ön işlem sonunda katı-sıvı ürün karışımlarını ayırmak için bir ayırma hunisine süzgeç kağıdı yerleştirilerek, Ph nötr olana kadar deiyonize su ile yıkanmıştır. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan ve asitliğinden arınarak nötrleşen katı örnekler, 105 °C' de 12 saat kurutulmuştur. Asitle ön işlemin şematik gösterim Şekil 7.1 ve Şekil 7.2' de de gösterilmiştir.



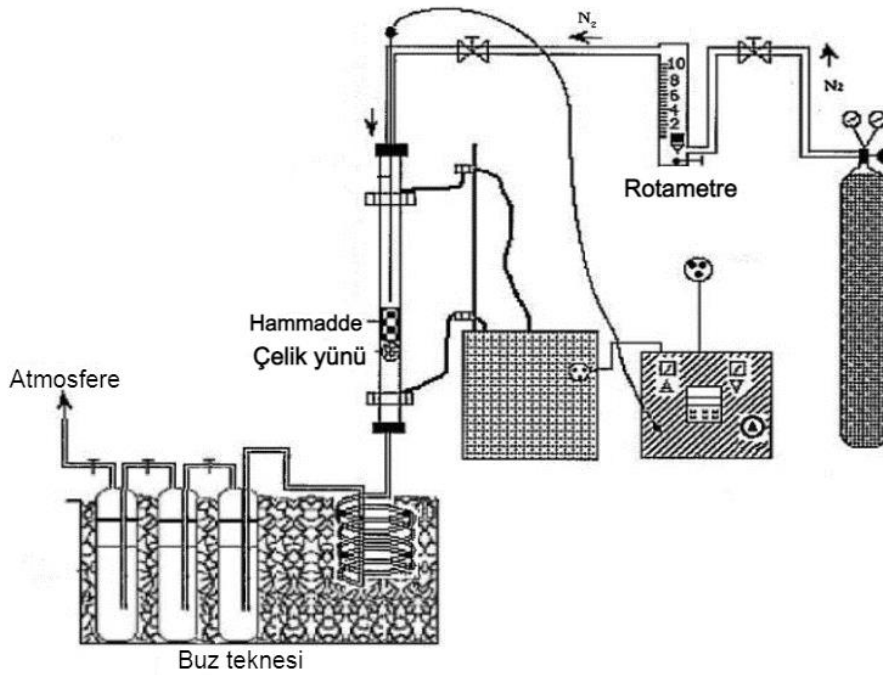
Şekil 7.1. Ön işlemin biyokütleyle etkisi



Şekil 7. 2. Asitle ön işlem akış diyagramı

7.5. Hammaddenin ve Ön İşlem Uygulanan Örneklerin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolyzi.

Hammadde ve hidroçarların pirolizi 100 cm³/dk azot akış hızı, 100°C/dk ısıtma hızında ve 400°C, 500°C, 550°C, 600°C piroliz sıcaklığında sabit yataklı borusal reaktörde yapılmıştır. Ortalama 0.756 mm parçacık boyutunda biyokütle (5g) reaktör içine yerleştirilmiştir. Deney zamanı reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine bulunan ısıl-çift ile kontrol edilmiştir. Sıvı fazı toplamak için, buz kullanılmış ve yaklaşık 0°C'de tutulan soğuk sıvı toplama kaplarında toplanmıştır. Her iki uygulama için piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, Na₂SO₄'dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan (veya izotermal koşulda çalışıldığında alt kapaktan alınan) katı ürün, doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır. Pirolyz deney düzeneği Şekil 7.3-4'de verilmiştir.



Şekil 7. 3. Pirolyz deney düzeneği şematik gösterimi



Şekil 7. 4. Piroliz deney düzeneği

7.6. Py-GC/MS Deneylerinin Gerçekleştirilmesi

Piroliz deneyleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Py-GC/MS (Shimadzu, PY2020i, QP2010) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Py-GC/MS sistemine ait şematik gösterim Şekil 7.5-6'da verilmiştir.

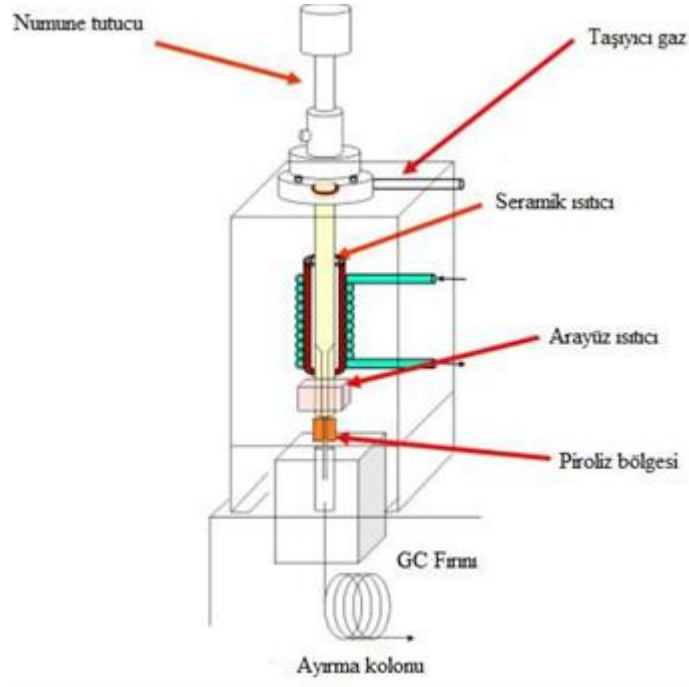
Piroliz gaz kromatografisi kütle spektrometrisi (Py/GC/MS), doğal ortamdaki hemen hemen tüm materyallerde bulunan uçucu makromoleküler komplekslerin yeniden üretilebilir ürünlere dönüştürülerek ürünlerin karakterizasyonunu sağlayan enstrümantal bir yöntemdir. Analiz edilen numunenin türü ve GC/MS sistemine uygulanma yöntemi bakımından GC/MS'den farklıdır. Yüksek derecede rafine edilmiş bir organik çözeltilinin doğrudan enjeksiyonu yerine, orijinal doğal materyalden (örn. toprak, tortu, bitki örtüsü, saç vb.) birkaç mg doğrudan analiz edilir. Ekstrakte edilen numuneler bir piroliz ünitesindeki bir kuvars odasına yerleştirilir ve oksijensiz bir ortamda birkaç saniye boyunca önceden ayarlanmış bir sıcaklıkta ısıtılır (örneğin, 10 s için 610 °C). Bu, bileşimi belirli lignin, selüloz, kitin vb. makromoleküler bileşik yapıları içindeki kimyasal bağların ısı aracılığı ile parçalanmasıyla düşük moleküler ağırlıklı kimyasalların üretimiyle sonuçlanır. Bu bileşikler karışımı daha sonra GC'nin analitik kolonuna süpürülür ve GC/MS normal şekilde ilerler. (del Río vd., 2007)

Piroliz deneyleri; farklı sıcaklıklarda, hammadde ve ön işlem görmüş numunelerin 10 dk boyunca bozundurulması ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 5 mg numune platin kroze

içerisine konulduktan sonra numune tutucuya yerleştirilmiştir. Piroliz bölgesindeki sıcaklık belirli sıcaklıklara geldiğinde numune piroliz bölgesine gönderilmiştir. Piroliz işlemi başlatıldıktan sonra yazılım üzerinden GC/MS analizine başlanması için komut verilmiştir. GC sistemi, kolon uzunluğu, kolon çapı ve 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm film kalınlığı, sabit faz %5 difenil %95 dimetilpolisiloksan olan bir ultra-eriyik kılcal kolon (Frontier, Japonya) kullanmıştır. GC sisteminde, kolon uzunluğu, kolon çapı ve film kalınlığı 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, sabit fazı %5 difenil %95 dimetilpolisiloksan olan “ultra alloy” kapiler kolon (Frontier, Japonya) kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 40°C'ye ve enjeksiyon sıcaklığı, piroliz sisteminin ara sıcaklığı ile aynı olan 320°C'ye ayarlandı. Hareketli faz olan helyumun %99,99 saflıktaki akış hızı 1 ml/dk'dır.



Şekil 7. 5. Py-GC/MS sistemi



Şekil 7.6. Py-GC/MS sisteminin şematik olarak gösterilmesi

8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak yonca atığı seçilmiş, biyokütleyle farklı ön işlemler uygulanmıştır. Ön işlemler ve ön işlemsiz örneklerin sabit yataklı borusal reaktörde piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün verimleri hesaplanmış, sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

8.1. Hammadde ve Hidroçarların özellikleri

Piroliz işlemi uygulanacak hammadde havada kurutulmuş, daha küçük parçacık boyutu için değirmende öğütülmüş ve altı farklı parçacık boyutu (D_p 1,8 mm; $1,8 > D_p > 1,6$ mm; $1,6 > D_p > 0,85$ mm; $0,85 > D_p > 0,6$ mm; $0,6 > D_p > 0,425$ mm; $0,425 > D_p > 0,250$ mm; $D_p < 0,250$ mm) elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama partüklül boyutu 0,756 mm olarak hesaplanmıştır. Biyokütleyle eklenen farklı asit oranları ile ön işlemler uygulanmış ve Tablo 8. 1.'de verilen kodlamalar oluşturulmuştur.

Tablo 8.1. Yonca atıklarında ön işlem sonucu elde edilen ürünler

Numune kodları	Asit oranı %	Yöntem
HC1	0,5	Su banyosu
HC2	1	Su banyosu
HC3	2	Su banyosu
HC4	0,5	Teflon reaktör
HC5	1	Teflon reaktör
HC6	2	Teflon reaktör

Ön işlem verim sonuçlarına bakıldığında; yonca atıklarına ilave edilen asit miktarı arttıkça katı ürün dönüşümünün düştüğü görülmüştür (Tablo 8. 2). Bu durum asitle yapılan ön işlem sırasında hammaddelerin yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır. Özellikle kullanılan fosforik asit ile hemiselüloz ile selüloz arasındaki bağları kırılmaktadır. Seyreltik asit hidrolizinde yüksek reaksiyon hızı ve daha verimli selüloz hidrolizi elde edilmektedir (Brodeur vd., 2011).

Tablo 8.2. Yonca atığının ön işlem sonuçları (alındığı gibi)

Hidroçar	Dönüşüm %
HC1	83
HC2	80
HC3	79
HC4	74
HC5	71
HC6	70

Hammadde ve hidroçarlara ön analiz işlemleri uygulanmış ve Tablo 8. 3’de verilmiştir. Yüksek kül içeriği, sıvı ürün verimini düşürür ve katı ürün veriminin artırır. Yonca atıklarına uygulanan asit ön işlemleri ile biyokütlenin kül içeriğinde %14,19 den %1,60’ ye yüksek orandabir azalma gözlenmiştir. Yüksek sabit karbon miktarına sahip biyokütle kaynakları aktif karbon üretiminde fazla tercih edilmektedir. Biyokütlenin sıvı yakıt üretimi için piroliz işleminde kullanılabilmesi için uçucu madde miktarının %65’den fazla nem miktarının ise %10’dan düşük olması gerekmektedir (Bockhorn vd., 1999). Yüksek uçucu madde miktarı piroliz sıvı verimini olumlu yönde etkileyen önemli parametrelerdendir. Tablo 8.3.’ de asit miktarı arttıkça uçucu madde miktarının arttığı ve genellikle %65 in üzerinde olduğu görülmektedir. Asitler tipik olarak lignoselülozik biyokütlenin hemiselüloz ve lignin bileşenleri ile reaksiyona girer(Bockhorn vd., 1999). Fosforik asit lignoselülozik bileşenlerden hemiselülozu büyük oranda azaltmış, selülozuda arttırmıştır.

Tablo 8.3. Yonca atığı ve hidroçarların ön analiz sonuçları

Analiz*	Hammadde	HC1	HC2	HC3	HC4	HC5	HC6
Nem	8.37	6,67	6,16	6,4	6,97	6,45	6,44
Kül	14.19	1,67	1,60	1,74	2,87	3,25	3,47
Uçucu Madde	62.29	65,13	65,28	65,34	66,16	66,25	66,43
Sabit karbon**	15.15	26,53	26,96	26,52	24	24,05	23,66
Hemiselüloz	22,09	19,21	14,79	7,54	18,33	14,05	7,12
Lignin	25,09	22,83	17,80	12,81	21,01	16,97	12,11
Selüloz	27,96	36,34	42,52	45,50	36,98	43,15	46,08
Ekstraktif	11,99	19,95	23,29	32,41	20,81	22,58	31,22

*Kuru külsüz baz.

**Sabit karbon=100-(Nem+ Kül+ Uçucu madde) eşitliğinden hesaplanmıştır.

Hammadde ve hidroçarların kuru külsüz temelde hesaplanan elementel analiz sonuçları üst ısıl değerleri Tablo 8.4'de verilmiştir. Tablo 8.4 incelendiğinde uygulanan asit işlemleri hammaddeye göre hidroçarlarda karbon, hidrojen miktarlarında ve ısıl değerde hafif artış, oksijen içeriğinde azalma ile sonuçlanmıştır.

Tablo 8.4. Yonca atığı ve hidroçarların elementel analiz sonuçları

%	Hammadde	HC1	HC2	HC3	HC4	HC5	HC6
C	42,32	42,36	46,48	46,20	46,65	46,90	45,50
H	5,27	5,45	5,93	5,92	5,91	6,02	5,67
N	1,72	1,96	1,92	2,16	1,92	1,70	1,72
O*	50,53	50,09	45,53	45,71	45,37	45,23	46,97
S	0,17	0,14	0,142	-	0,14	0,140	0,12
Üst ısıl değer** (Mj/kg)	12,80	13,16	16,07	15,93	16,13	16,39	15,10

Farktan*

** $338,2 \times C + 1442,8 \times [H - \frac{O}{8}] + 94,2 \times S$ (Probstein ve Hicks, 1982).

Hammadde ve hidroçarların XRF analizi yapılmıştır. Biyokütle ve hidroçarların inorganik bileşenleri Tablo 8. 5.'de verilmiştir. Yonca atıklarının içerdiği en yüksek inorganik element olan kalsiyum miktarı, tüm hidroçar örneklerinde oldukça düşmüş, HC6 örneğinde kütlece %1,188 değeri ile en düşük miktar elde edilmiştir. %1,466 fosfor içeren yonca atıklarına asit ile ön işlem uygulanmasıyla elde edilen örneklerde fosfor miktarının yaklaşık olarak kütlece %10 değerlerine kadar yükseldiği görülmüştür. Yapısında kütlece %6,784 potasyum bulunan yonca atıklarına asitle ön işlem uygulandıktan sonra, potasyum içeriği örneklerde kütlece %0.08 olarak tespit edilmiştir. XRF sonuçları incelendiğinde asitle ön işlem sonucu biyokütle içerisindeki istenmeyen inorganik elementlerin, uzaklaştığı görülmektedir. Yapıdan inorganik bileşiklerin ayrılması ön işlem uygulanmış örneklerin, hammaddeye göre çok daha düşük kül miktarı ile de uyum içerisinde dir.

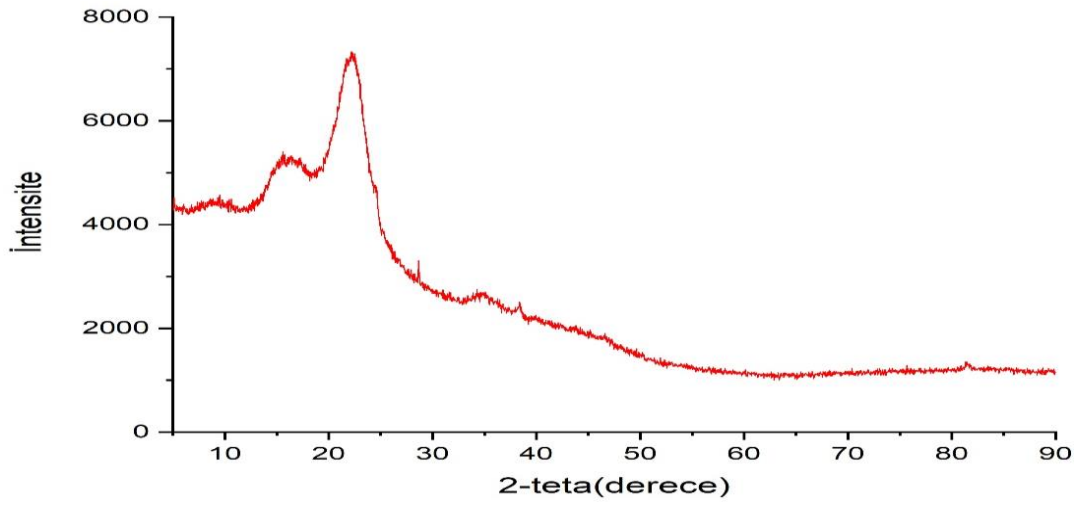
Tablo 8.5. Hammadde ve hidroçarların XRF sonuçları

Bileşen	Hammadde	HC1	HC2	HC3	HC4	HC5	HC6
Mg	0,036	0,009	-	-	-	-	-
Al	0,023	0,030	0,007	0,014	0,014	0,008	0,005
Si	0,259	0,467	0,436	0,413	0,417	0,333	0,259
P	1,466	7,48	9,85	10,41	7,65	9,10	9,20
S	0,502	0,497	0,378	0,356	0,474	0,305	0,232
Cl	0,622	0,043	0,051	0,036	0,048	0,036	0,020
K	6,784	0,047	0,045	0,027	0,071	0,019	0,017
Ca	8,10	2,029	1,435	1,308	1,908	1,472	1,188
Mn	0,037	-	-	-	-	-	-
Fe	0,336	0,330	0,148	0,177	0,220	0,091	0,082
Rb	0,009	-	-	-	-	-	-
Zn	0,030	0,029	0,047	0,016	0,035	0,032	0,005
Sr	0,049	0,019	0,009	0,006	0,007	0,006	0,004

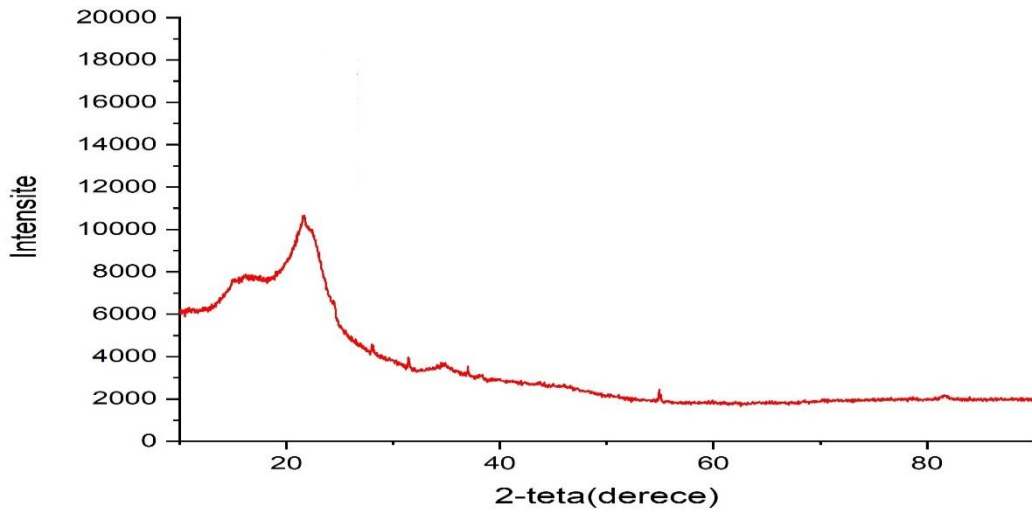
8.1.2. Hammaddenin ve Hidroçarların XRD analizi

Biyokütlenin yapısındaki inorganik kısım Na, K gibi alkali metaller, Mg, Ca gibi toprak alkali metaller ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer bileşenlerle ağır metallerden (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) oluşur. Hammadde ve asitle ön işlem görmüş numunelerin inorganik bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla X-ışını difraktometrisi (XRD) analizi yapılmış ve spektrumları Şekil 8.1-

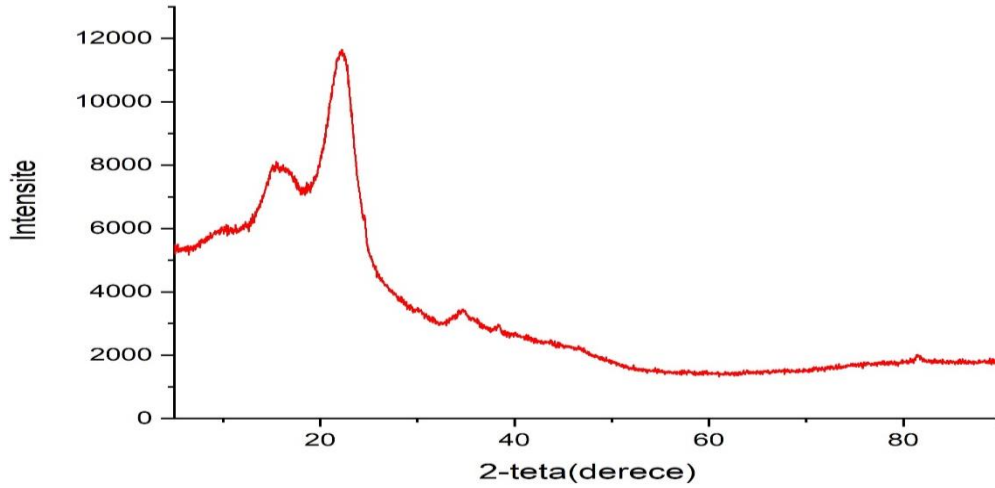
3'te verilmiştir. Biyokütle içeriğinin inorganik kısmının yanması sonucu kalan parça kül olarak adlandırılır. Biyokütlenin yapısında alkaliler bazen kül kalıntılarının oluşumuna, birikmesine, korozyona neden olur. Aynı zamanda biyokütlenin yapısında bulunan ağır metallerin bazı çevresel sorunlara neden olduğu bilinmektedir (Bridgwater A.V., 2013). Biyokütlelerin yetiştirme koşullarına göre XRD sonuçlarında bazı farklılıklar görülmüş çalışmada toprakta bulunan farklı elementleri içerdiği gözlemlenmiştir. Spektrumlar incelendiğinde kalsiyum ve potasyum elementleri, kalsiyum çinko silisit (CaSi_2Zn_2), dimagnezyum silisit (Mg_2Si), silisumoksit (SiO_2), demir elementi, nikel silisit (NiSi_2) bileşiklerini içerdiği görülmektedir.



Şekil 8. 1. Hammaddenin XRD spektrumu



Şekil 8. 2. Ön işlem görmüş hammaddenin XRD spektrumu (HC3)



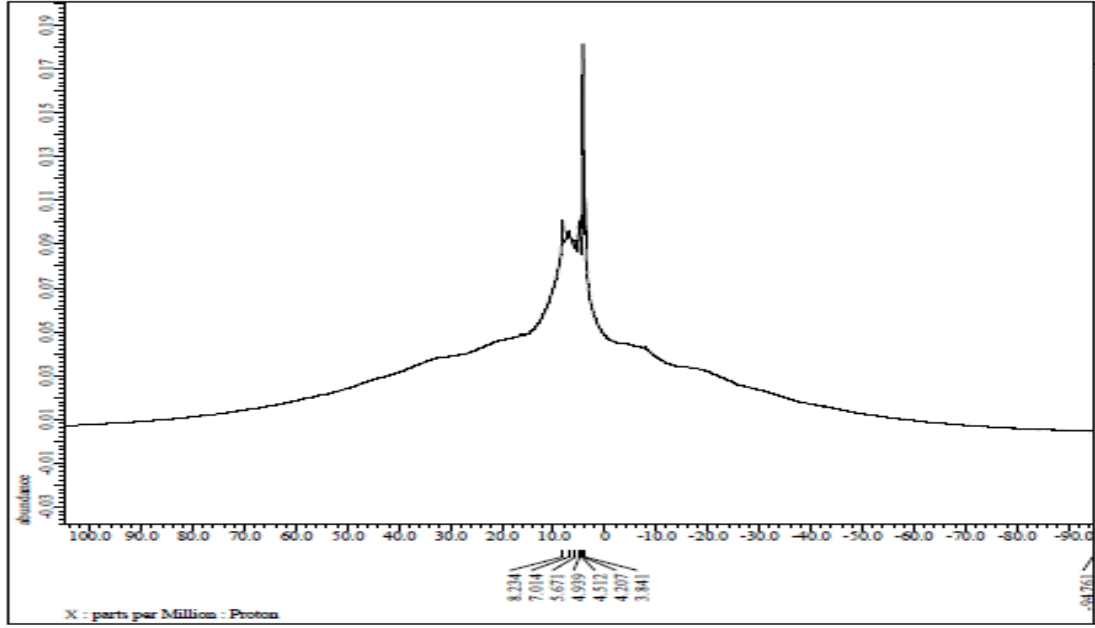
Şekil 8. 3. Ön işlem görmüş hammaddenin XRD spektrumu (HC6)

8.1.3. Hammaddenin ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumu

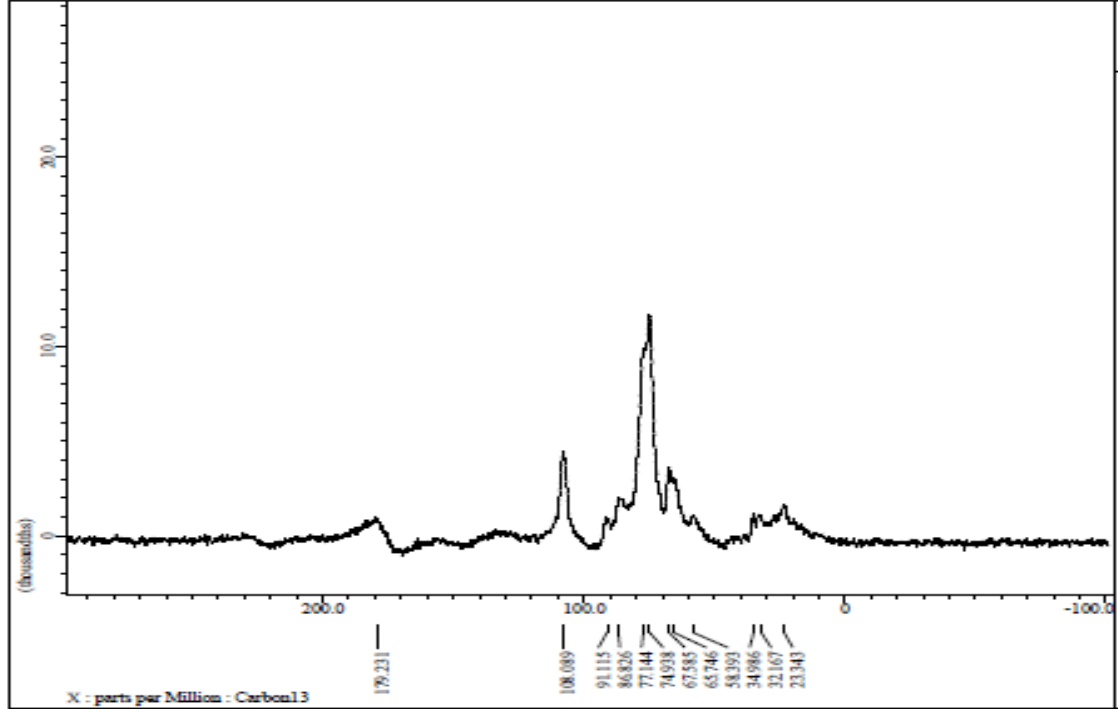
Hammaddenin yapısının aydınlatılması amacıyla ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları. (Şekil 8.4 ve Şekil 8.5) alınmıştır. Şekil 8.4 deki ^1H -NMR spektrumunda görülen farklı hidrojen türlerinin, kimyasal kayma değerleri ve spesifik proton tipleri baz alınarak 3-3.9 ppm alkoller, 4-4.2 ppm esterler, 4.2-6 ppm alkenler, 6-7.2 ppm fenolikler ve 7.2-8.5 ppm civarında aromatik bileşikler gözükmemektedir (Salami vd., 2020)

Hammaddenin karbon iskeletinin belirlenmesi amacıyla ^{13}C -NMR spektrumu alınmıştır. Biyokütle genel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Şekil 8.5.' de görülen ^{13}C -NMR spektrumu biyokütlenin bu lignoselülozik yapısını destekler niteliktedir. Hammadde de selülozun yapısında bulunan altı farklı karbonun verdiği pikler belirgin bir şekilde görülmektedir. 108 ppm civarında C-1, 74-77 ppm'de C-2, 3, 5, 86 ppm'de C-4, 63-67 ppm arasında C-6, karbonlarının varlığını gösteren pikler yer almaktadır. 23.3 ppm arasındaki bölge asetil gruplarından metil karbon ile ilgilidir. Lignin, biyoküttele oldukça aromatik bir bileşendir ve bu nedenle 110 ile 167 ppm arasındaki rezonans çizgileri, aromatik karbonlara atfedilir. Spektrumdaki ana rezonans çizgisi, selüloz yapısından kaynaklanan tipik bir tepe noktası olan 74.9 ppm civarında bulunuyor. Ayrıca 108, 91, 86.8, 77.1, 67.5, 65.7 ve 58.3 ppm rezonans hatları selülozun siklik yapısındaki C atomlarından kaynaklanmaktadır. Biyokütlenin bileşeni olan hemiselüloz, sırasıyla metil karbon ve karbonil karbona karşılık gelen 23.3–34.9

ve 179.2 ppm'de gözlemlenebilen piklerle tanımlanır (Atalla ve Vanderhart 1999 ; Freitas vd., 2001).



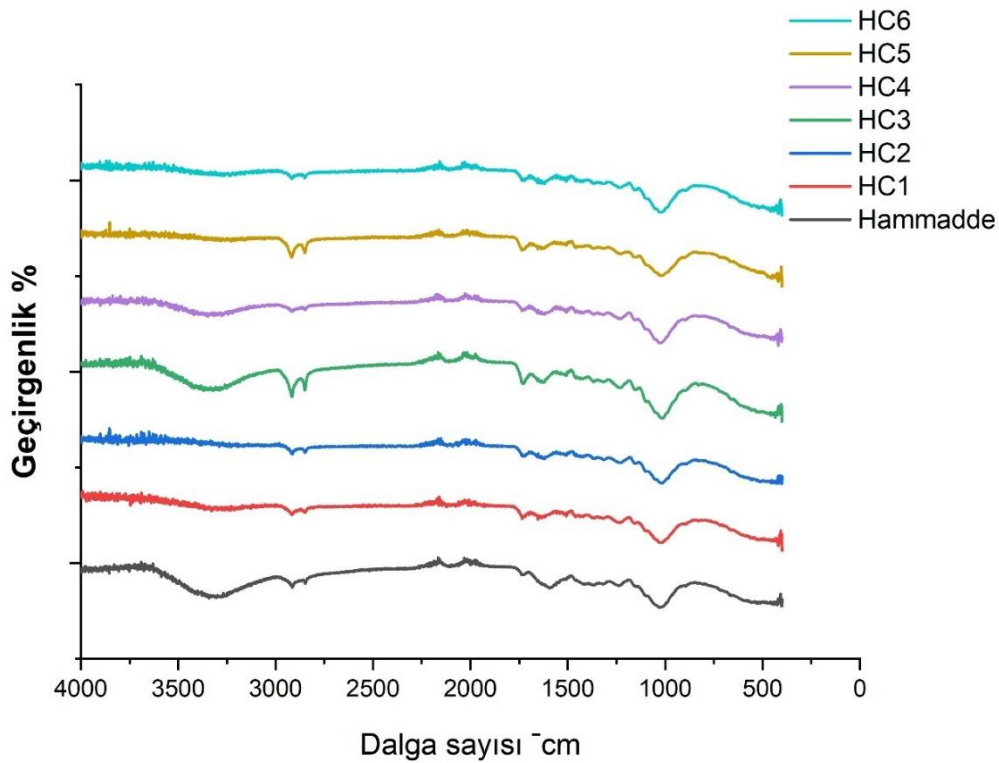
Şekil 8. 4. Hammaddenin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 8. 5. Hammaddenin ¹³C-NMR spektrumu

8.1.4. Hammaddenin ve Hidroçarların FT-IR spektrumları

Yonca atığı ve ön işlem görmüş hammaddelerin ait FT-IR spektrumları Şekil 8.6'da verilmiştir. Spektrumda; hidroksil grubu (çoğunlukla hammadde içindeki nem içeriğinin sonucudur). 3000-3500 cm^{-1} civarında geniş bandlar (maksimum 3132 cm^{-1}) gözlenmiştir. Asimetrik ve simetrik C-H bantları 2938 ve 2819 cm^{-1} 'de iki güçlü bantla gözlenir ve bantlar sırasıyla alifatik ve olefinik yapı için alkil gruplarının varlığını gösterir. Karbonil grupları (C=O) 2168-1997 cm^{-1} bölgesinde bulunuyor.1735 ile 1550 cm^{-1} arasında titreşim bandları aromatik yapıdaki C=C titreşimlerine atfedilir ve lignin aromatik iskeletinin varyansını gösterir. 1179-1015 cm^{-1} bölgesindeki en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarının C-O gerilim titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Ek olarak, aromatik CH düzlem dışı bükülme titreşimlerine atanan karakteristik bantlar 889 ile 713 cm^{-1} arasında gözlemlenir (Hoang A. T. vd., 2021).



Şekil8.6. Yonca atığı ve ön işlem görmüş hammaddelerin FT-IR spektrumları

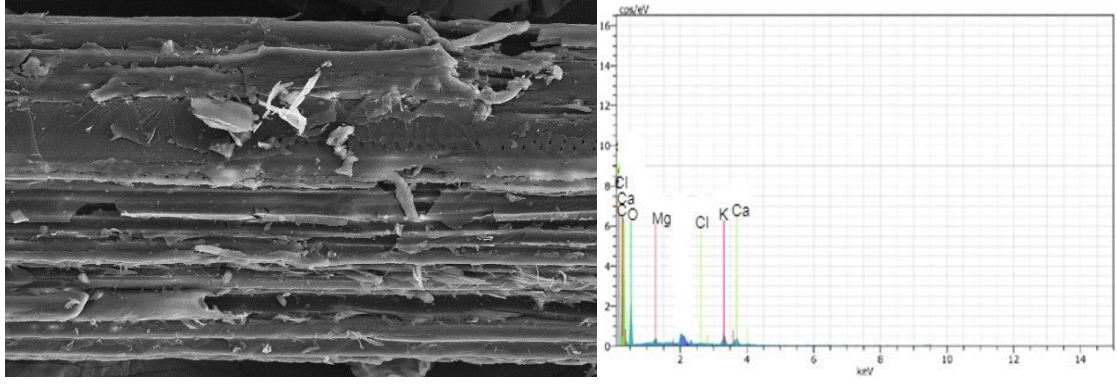
Tablo 8.6. Yonca atığı ve ön işlem görmüş hammaddelerin FT-IR sonuçları

Dalga sayısı (1/cm)	Fonksiyonel grup	Atomik yapı ve gruplar	Hammadde	HC 1	HC 2	HC 3	HC 4	HC 5	HC 6
3600-3300	O-H gerilim bandı	Hidroksil, asit, fenol	+	+	+	-	+	-	-
2950-2800	C-H gerilim bandı	Alifatik, olefinik ve aromatik yapılar	+	+	+	+	+	+	+
2168-1997	C=O gerilim bandı	Karbonil grupları	+	+	+	+	+	+	+
1735 ile 1550	C=C gerilim bandı	Aromatik yapılar	+	+	+	+	+	+	+
1300-1000	C-O gerilim bandı	Doyurulmamış eterler	+	+	+	+	+	+	+
900-700	Düzlem dışı C-H bükülme bandı	Aromatik yapılar	+	+	+	+	+	+	+

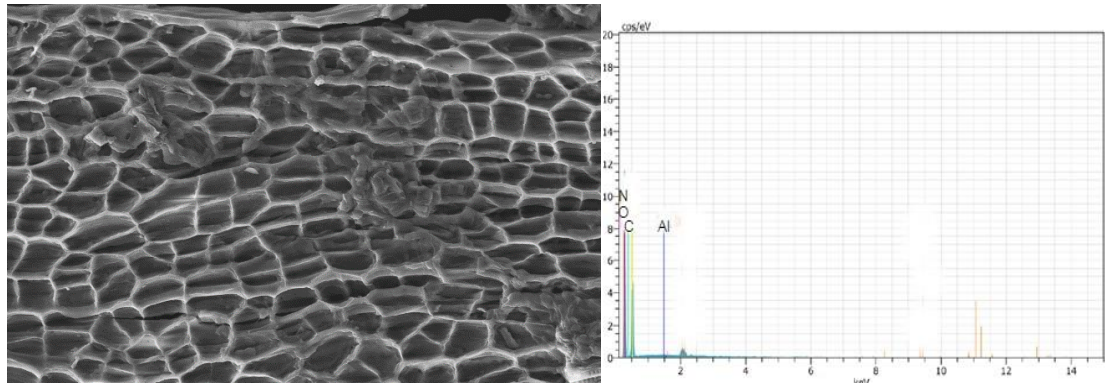
8.1.5. Hammadde ve hidroçarların SEM görüntüsü ve EDX analiz sonuçları

Hammadde ve ön işlem görmüş hammaddelerin SEM görüntüleri ve EDX sonuçları Şekil 8.7’de verilmektedir. Hammaddenin genel olarak çok gözenekli olmayan bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Asitle gerçekleştirilen ön işlem hammaddenin yüzey morfolojisinde değişikliğe neden olmuş, gözenekli, yüzeyi süngerimsi açıklı bir morfolojiye sahip farklı büyüklükte yapılar meydana getirmiştir.

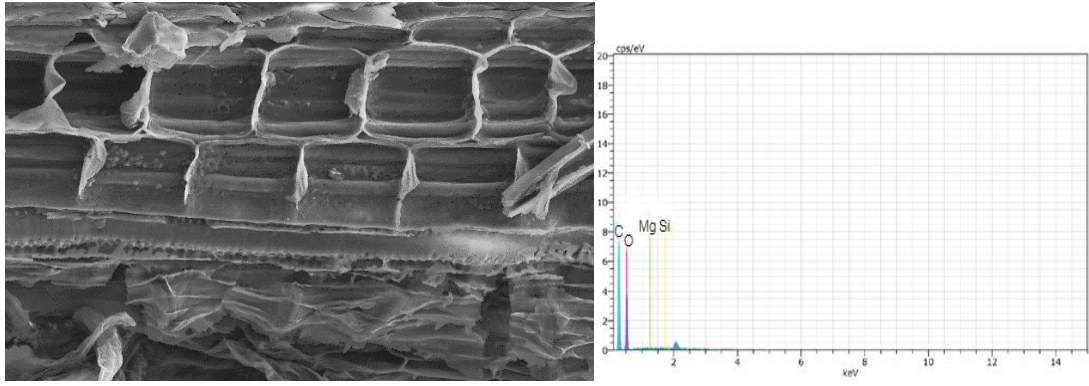
EDX sonuçlarına bakıldığında ön işlem görmüş yonca atığı normal işlemsiz hammadde ile aynı elementleri içerdiğini söylenebilir. Biyokütlerde bulunan bu inorganik elementler, katı ürünlerde kül içeriğine neden olur. Hammaddeler için dikkat çekici inorganik elementler şu şekilde sıralanabilir: kalsiyum, magnezyum, potasyum, klor ve silisyum.



(a)



(b)



(c)

Şekil 8.7. Hammadde (a), HC3 (b), HC6 (c) SEM ve EDX analiz sonuçları

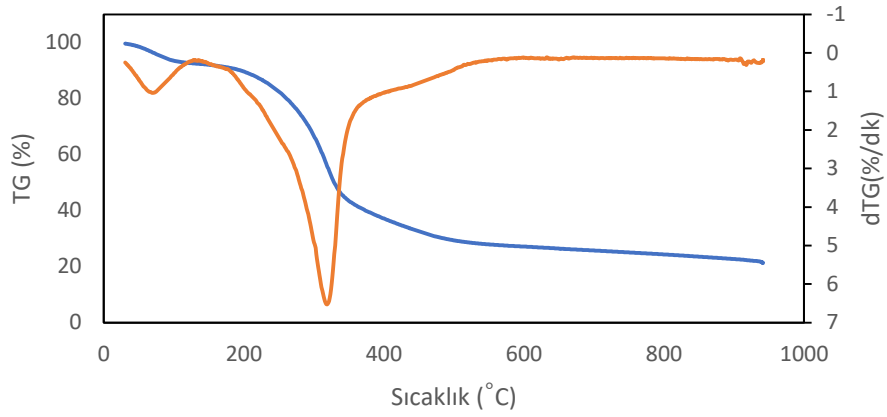
8.1.6. Hammadde ve hidroçarların TGA analizi

Bu çalışmada hammadde ve ön işlem uygulanan örneklerin hem azot hem de hava ortamında termal bozunma davranışı incelenmiş ve deneyler oda sıcaklığından 900 °C' ye

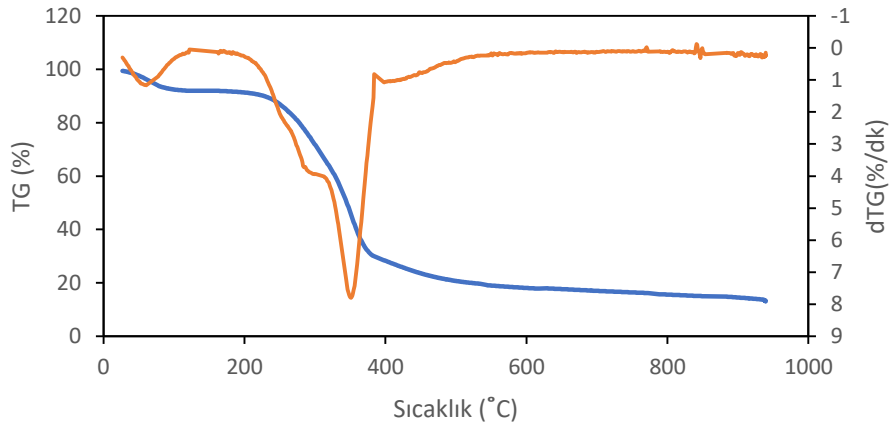
kadar, 10 °C/dk ısıtma hızında ve 300 mL/dk akış hızındaki azot ve hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

TGA eğrilerine bakıldığında 210 °C civarlarında bozunmaya başlamış ve yaklaşık 530 °C'ye kadar uçucuların açığa çıkması (ana devolatilizasyon) tamamlanmıştır. (Şekil 8.8-21). 30-120 °C arasında gözlenen % 3,57-3.76'lık kütle kayıpları, yapıya absorbe olan sudan kaynaklanıp, örneklerin nem içeriğini göstermektedir. Hammadde ve ön işlem görmüş numunelerin azot ortamında %78.07-82.57'si bozunmuş ve yaklaşık %21,93-17.43'lük (kül+char) kısmı ısıl bozunmaya uğramadan kalmıştır. Hava ortamında TGA eğrilerine bakıldığında hammaddenin ısıl bozunması 410°C'de başlamış ve yaklaşık 510 °C'de son bulmuştur. Asitle ön işlem görmüş numunelerin hava ortamında TGA eğrileri incelendiğinde ısıl bozunma 208-230 °C civarında başlamış ve 600-615°C civarında son bulmuştur. Hammadde ve ön işlem görmüş numunelerin hava ortamında %95.91-99.76'sı bozunmuş ve yaklaşık %4.09-0.24'lük kısmı bozunmaya uğramadan kalmıştır.

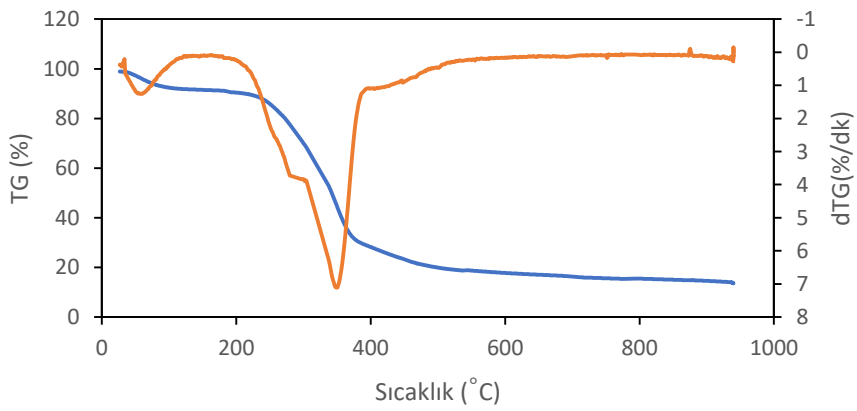
Sonuçlar incelendiğinde yonca atığı ve hidroçarların azot ortamında ısıl bozunması 200-220 °C arasında başlamış ve 320°C'de maksimuma ve 490 °C civarlarında sona ermiştir. Bu sıcaklık aralığında görülen pik önce hemiselülozun sonra selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Hemiselüloz ve selülozun bozunması yaklaşık 210 °C'de başlamakta ve 335 °C'de son bulmaktadır. Maksimum pik yüksekliği selülozun hızlı ayrışmasını neden olduğu düşünülür. Hemiselülozun ayrışma sıcaklığı, selülozdan daha düşüktür, çünkü hemiselüloz, düşük polimerizasyon derecesine sahip çeşitli heksozlardan ve pentozlardan oluşan heterojen bir polisakkarittir ve bu nedenle molekül içi bağ kuvveti selülozdan daha düşüktür. Selüloz, sadece D-glukopiranozdan oluşan homojen bir polisakkarittir ve homojen bir kristal yapıya sahiptir. Kompleks yapıya sahip bir polimer olduğu için ligninin ayrışması 200-600°C'yi kapsayan geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Selüloz ve hemiselüloz uçucu bileşikleri, lignin ise çarın oluşumunu arttırdığı bilinmektedir (Saynik, P. B. ve Moholkar V. S., 2021; Choi, S. J. vd., 2013). TG-dTG eğrileri incelendiğinde uçucu madde içeriği yüksek olması nedeniyle ön işlem görmüş numunelerde ağırlık kaybı artış göstermiştir. Bu sonuçlar, Tablo 8.3' de verilen uçucu madde içerikleri ile uyumludur. Hidrotermal ön işlemin bozunma sıcaklığını arttırdığı Tablo 8.7-8' da görülmektedir. Ayrıca nem kaybından sonra görülen hemiselüloz selüloz ve lignin piklerindeki değişim ön işlemin etkisini ortaya koymaktadır. Hidrotermal ön işlem, hammaddelerin hemiselüloz ve selüloz yapılarının kırılmasında etkili olmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda bozulan lignin yapısının sağlamlaşması nedeniyle maksimum bozunma sıcaklığında ön işlem sonrasında 320'den 353 °C'e artış göstermiştir.



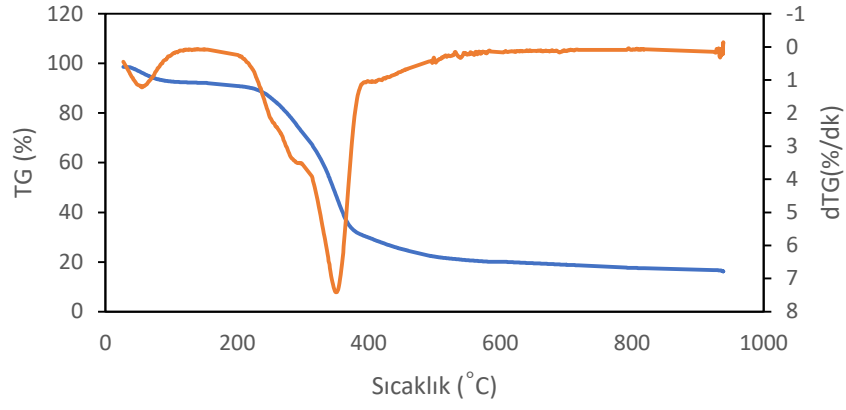
Şekil 8.8. Hammaddenin azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



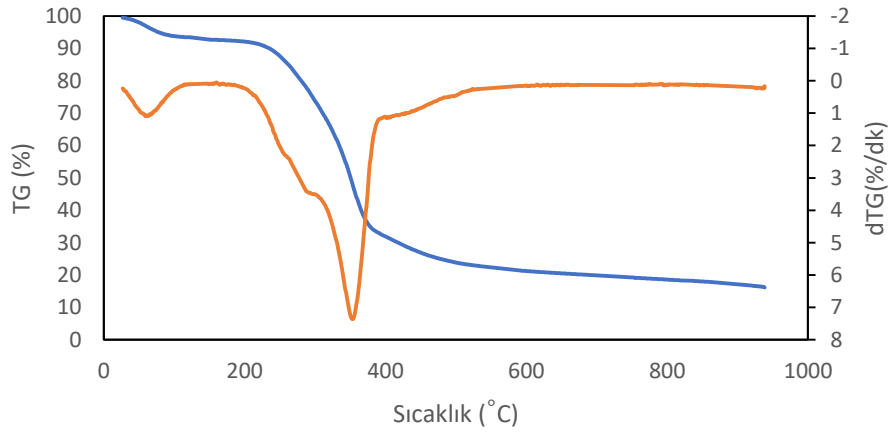
Şekil 8.9. HCl'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



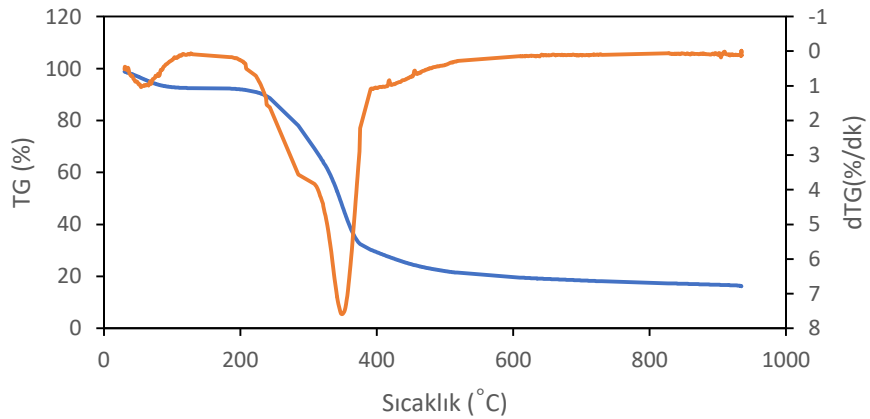
Şekil 8.10. HCl2'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



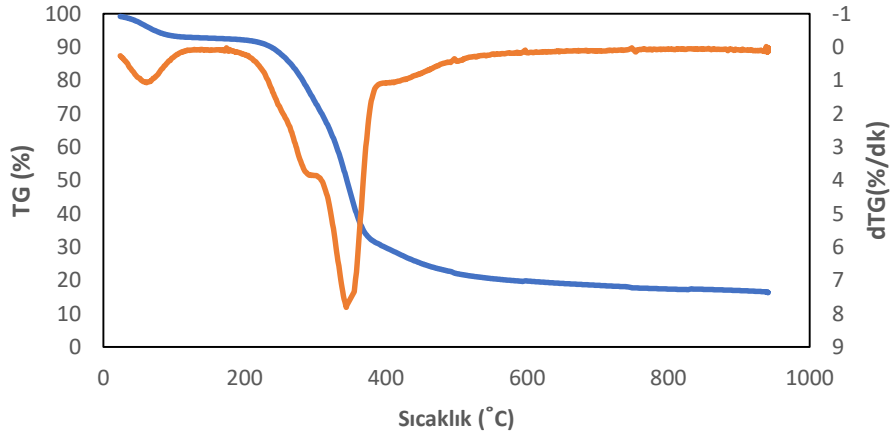
Şekil 8.11. HC3'ün azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



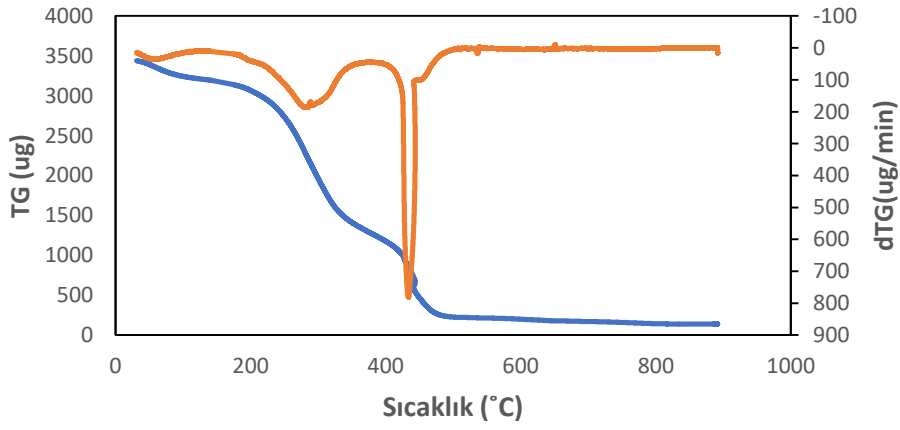
Şekil 8.12. HC4'ün azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



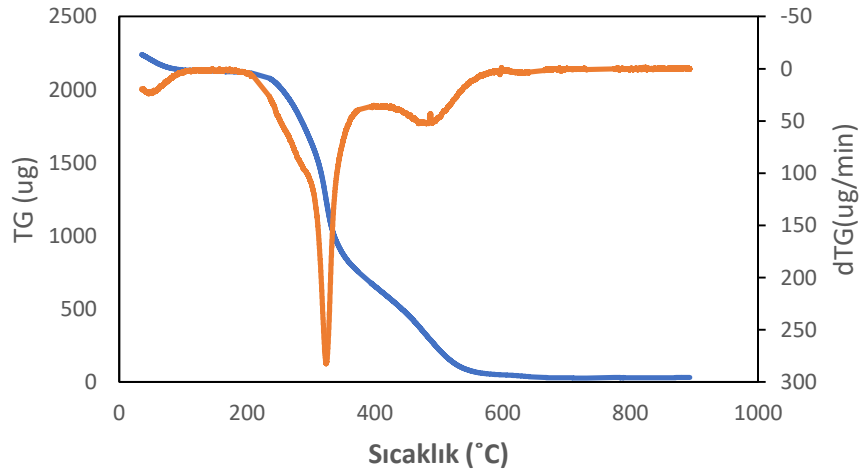
Şekil 8.13. HC5'in azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



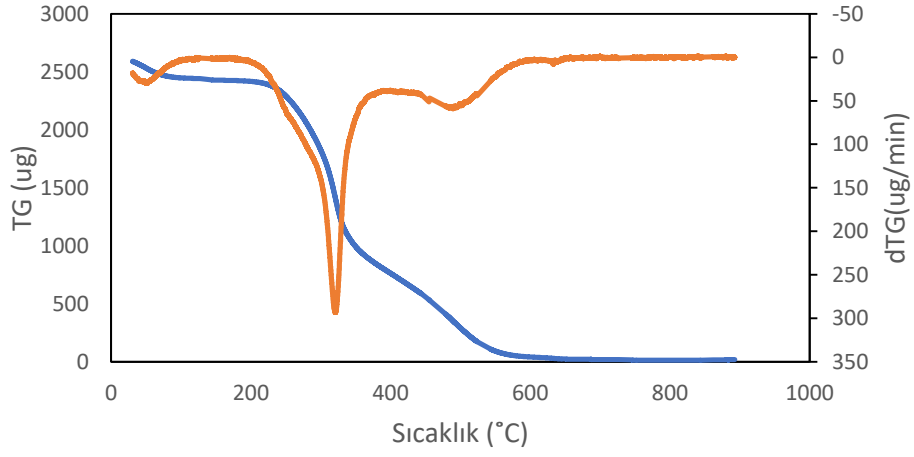
Şekil 8.14. HC6'nın azot ortamındaki TG-dTG eğrisi



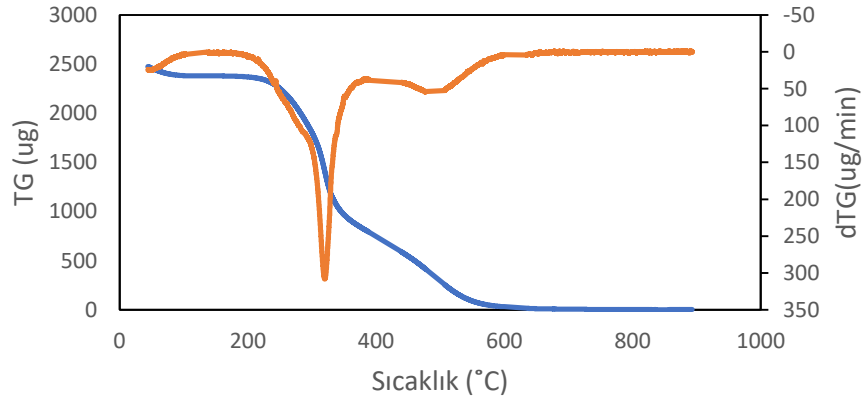
Şekil 8.15. Hammaddenin hava ortamındaki TG-dTG eğrisi



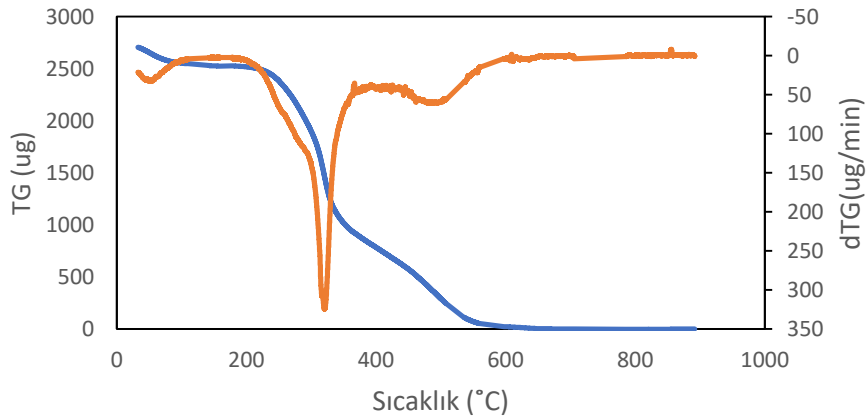
Şekil 8.16. HC1'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi



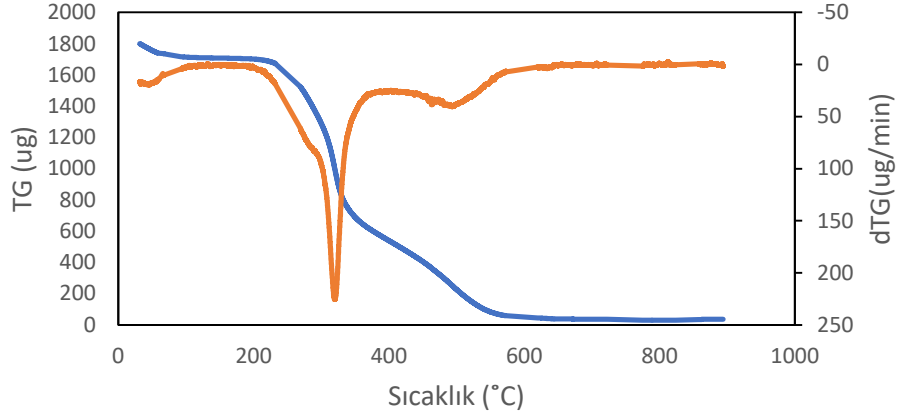
Şekil 8.17. HC2'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi



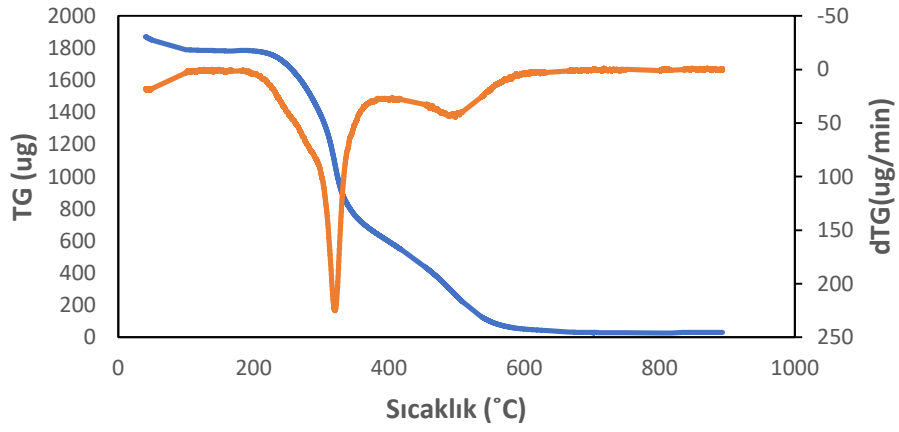
Şekil 8.18. HC3'ün hava ortamındaki TG-dTG eğrisi



Şekil 8.19. HC4'ün hava ortamındaki TG-dTG eğrisi



Şekil 8.20. HC5'in hava ortamındaki TG-dTG eğrisi



Şekil 8.21. HC6'nın hava ortamındaki TG-dTG eğrisi

Tablo 8.7. Yonca atığı örneklerinin azot ortamında maksimum bozunma sıcaklığı, maksimum bozunma hızı ve toplam kütle kaybı

Örnek	Maksimum Bozunma Sıcaklığı T (°C)	Maksimum Bozunma Hızı (%/min)	Toplam Kütle kaybı (%)
Hammadde	320	-6,29	78,07
HC1	352	-7,30	85,99
HC2	349	-6,75	85,01
HC3	349	-6,82	82,37
HC4	351	-7,11	83,35
HC5	352	-7,08	81,53
HC6	353	-7,65	82,57

Tablo 8.8. Yonca atığı örneklerinin hava ortamında maksimum bozunma sıcaklığı, maksimum bozunma hızı ve toplam kütle kaybı

Örnek	Maksimum Bozunma Sıcaklığı T (°C)	Maksimum Bozunma Hızı (%/min)	Toplam Kütle kaybı (%)
Hammadde	434	-10,79	95,91
HC1	323	-8,24	98,6
HC2	322	-9,53	99,76
HC3	320	-7,04	99,45
HC4	320	-9,85	99,26
HC5	321	-8,41	98
HC6	319	-8,39	98,30

8.2. Piroliz Sonuçları

Yonca atığı ve ön işlem uygulanmış örneklerin piroliz deneyleri, sabit yataklı borusal bir reaktörde 400°C, 500°C, 550°C ve 600°C piroliz sıcaklıklarında, 100°C/dakika ısıtma hızında, 100 cm³/dakika azot akış hızında gerçekleştirilmiştir. Ürün kodları Tablo 8.9 da belirtilmiştir. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı, gaz ürünlerin verimleri hesaplanmış, sonuçlar Tablo 8.10. ve Şekil 22-24' de verilmiştir. Sıcaklık artışı ile katı ürün miktarı azalmış, sıvı ve gaz ürün verimleri artmıştır. Piroliz esnasında oluşan uçucuların, ikincil reaksiyona girmeden inert gaz olan azot gazı ile piroliz ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılması, sıvı ürün verimini arttırdığı bilinmektedir. Hammaddeye uygulanan ön işlemler biyokütlenin yapısını değiştirmiş, sıcaklığın sıvı ürünler üzerindeki etkisini arttırmış ve sıcaklığın artmasıyla sıvı ürün veriminde artışa neden olmuştur. Ayrıca, hammaddeye uygulanan ön işlemlerin gaz ürün verimlerinde, ön işlemsiz gaz ürün verimleriyle kıyaslandığında bir miktar azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine su banyosunda %2 lik asitle muamele edilmiş örneğin 600°C piroliz sıcaklığında (%44,04)'de ulaşılmıştır.

Tablo 8.9. Piroliz sonrası elde edilen ürün kodları

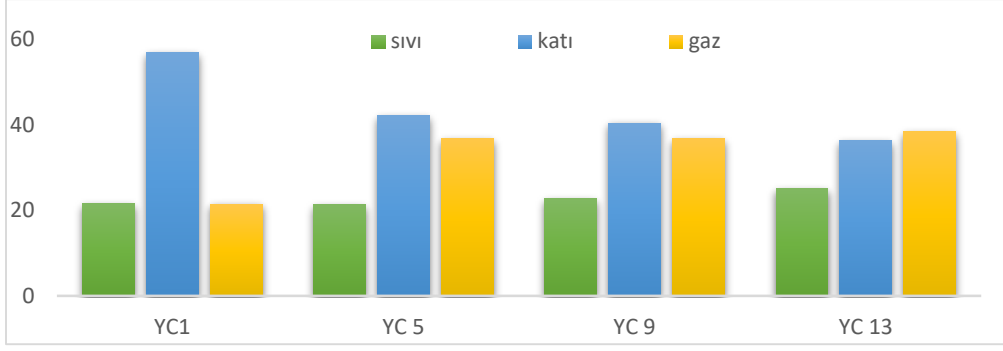
Numune kodları	Asit oranı %	Sıcaklık °C	Yöntem
YC1	----	400	Su Banyosu
YC2	0.5	400	Su Banyosu
YC 3	1	400	Su Banyosu
YC 4	2	400	Su Banyosu
YC 5	----	500	Su Banyosu
YC 6	0.5	500	Su Banyosu
YC 7	1	500	Su Banyosu
YC 8	2	500	Su Banyosu

Tablo 8.9. (Devam ediyor) Piroliz sonrası elde edilen ürün kodları

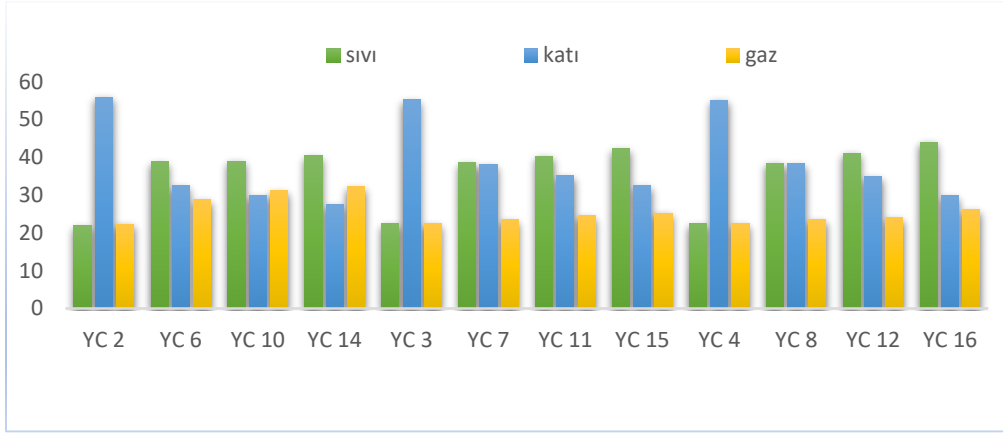
YC 9	----	550	Su Banyosu
YC 10	0.5	550	Su Banyosu
YC 11	1	550	Su Banyosu
YC 12	2	550	Su Banyosu
YC 13	----	600	Su Banyosu
YC 14	0.5	600	Su Banyosu
YC 15	1	600	Su Banyosu
YC 16	2	600	Su Banyosu
YC 17	0.5	400	Teflon reaktör
YC 18	1	400	Teflon reaktör
YC 19	2	400	Teflon reaktör
YC 20	0.5	500	Teflon reaktör
YC 21	1	500	Teflon reaktör
YC 22	2	500	Teflon reaktör
YC 23	0.5	550	Teflon reaktör
YC 24	1	550	Teflon reaktör
YC 25	2	550	Teflon reaktör
YC 26	0.5	600	Teflon reaktör
YC 27	1	600	Teflon reaktör
YC 28	2	600	Teflon reaktör

Tablo 8.10. Yonca atığı piroliz ürün verimleri

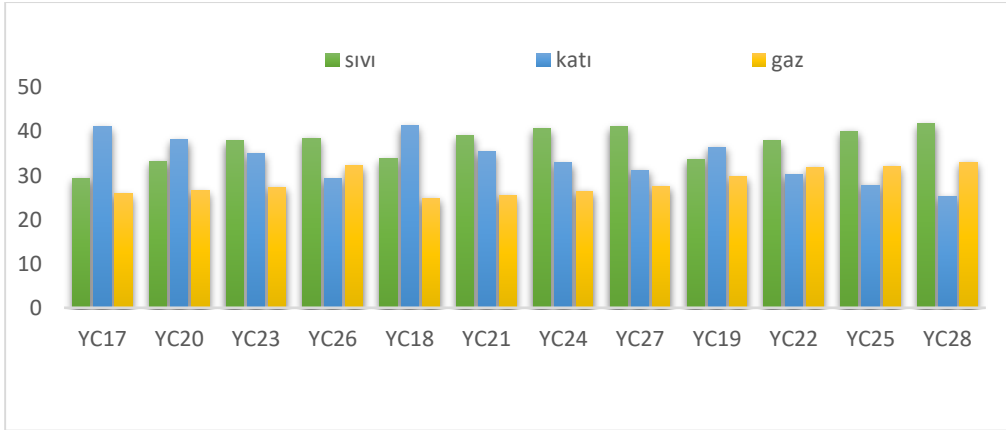
Piroliz ürünleri	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz (%)
YC1	21,55	56,96	21,49
YC 5	21,24	42,24	36,88
YC 9	22,68	40,44	36,85
YC 13	25,16	36,39	38,45
YC 2	21,86	55,88	22,27
YC 6	38,82	32,38	28,8
YC 10	38,91	29,88	31,21
YC 14	40,39	27,45	32,16
YC 3	22,37	55,27	22,36
YC 7	38,64	38,01	23,55
YC 11	40,27	35,12	24,61
YC 15	42,27	32,54	25,19
YC 4	22,48	55,14	22,38
YC 8	38,4	38,27	23,42
YC 12	41,08	34,87	24,05
YC 16	44,04	29,9	26,06
YC17	29,45	41,15	25,95
YC20	33,27	38,12	26,61
YC23	37,92	35,05	27,03
YC26	38,48	29,33	32,19
YC18	33,83	41,33	24,83
YC21	39,07	35,39	25,54
YC24	40,61	32,92	26,47
YC27	41,16	31,25	27,59
YC19	33,74	36,51	29,75
YC22	37,89	30,24	31,87
YC25	40,08	27,80	32,12
YC28	41,75	25,21	33,04



Şekil 8.22. Ön işlemsiz piroliz ürün verimleri



Şekil 8.23. Su banyosu ürünlerinin piroliz verimleri



Şekil 8.24. Teflon reaktör ürünlerinin piroliz verimleri

8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İncelenmesi

Hammaddenin ve ön işlem görmüş ürünlerin sabit yataklı reaktörde azot ortamında pirolizinden elde edilen sıvı ürünlere elementel analiz uygulanarak C, H, N ve O içeriği

belirlenmiş ve üst ısıl değerleri hesaplanmıştır. Sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri 15,97 ile 20,50 MJ/kg arasında değişmektedir. Sıvı ürünlerin oksijen içeriklerinin yüksek olması, iyileştirme yapılmadan doğrudan kullanılmalarına engel olmaktadır. Tablo 8.11'e bakıldığında asitle doyurma miktarı arttıkça sıvı ürünlerde C veriminde artış, O miktarında ise azalma görülmektedir.

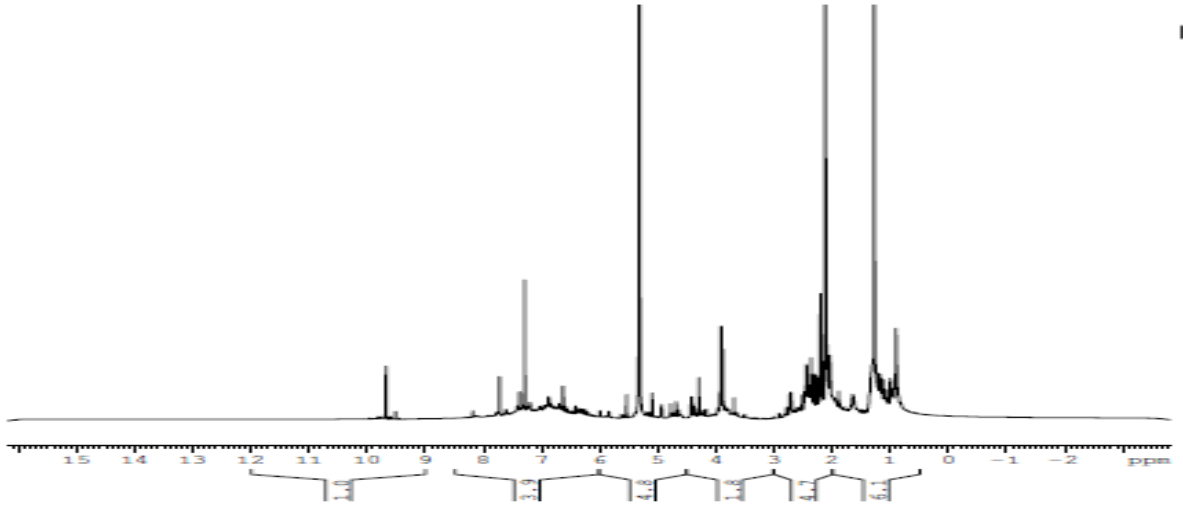
Tablo 8.11. Sıvı ürünün elementel analiz sonuçları, üst ısıl değeri

Sıvı ürün	[C]	[H]	[N]	[O]	[S]	H/C	HHV (MJkg)
YC13	52,72	3,94	1,29	41,85	0,20	0,89	15,97
YC14	53,38	3,49	1,44	41,69	-	0,78	15,57
YC15	54,22	3,64	0,99	41,03	0,12	0,80	15,58
YC16	57,19	3,12	1,75	37,94	0,13	0,65	17
YC26	58,76	3,19	1,57	36,48	-	0,65	17,90
YC27	59,16	3,77	0,94	35,79	0,34	0,76	18,99
YC28	60,40	4,33	1,01	34,26	-	0,86	20,50

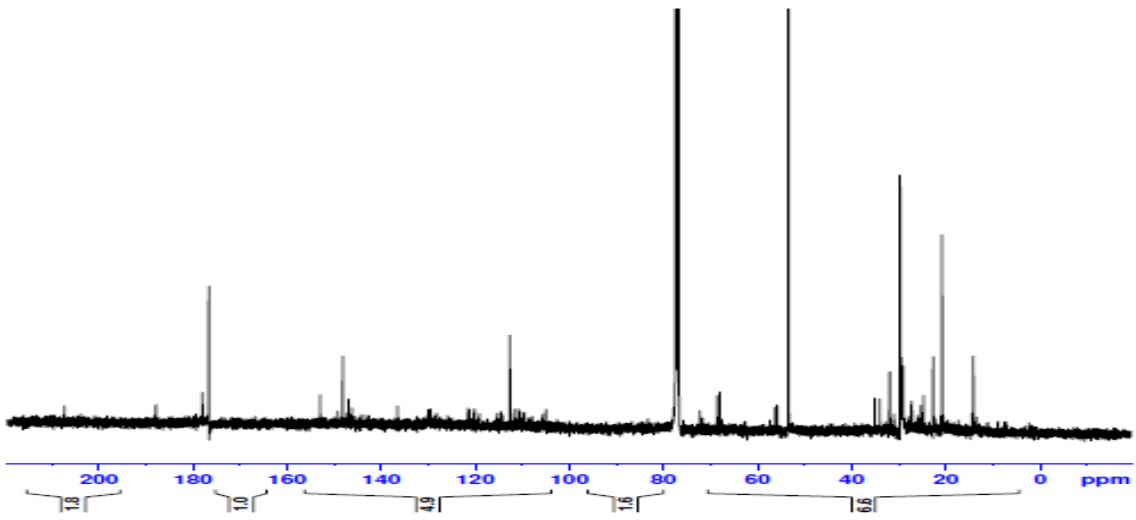
8.3.1. Piroлиз sıvı ürünlerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

Sıvı ürünün ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 8.25, Şekil 8.26' da alınmış ve sonuçları Tablo 8.12, Tablo 8.13'de verilmiştir. Sıvı ürünün ağırlıklı olarak aromatik bileşikler içerdiği görülmektedir. Aromatiklerden sonra alifatik ve olefinik bileşiklerin sonuçları GC-MS kromatogram sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

¹³C-NMR spektrumlarında genel olarak görülen pikler, 160-185 ppm arasında karboksilik asit karbonu (-COOH), 20-160 ppm arasında aromatik karbonlar (Ar-), 100-160 ppm arasında alınan sinyaller -OCH₃ grubuna bağlı karbonları (C-OCH₃) ve OH'a bağlı karbonları (C-OH), 60-0 ppm arasında görülen pikler de alkil (-CH₃, -CH₂-) karbonlarıdır (Freitas vd., 2001; Atalla ve Vanderhart 1999).



Şekil 8.25. Sıvı ürünün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 8.26. Sıvı ürünün ^{13}C -NMR spektrumu

Tablo 8.12. Piroliz sıvı ürünün ¹H-NMR sonuçları

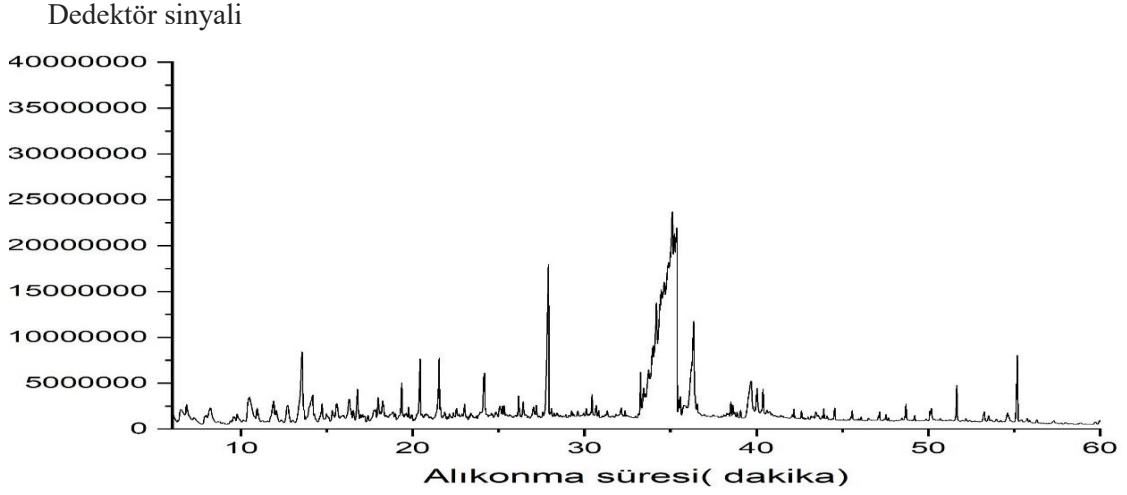
Fonksiyonlu grup (proton tipi)	Kimyasal Kayma Aralığı, δ (ppm)	Sıvı ürün (%)
Aldehitler (R-CHO) ve/veya karboksilik asitler (R-COOH)	12,0-9,0	4,48
Aromatikler (Ar-H) ve fenolikler (Ar-OH)	8,5-6	17,48
Viniller (C=C-H) ve/veya fenoller (Ar-OH)	6,0-4,5	21,52
Alkoller (HC-OH), eterler (HC-OR) veya halojen bileşikler (HC-X)	4,5-3,0	8,07
Asetilenler (C \equiv C-H), benziller (Ar-CH), alliller (C=CH ₃), esterler (RCOO-CH), asitler (HC-COOH), karboniller (H ₂ C-C=O) veya hidroksiller (R-OH)	3,0-2,0	21,07
Primer (R-CH ₃), sekonder (R ₂ -CH ₂) veya tersiyer (R ₃ -CH)	2,0-0,5	27,35

Tablo 8.13. Piroliz sıvı ürün ¹³C-NMR sonuçları

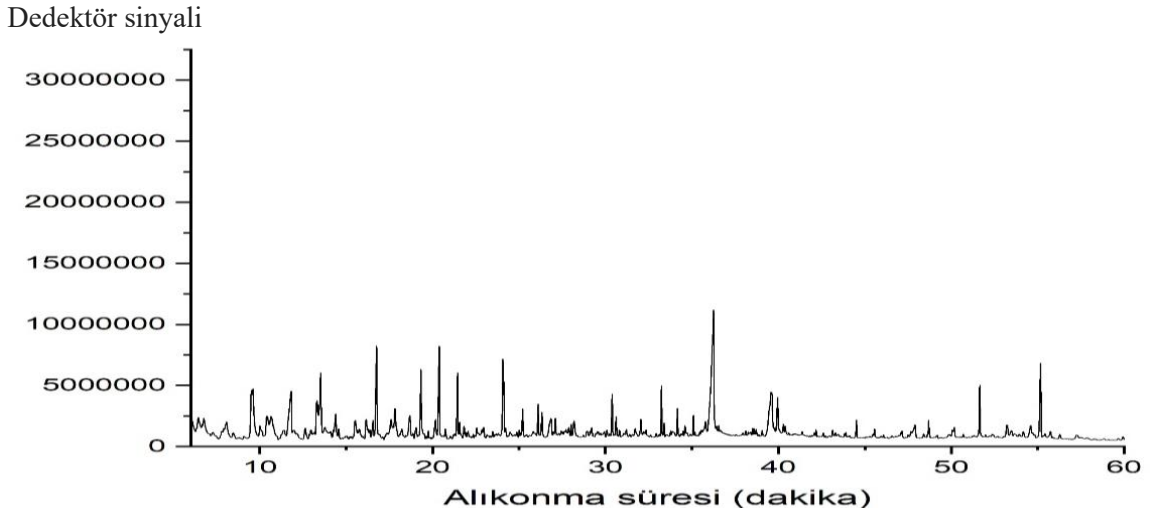
Grup Adı (Formülü)	Kimyasal Kayma Aralığı, δ (ppm)	Sıvı ürün (%)
Ketonlar (C=O) veya Aldehitler (CHO)	215-195	19,3
Esterler (C=O)	175-164	10,7
Alkinler (C \equiv C)	156-104	52,6
Alkanlar (R-CH ₃ , R ₂ -CH ₂ , R ₃ -CH, R ₄ -C), Siklo alkanlar, Metil-Oksijen (CH ₃ -O) veya Metil-metilen halojenürler (CH ₃ -X, -CH ₂ -X)	96-75	17,2

8.3.2. Sıvı ürünlerin GC/MS kromatogramları

Yonca atığı ve % 0, 5,%1 ve %1,5 fosforik asit ön işlem uygulanmış hammaddelerin 600°C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin hidrokarbon dağılımının belirlenmesi amacıyla alınan GC-MS kromatogramları Şekil8.27-8.29'da, kromatogram sonuçları ise Şekil 8.30'de verilmiştir. Lignoselülozik esaslı hammaddelerden elde edilen katranların genel olarak benzer bileşiklerden oluştuğu bilinmektedir. Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürün genel olarak fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitleri içermektedir. Hammaddeye ön işlem uygulanması, alifatiklerin azalmasına neden oldu. Asit doyurma oranı arttıkça fenollerin azaldığı, alkol, aromatik ve aldehitlerin arttığı görülmektedir. (Ateş ve Işıkdag, 2009).

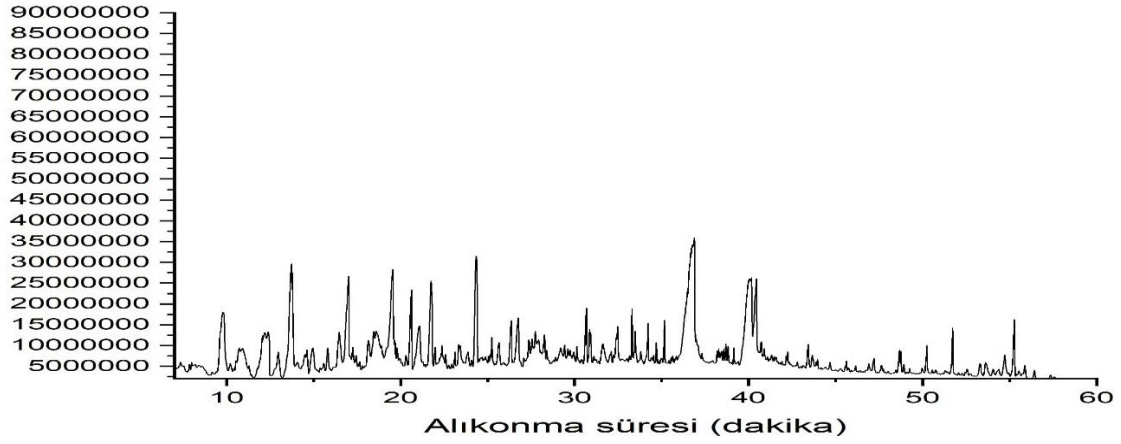


Şekil 8.27. Sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (% 0,5 ön işlem)

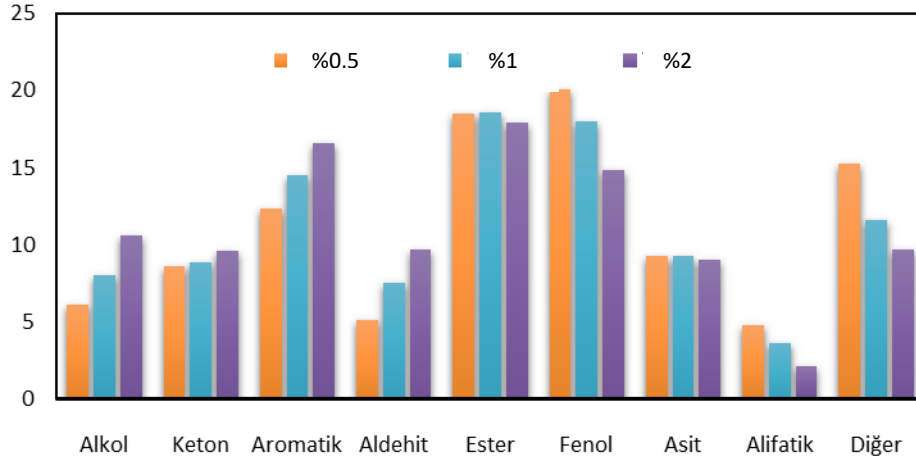


Şekil 8.28. Sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (% 1 ön işlem)

Dedektör sinyali



Şekil 8.29. Sıvı ürünün GC-MS kromatogramı (%2 ön işlem)

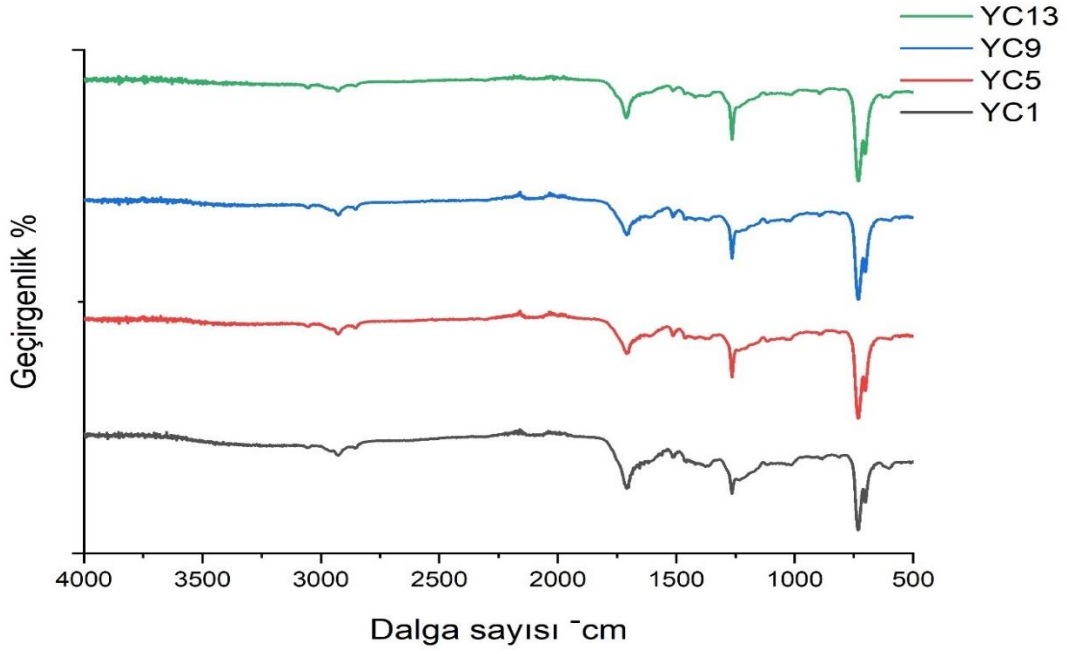


Şekil 8.30. Yonca atıkların pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları

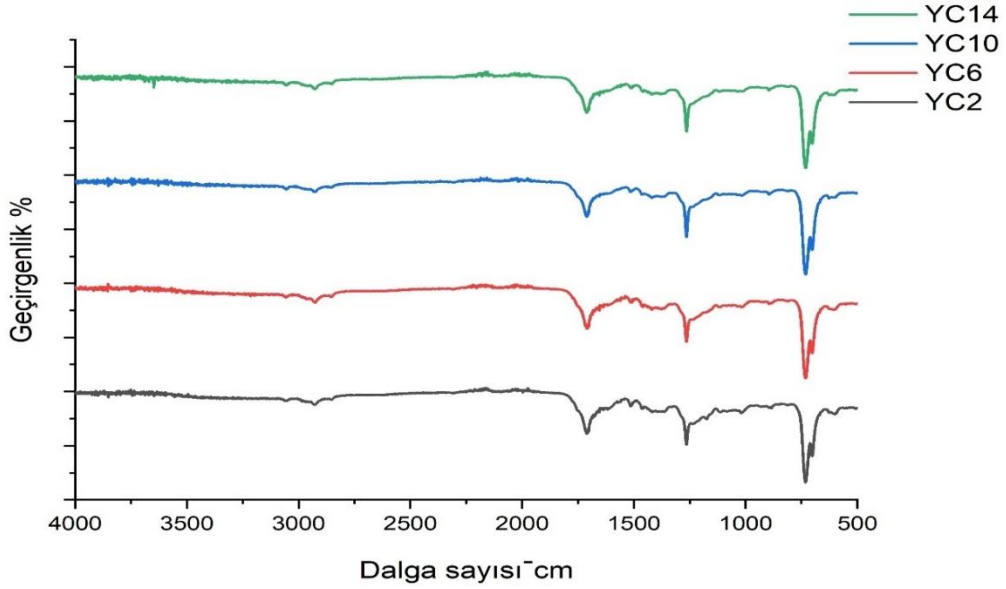
8.3.3. Piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumları.

Sıvı ürünlerin kimyasal yapısı hakkında bilgi içeren FT-IR spektrumlarını Şekil 8.31.-37'de, verilmektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, birbirlerine benzemekte olduğu görülmektedir. Sıvı ürünlerin kimyasal yapısı, hammaddelerin kimyasal yapılarına göre yapılarda alkol, fenolik, aromatik halkaların, keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin zenginleştiği görülmektedir. FT-IR spektrumlarına bakıldığında $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilim titreşimleri ve $1345-1150\text{ cm}^{-1}$ 'deki band O-H eğilme titreşimlerini göstermekte olup, bu bandın alkoller veya fenoller temsil ettiği söylenebilir. $2900-2825\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik, aromatik ve olefinik yapılarından kaynaklanmaktadır. 1810 ve 1600 cm^{-1} arasındaki titreşimler aldehitlerin, ketonların varlığını göstermektedir. C=C gerilme bandları $1600, 1550, 1500$ ve 1460 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. 600

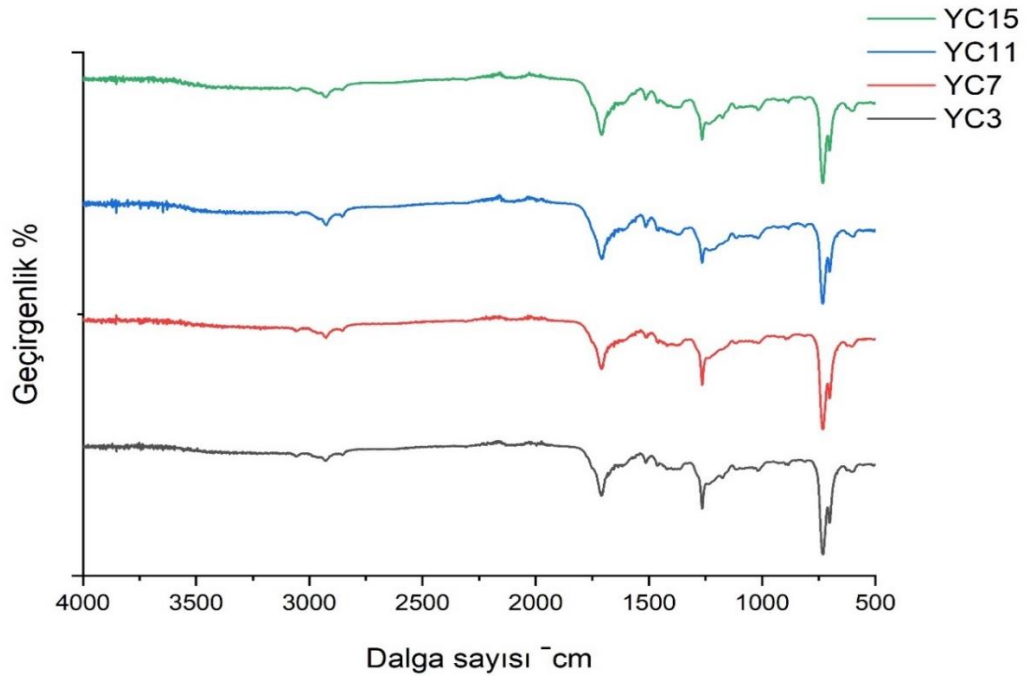
ile 900 cm^{-1} arasındaki titreşimler, sıvı ürünlerdeki aromatik bileşiklerle ilgilidir. Diğer yandan 1350 ile 1400 cm^{-1} arasındaki titreşimler, alkil gruplarıyla ilgilidir (Hoang A. T. vd., 2021).



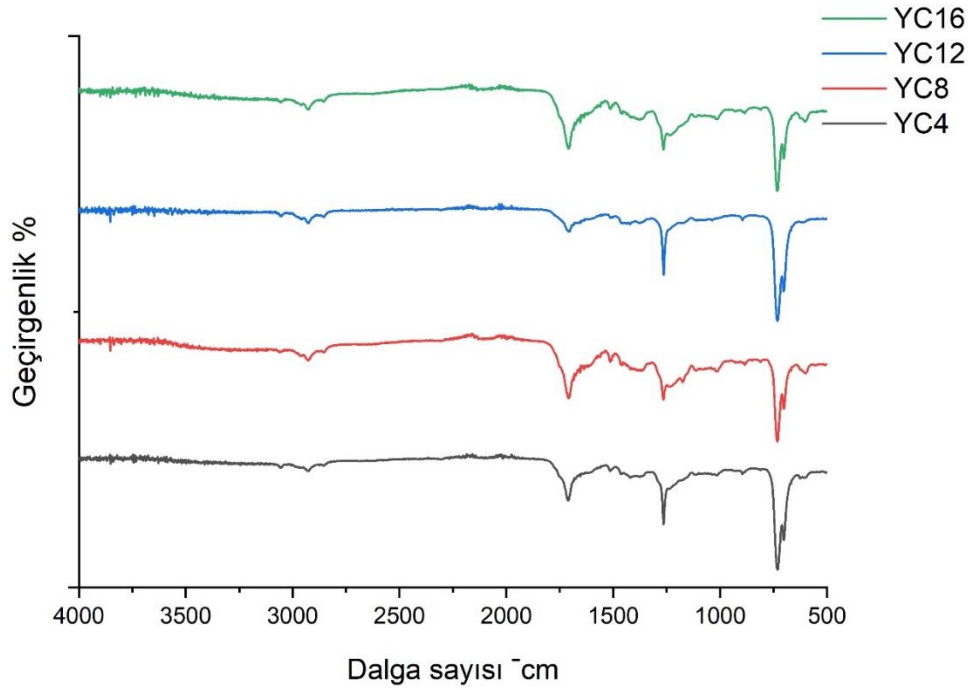
Şekil 8.31. Ön işlemsiz hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları.



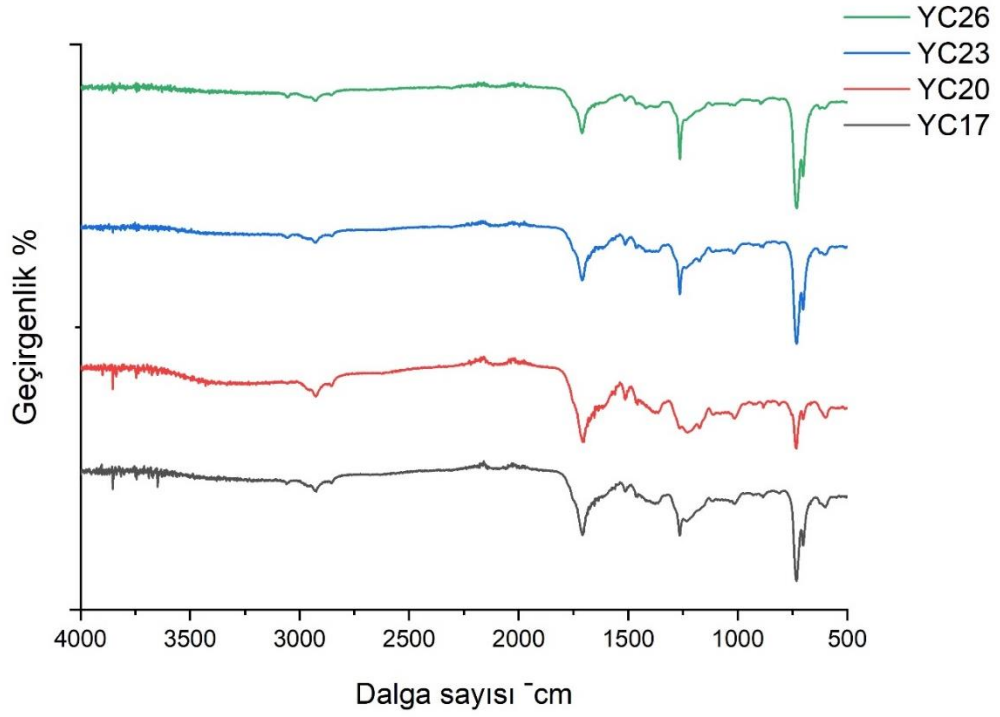
Şekil 8.32. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları



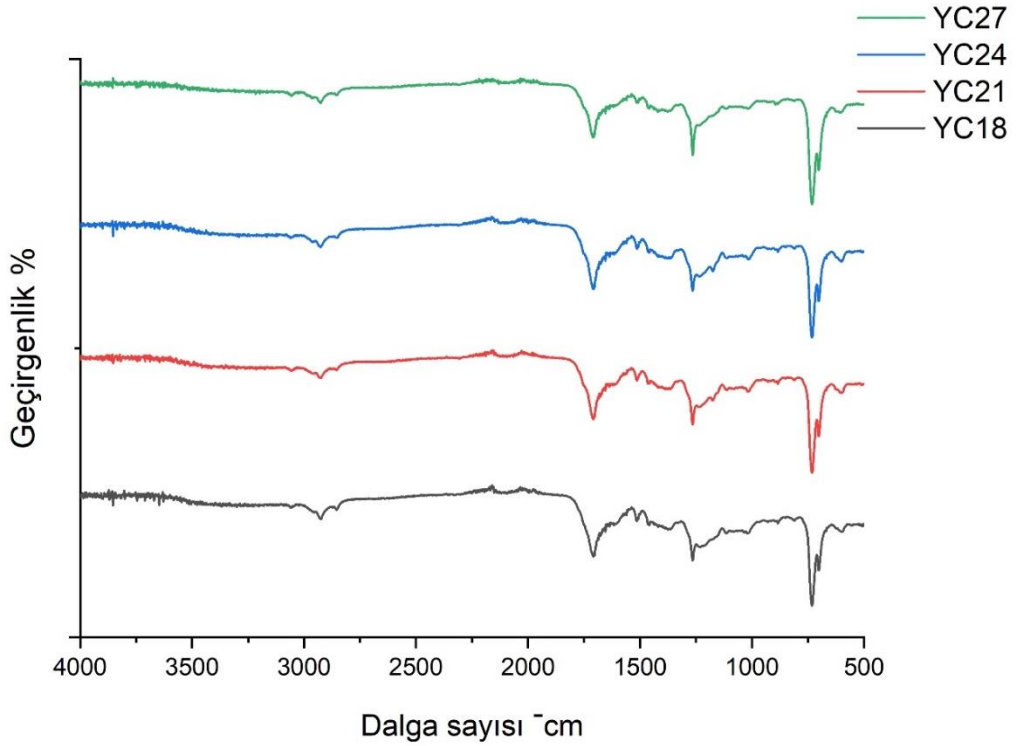
Şekil.8.33. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları



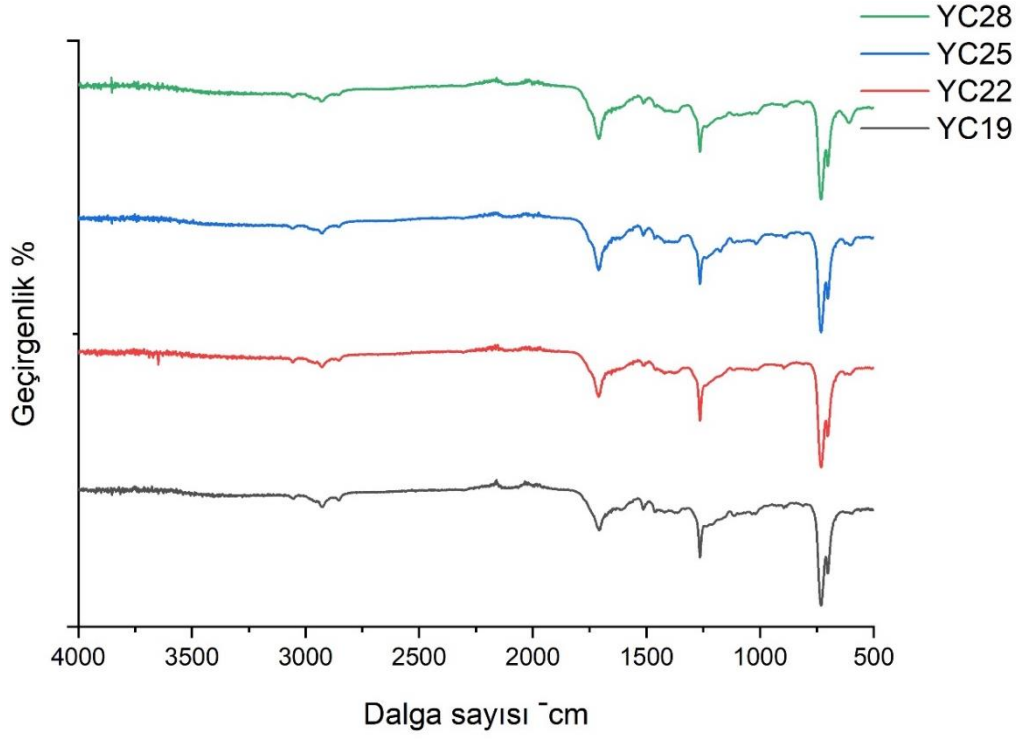
Şekil.8.34. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil.8.35. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil.8.36. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil.8.37. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları

8.4. Piroliz Katı Ürününün İncelenmesi

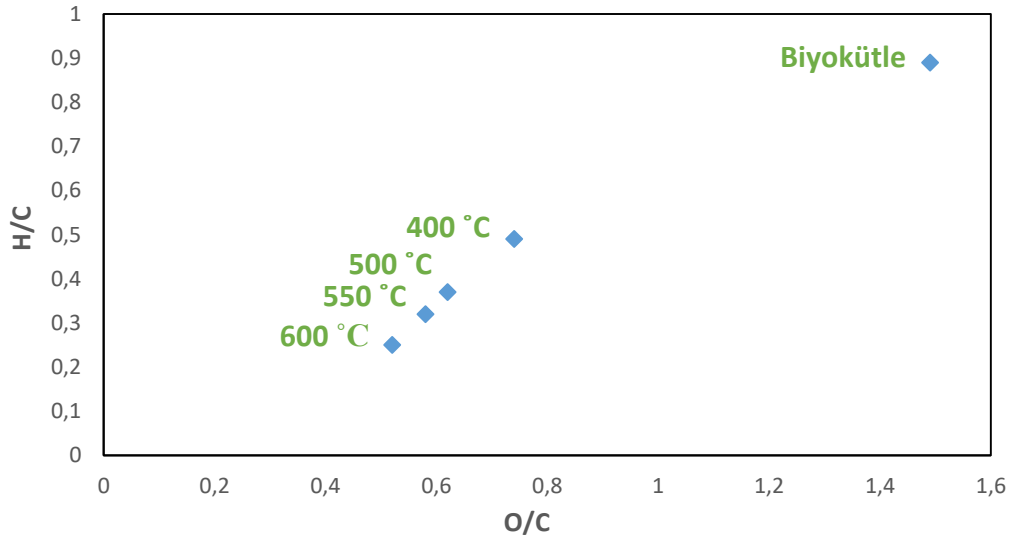
Tablo 8.14’de katı ürünlerin ön analiz sonuçları verilmiştir. Tabloye bakıldığında asitle ön işlemin piroliz katı ürünlerine etkisi görülmektedir. Ön işlemde sonra çaralarda nem ve kül oranının düştüğü, sabit karbon oranının ise arttığı söylene bilir.

Tablo 8.14. Katı ürünlerin ön analiz sonuçları

Ürün	Nem%	Kül%	Uçucu madde%	Sabit karbon%
YC2	5,83	31,22	24,35	38,60
YC3	5,79	32,03	15,75	46,43
YC4	5,26	30,01	24,71	40,02
YC6	3,8	6,81	46,03	43,09
YC7	4,07	6,65	28,74	60,74
YC8	2,87	6,97	26,24	63,92
YC10	2,93	12,11	34,95	50,1
YC11	4,1	16,32	28,68	50,9
YC12	4,03	24,48	19,98	51,51
YC14	3,92	12,07	36,68	47,33
YC15	2,98	14,28	28,59	54,15
YC16	3,64	22,44	22,67	51,25

Tablo 8.14’de hammaddelerin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analiz sonuçları verilmiştir. Hammaddenin farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen katı ürünler incelendiğinde asit ön işleminin katı ürünlerde önemli ölçüde iyileşmeye sebep olduğu açıkça görülmektedir. Katı ürünlerin karbon oranı % 53 ten %77 e; ısıl değeri ise 15,94 ten 28.16 Mj/kg değerine yükselmiştir. Üst ısıl değer biyo yakıtların karakterize edilmesinde gerekli olan önemli bir özelliktir. Ön işlem uygulanmış yonca atıklarının pirolizinden elde edilen katı ürünlerin, yaklaşık 16-28 Mj/kg arasında yüksek ısıl değere sahip olması, linyitten antrasite kadar değişen katı yakıtlarla karşılaştırılabilir bilmesini sağlamaktadır. Bu da çarların katı yakıt olarak potansiyel olarak kullanımını düşündürmektedir. Elementel analiz sonuçlarından hesaplanan O/C ve H/C oranlarının gösterildiği Van Krevelen diyagramı ise Şekil 8.38’de verilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe katı ürünün H/C ve O/C oranlarının düştüğü, karbon içeriğinin ise yükseldiği saptanmıştır. Sharma ve arkadaşları H/C ve O/C arasında sıcaklıkla doğrusal bir ilişki olduğunu dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilizasyon reaksiyonlarının meydana geldiğini ileri

sürmüş ve yüksek sıcaklıklardaki dehidrojenasyon reaksiyonları çarın hidrojen içeriğini düşürdüğünü aynı zamanda çarın yapısını aromatikleştirdiğini bulmuşlar (Sharma vd., 2001)



Şekil 8.38. Farklı sıcaklıklarda elde edilen katı ürün için Van Krevelen diyagramı

Tablo 8.15 . Katı ürünlerin elementel analizi (alındığı gibi), üst ısıl değerleri

Piroliz ürünleri	[C]	[H]	[N]	[O]*	[S]	H/C	O/C	Üst ısıl değer (Mj/kg)
YC1	53,76	3,41	3,13	39,70	-	0,76	0,55	15,94
YC5	60,92	3,85	3,20	32,60	0,03	0,75	0,40	20,28
YC9	62,96	3,50	3,67	29,63	0,12	0,66	0,47	21
YC13	65,36	3,69	3,80	26,87	0,17	0,67	0,30	22,58
YC2	55,16	3,31	3,53	37,54	0,10	0,71	0,51	16,66
YC6	61,12	3,27	3,62	31,97	0,02	0,64	0,39	19,62
YC10	64,25	3,55	4,18	28,01	0,01	0,66	0,32	21,80
YC14	68,15	3,40	4,28	24,14	0,03	0,59	0,26	23,60
YC3	56,12	3,49	3,05	37,34	-	0,74	0,49	17,28
YC7	62,03	3,25	3,46	31,26	0,01	0,62	0,37	20,03
YC11	64,64	3,13	3,73	28,44	0,06	0,58	0,32	21,25
YC15	69,44	3,04	3,50	23,99	0,03	0,52	0,25	23,55

Tablo 8.15. (Devam ediyor) Katı ürünlerin elementel analizi (alındığı gibi), üst ısıl değerleri

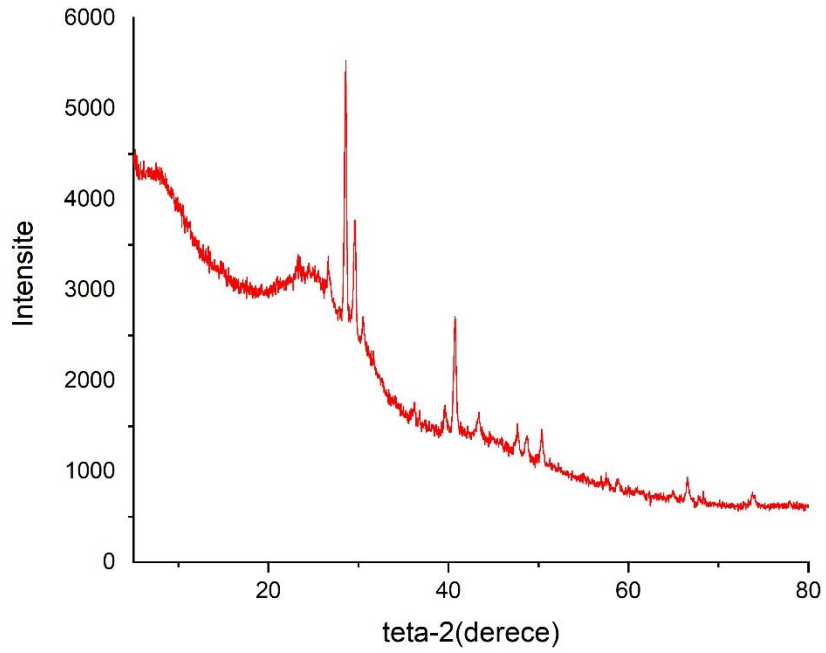
YC4	72,89	3,23	3,35	20,54	0,01	0,53	0,21	25,61
YC8	74,30	3,07	3,12	19,49	0,02	0,49	0,19	26,05
YC12	75,54	3,14	3,28	18,04	0,05	0,49	0,17	26,83
YC16	77,12	3,12	3,71	16,01	0,02	0,48	0,15	28,16
YC17	64,15	3,40	3,55	28,90	-	0,63	0,33	21,39
YC20	66,23	3,57	3,71	26,47	0,02	0,64	0,28	22,78
YC23	68,75	3,07	3,37	24,81	-	0,53	0,27	23,21
YC26	72,53	3,16	3,45	20,82	0,04	0,52	0,21	25,34
YC18	68,52	3,52	3,49	24,47	-	0,61	0,26	23,84
YC21	70,12	3,33	3,36	23,18	0,01	0,56	0,24	24,34
YC24	71,36	3,33	3,89	21,32	0,03	0,55	0,22	25,10
YC27	72,89	3,72	3,58	19,78	0,04	0,61	0,20	26,45
YC19	73,55	2,90	3,22	20,32	0,01	0,47	0,20	25,40
YC22	74,16	3,53	3,64	18,67	0,001	0,57	0,18	26,81
YC25	75,93	3,38	3,18	17,48	0,03	0,53	0,17	27,41
YC28	77,16	3,21	3,60	16,02	0,01	0,49	0,15	12,84

Tablo 8.16. Katı ürünlerin XRF sonuçları (600 °C)

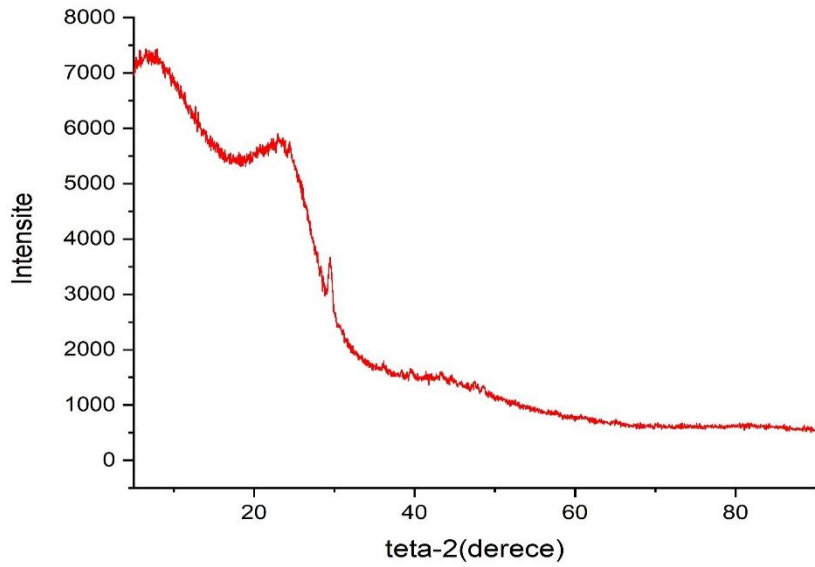
Bileşen	YC4	YC16	YC28
Mg	0,09	0,007	-
Al	0,053	0,013	0,007
Si	0,668	0,872	0,730
P	0,756	1,099	1,993
S	0,227	0,082	0,053
Cl	1,372	1,504	2,843
K	16,563	0,130	0,103
Ca	13,422	5,056	4,098
Ti	0,051	0,046	0,031
Mn	0,056	0,026	0,015
Fe	0,865	1,238	0,641
Ni	0,021	0,020	0,025
Cu	0,027	0,033	0,040

8.4.1. Katı ürünlerin XRD spektrumları

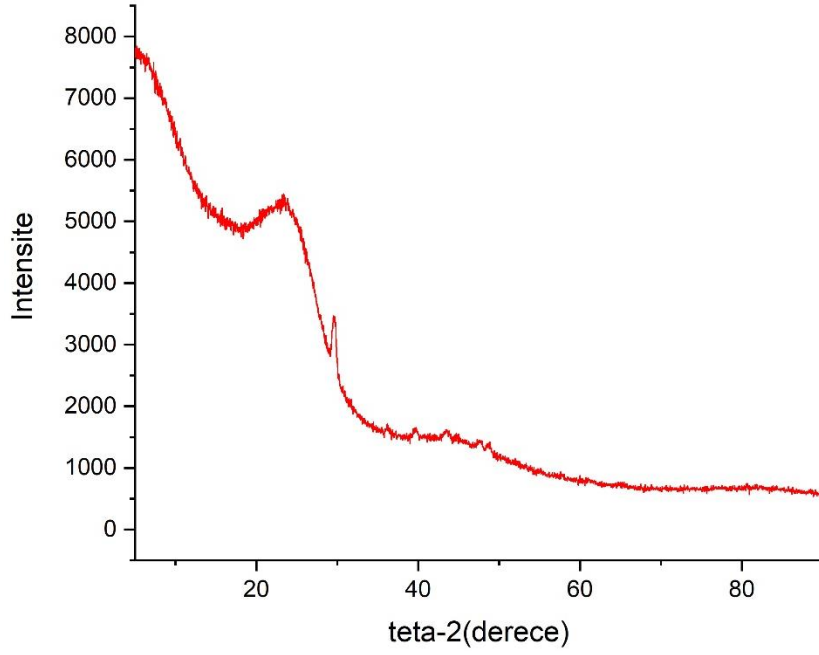
Şekil 8.39-41’de verilen XRD spektrumları ön işlem görmüş ve görmemiş hammaddelerin pirolizinden elde edilen katı ürünlere aittir. Katı ürünlerde görülen pikler kalsiyum, fosfor, potasyum, silisyum, çinko, alminuyum, magnezyum elementleri ve silikon fosfat(PSi), magnezyum silisit ($MgSi_2$), kalsiyum silisit (CaSi) bileşiklerine aittir.



Şekil 8.39. Katı ürünün XRD spektrumu(YC4)



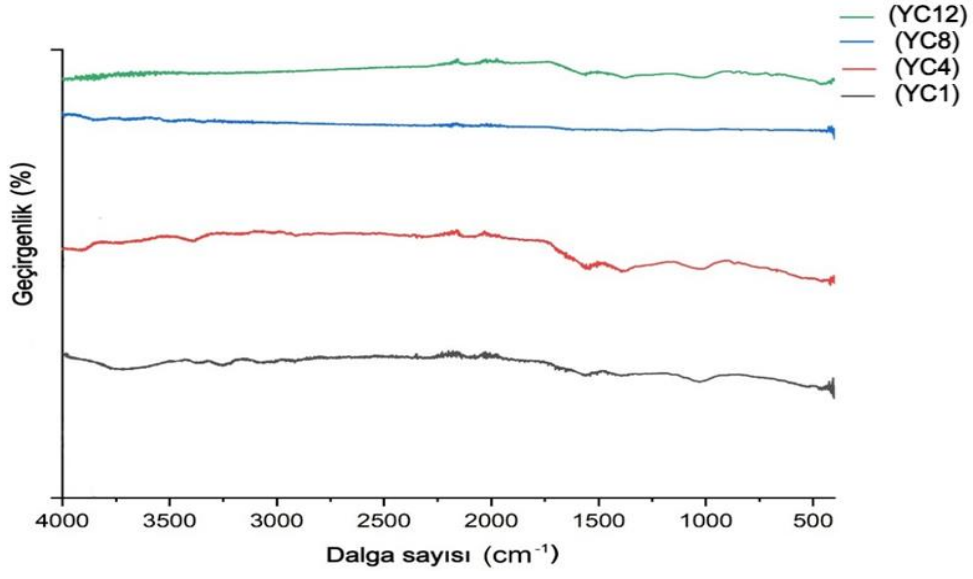
Şekil 8.40. Katı ürünün XRD spektrumu(YC20)



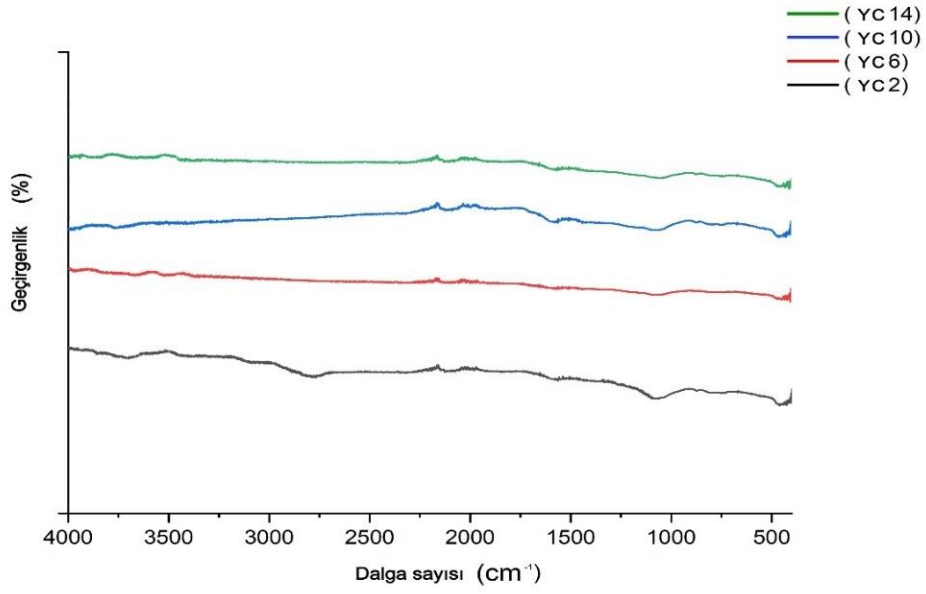
Şekil 8.41. Katı ürünün XRD spektrumu(YC28)

8.4.2. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları

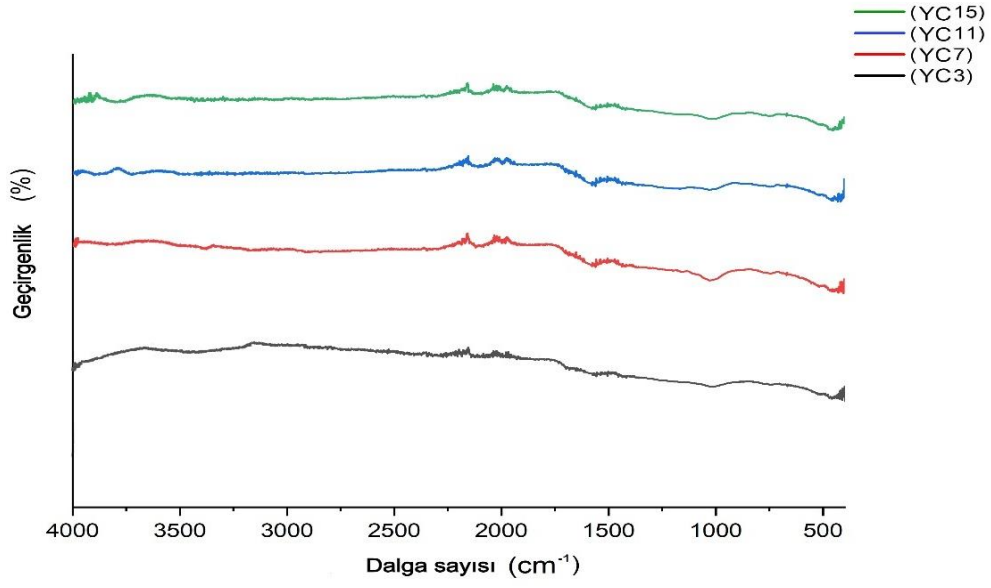
Piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 8.42-48'de verilmiştir. 400 °C'de 3000-3500 cm⁻¹ civarında gözlemlenen pik hidroksil grubuna atıfta bulunmakta ve bu bantlar yapı içinde hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir. 2887 cm⁻¹'deki bölge, metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilim titreşimlerine aittir. 2357 cm⁻¹ Tipik ksilan yapısındaki bantlardır. C-C titreşim pikleri 2200-2100 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir. Karbonil grupları (C=O) 1860 cm⁻¹ bölgesinde görülmektedir. 1300-1600 cm⁻¹ aralığındaki pikler, aromatik C = C, 1150-1085 cm⁻¹ C-O alifatik eter gerilim titreşimlerinin fonksiyonel gruplarından kaynaklanır. 1000-1200 cm⁻¹ aralığında gözlenen şiddetli pikler ise O-H bükülme ve C-O esneme titreşimlerinin varlığını ve yapı içindeki fenollerin varlığını gösterir (Hoang A. T. vd., 2021).



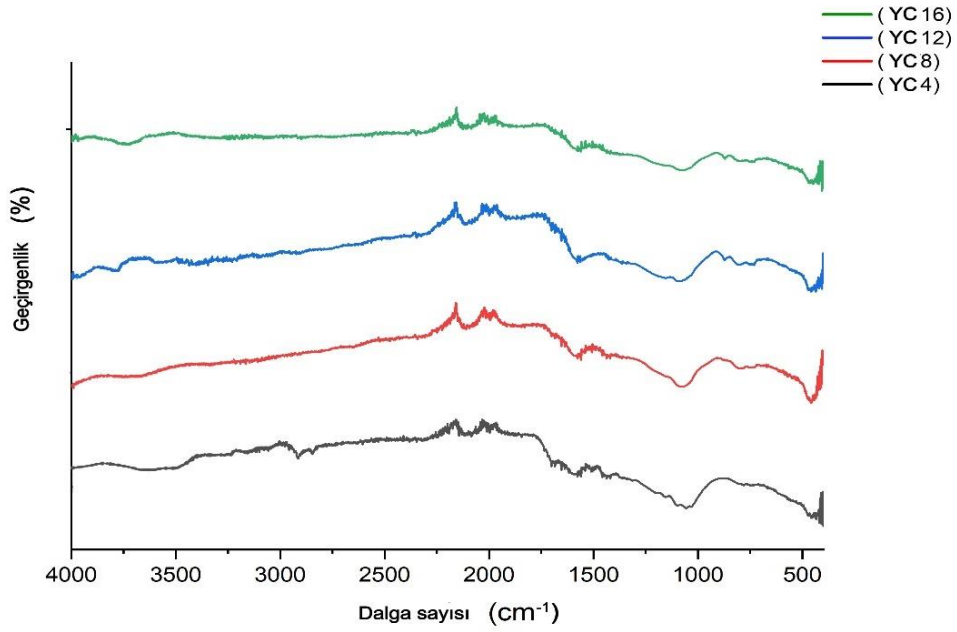
Şekil 8.42. Ön işlemsiz katı ürünlerin FT-IR spektrumları



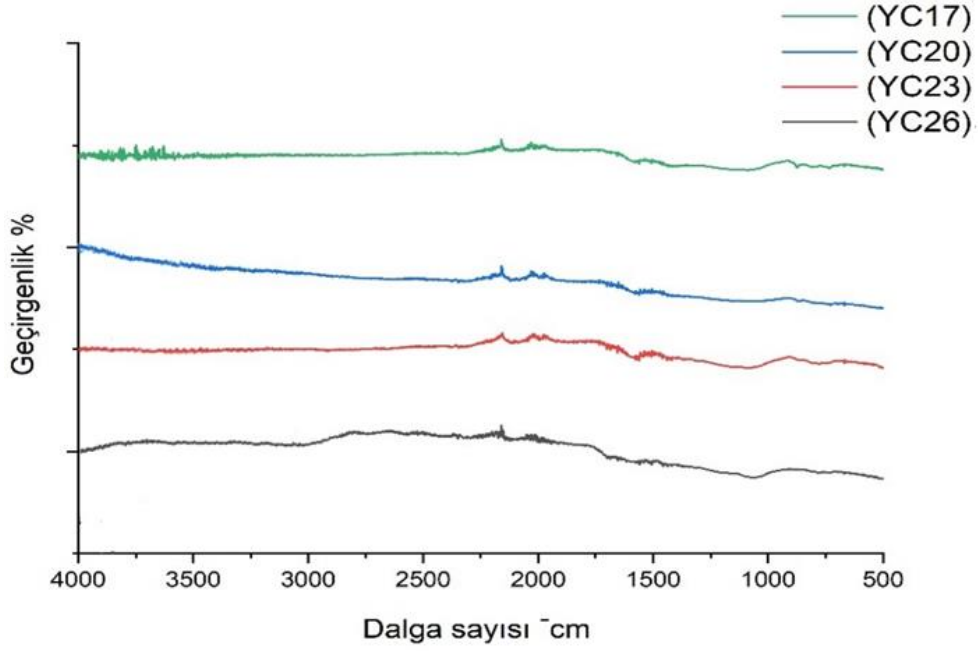
Şekil 8.43. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürününlerin FT-IR spektrumları



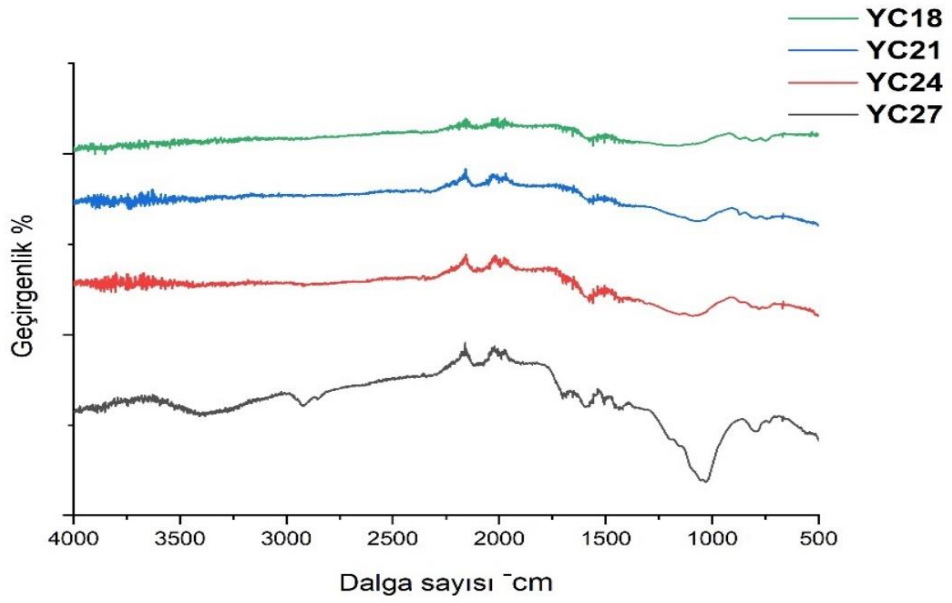
Şekil 8.44. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürününlerin FT-IR spektrumları



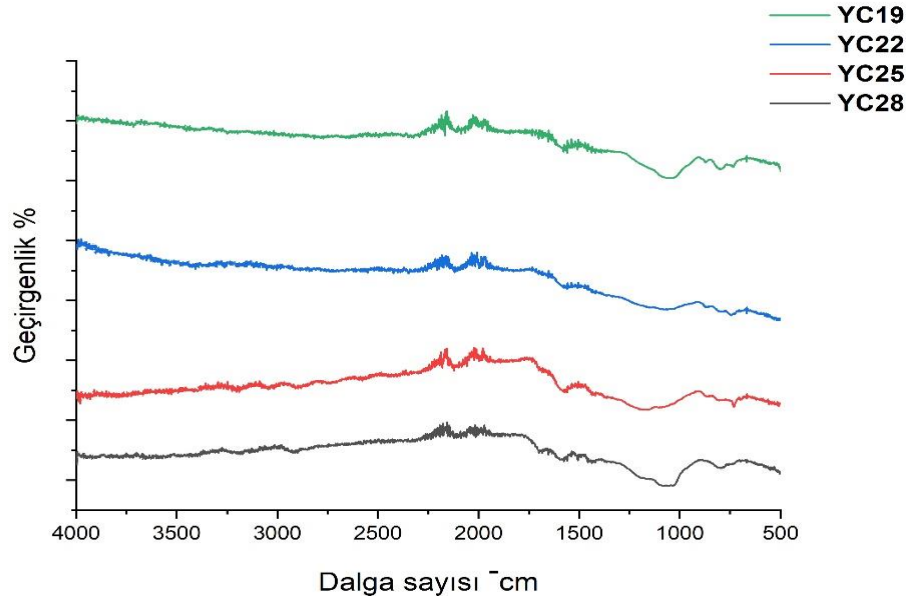
Şekil 8.45. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürününlerin FT-IR spektrumları



Şekil 8.46. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürününlerin FT-IR spektrumları



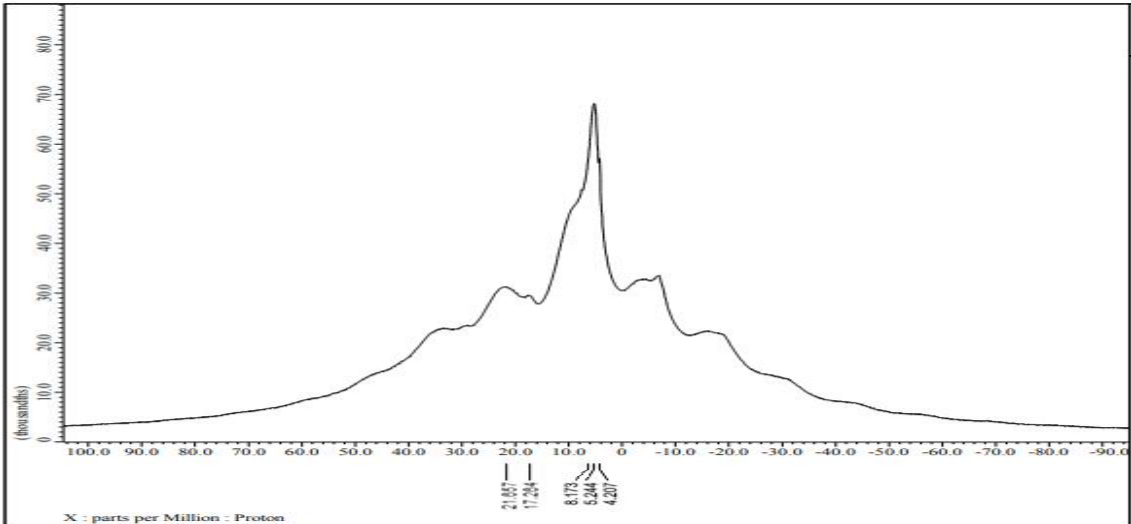
Şekil 8.47. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürününlerin FT-IR spektrumları



Şekil 8.48. Ön işlem görmüş hammaddeden elde edilen katı ürününlerin FT-IR spektrumları

8.4.3. Katı ürün ¹H-NMR spektrumu

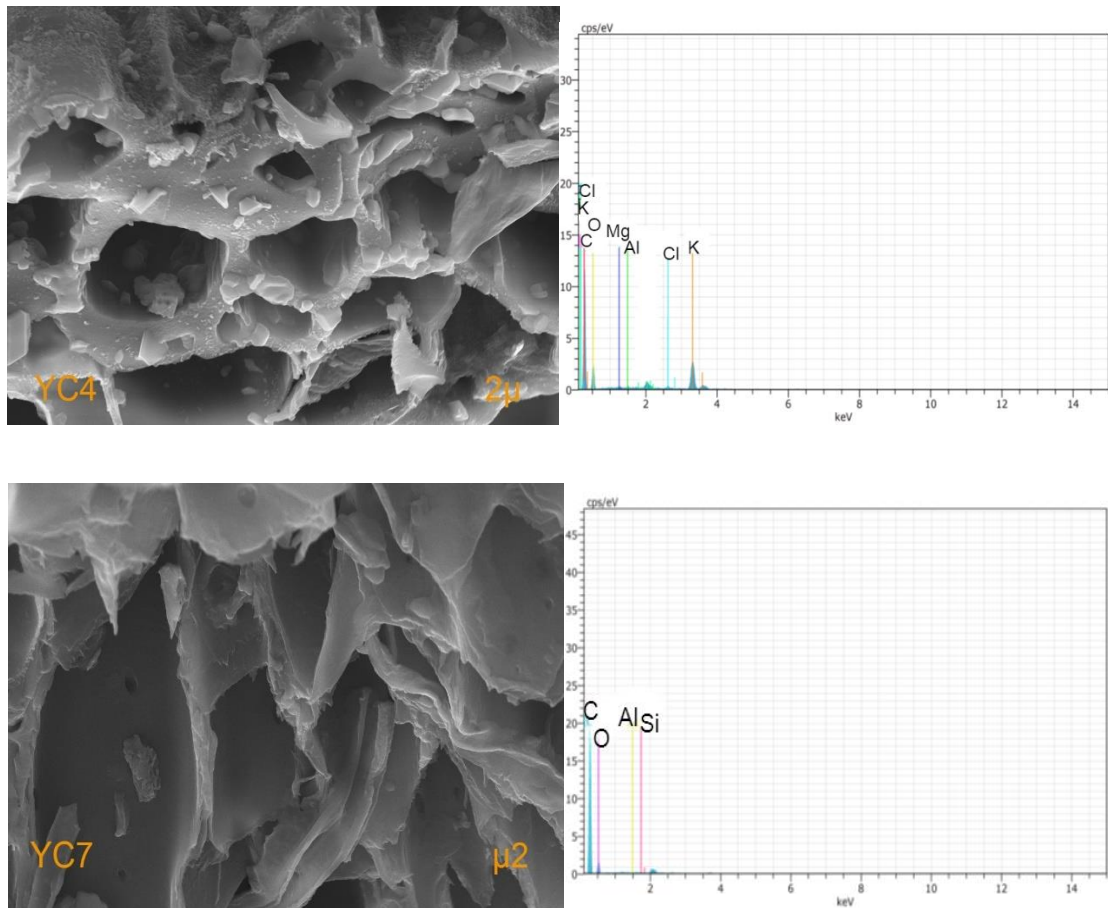
Şekil 9. 49' de hammaddenin pirolizden elde edilen katı ürünün ¹H-NMR spektrumu verilmiştir. ¹H-NMR spektrumu spesifik proton tiplerinin kimyasal kaymaları temel alınarak üç ana bölgeye bölünebilir. Aromatik, olefinik ve alifatik rezonanslar sırasıyla 9-6, 6-4 ve 3-0,5 ppm kimyasal kayma bölgelerinde oluşur. Katı ürünün hidrojen spektrumunda; 4-4.2 ppm esterler, 4.2-6 ppm alkenler, ve 7.2-8.5 ppm arasında aromatik bileşikleri görülmektedir.

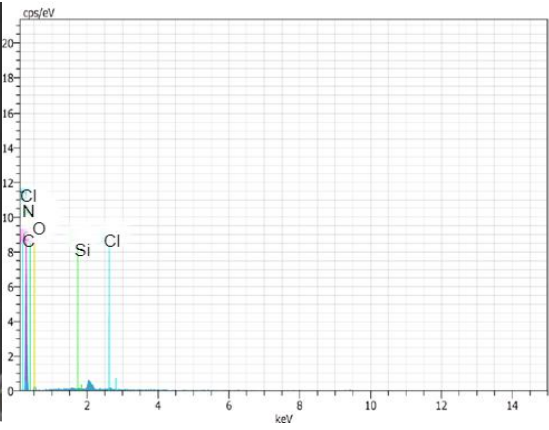
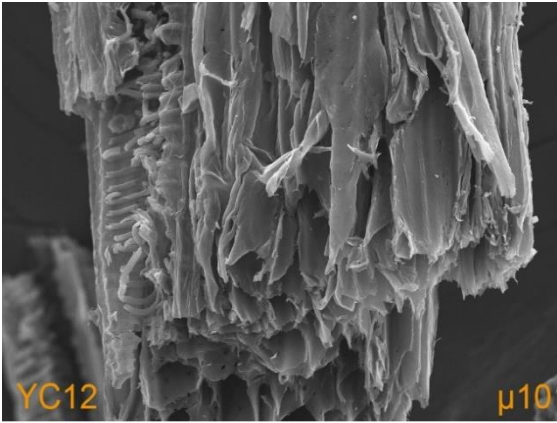
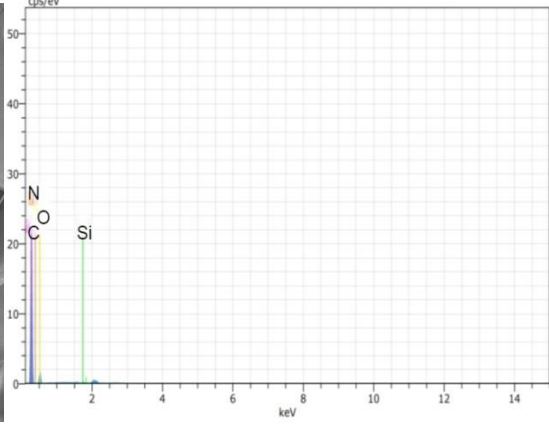
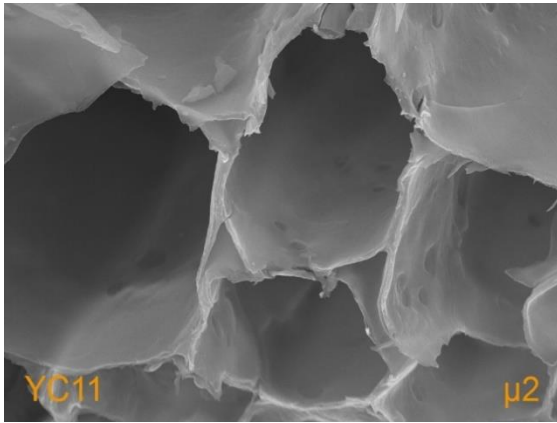
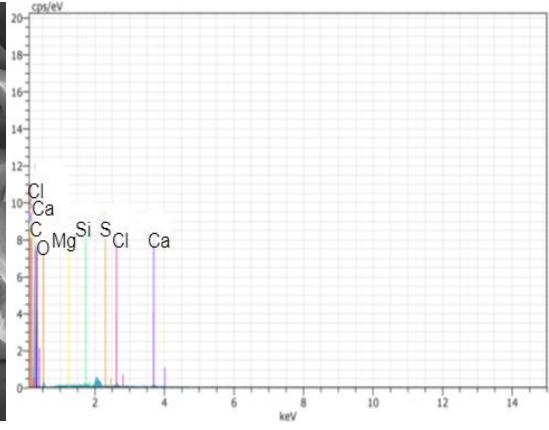
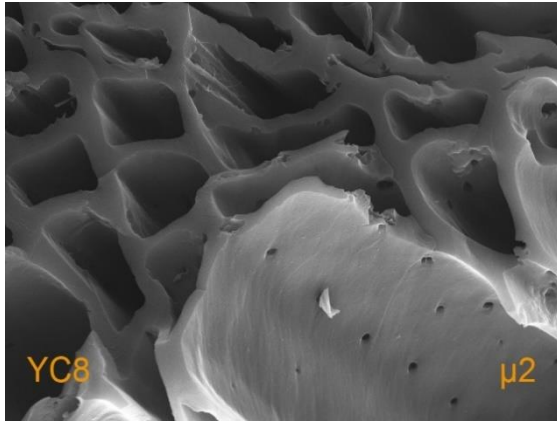


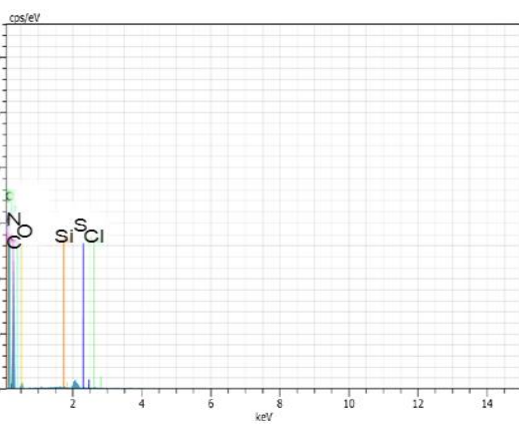
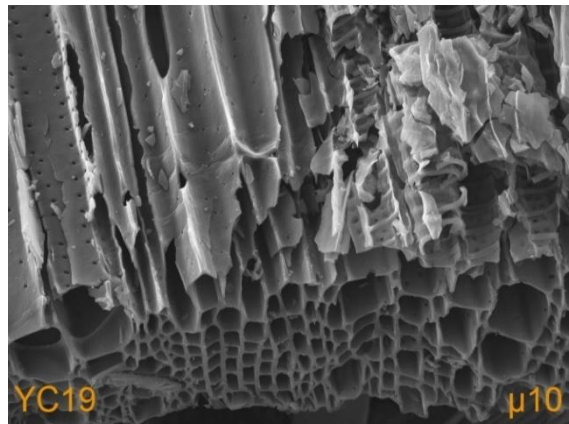
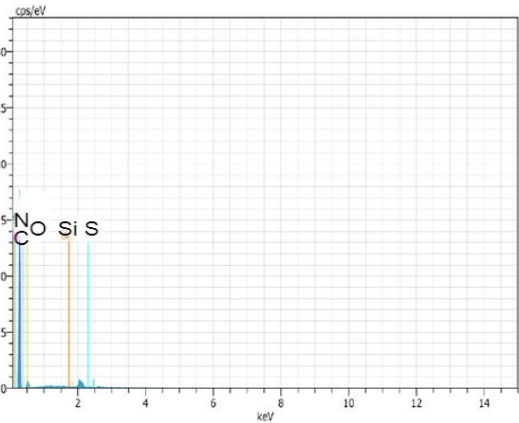
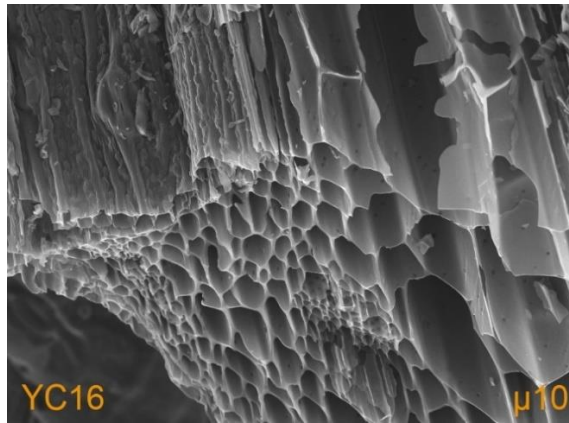
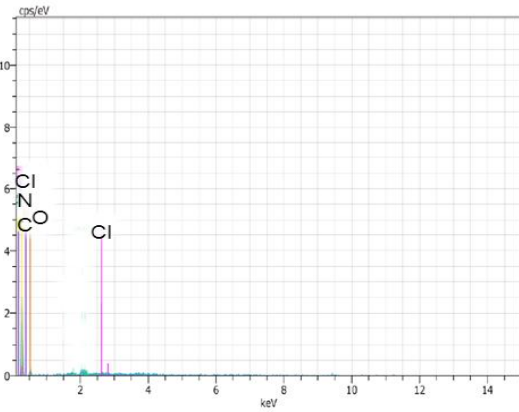
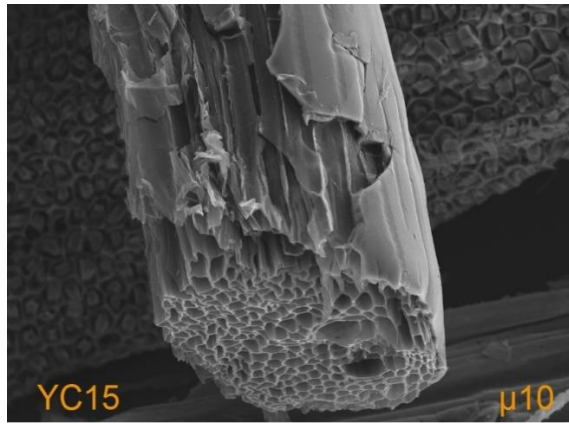
Şekil 8.49. Katı ürün ¹H-NMR spektrumu.

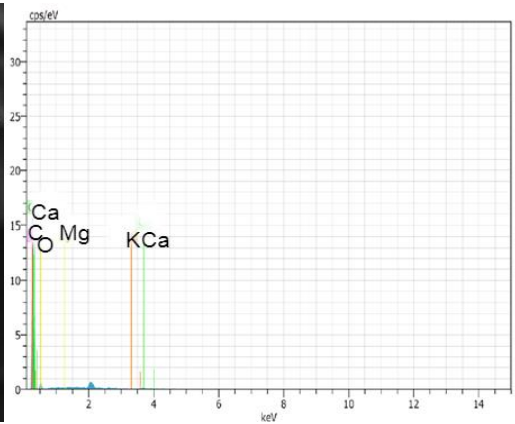
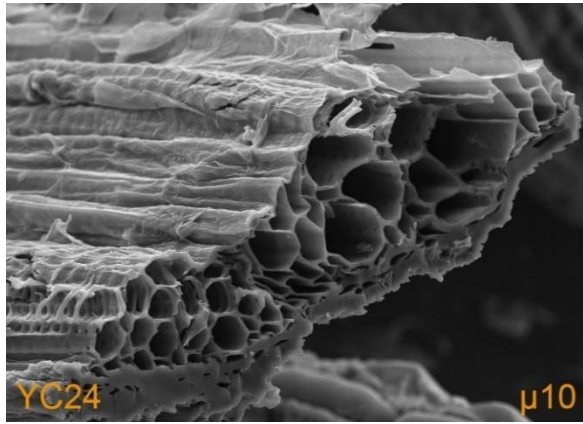
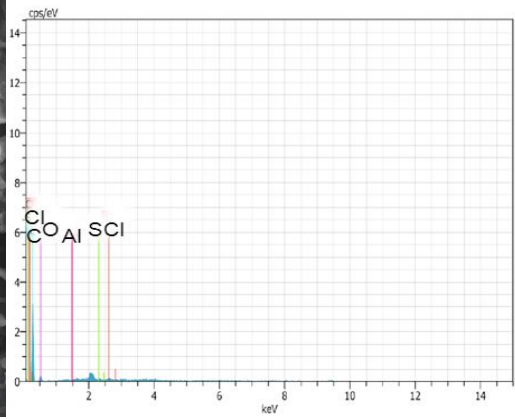
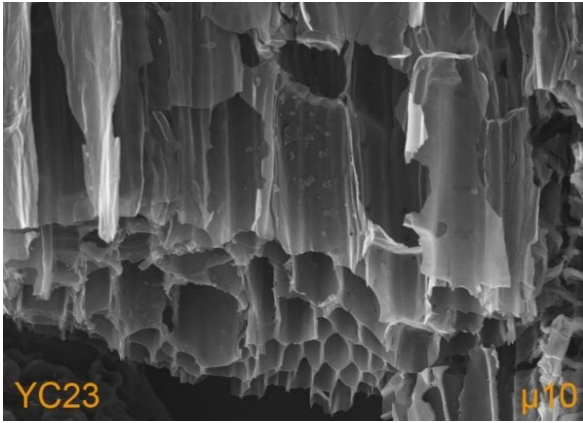
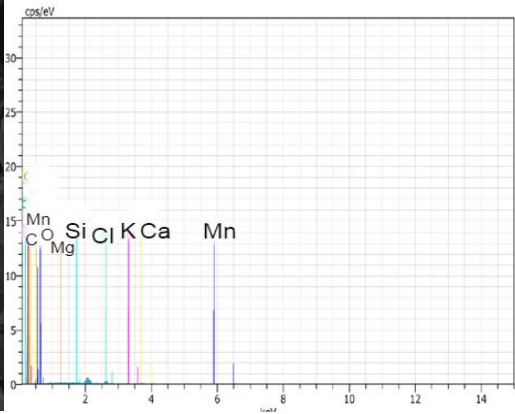
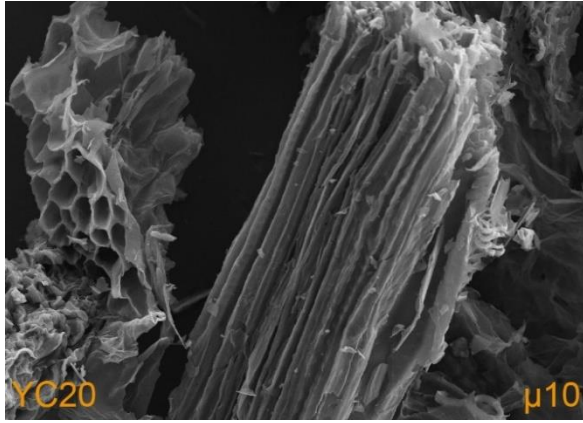
8.4.4. Katı ürünlerin SEM görüntüleri

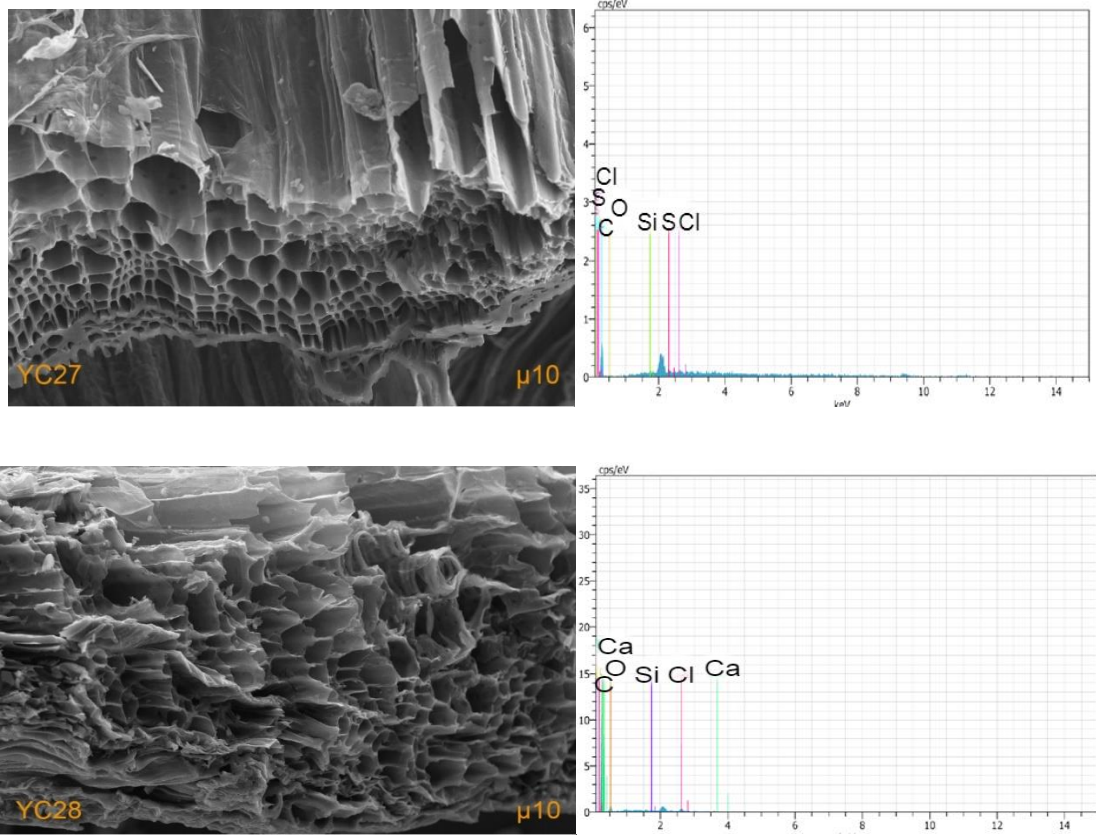
Hammadde ve ön işlem görmüş ürünlerinin pirolizinden elde edilen katı ürünlerin yüzeyi hakkında fikir edinmek ve ısıl işlem sonrasında yüzeyde meydana gelen değişimleri gözlemlemek için katı ürünlerin SEM fotoğrafları alınmıştır. . Katı ürünlerin SEM fotoğrafları Şekil 8. 50' de verilmiştir. Fotoğraflara bakıldığında hammaddeye göre katı ürünün yüzey alanının girinti ve çıkıntılarının daha da belirginleştiği daha gözenekli bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. EDX analizlerine bakıldığında katı ürünlerde de hammaddelerin içerdiği elementlerin bulunduğu görülmektedir. Kantitatif analiz uygulamak çok doğru olmamakla birlikte hammaddelerle (Şekil.8.7) karşılaştırıldığında karbona ait pikin tüm katı ürünlerde daha şiddetli olduğu görülebilir. Çarılarda başka dikkat çeken elementler, magnezyum, kalsiyum oksijen, potasyum, alüminyum, klor ve silisyumdur. Bu sonuçlar hammadde için uygulanan EDX ile de uyum içindedir.











Şekil 8.50. Katı ürünlerin SEM fotoğrafları

8.4.5. Piroliz katı ürünlerinin yüzey alanlarının belirlenmesi

Yonca atıklarından elde edilen charların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. 77 K’ de N₂ adsorpsiyon verileri ile Brunauer- Emmett- Teller (BET) tarafından geliştirilmiş eşitlik yardımıyla yüzey alanları hesaplanmıştır. N₂ adsorpsiyon analiz sonuçlarına göre bulunan gözenek çapları, gözenek hacimleri ve yüzey alanları Tablo 8.12. verilmiştir. Çok noktalı N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi EK 2’de verilmiştir. Tablo 8.12.’de verilen sonuçlara bakıldığında mikro gözenek oluşumu olmadığı görülmektedir. Fakat basınç altında, 500 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarındaki char örneklerinin yapısında sırasıyla %47.87 ve %43.04 mikro gözenek oluşumu tespit edilmiştir. Bu durum piroliz sıcaklığının 500 ve 600 °C’ e yükseldikçe, uçucu maddenin uzaklaştırılmasıyla mikro gözenek sayısının önemli ölçüde artması olarak açıklanabilir. Sonuçlar incelendiğinde 500 °C'nin üzerinde çalışılan piroliz sıcaklıklarının gözenek hacminde ve yüzey alanında bir azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bu durum yüksek piroliz sıcaklıklarının yapısal düzen, gözenek genişlemesi ve/veya komşu gözeneklerin birleşmesini baskın hale getirmesi ile açıklanabilir. Ayrıca yumuşama, erime,

ergitme ve karbonizasyon sonucunda biyocharlarda gözenekler kısmen tıkanabilir (Guo ve Lua, 1998; Mui vd., 2010).

Tablo 4. Yonca atığı katı ürünlerinin yüzey alan sonuçları.

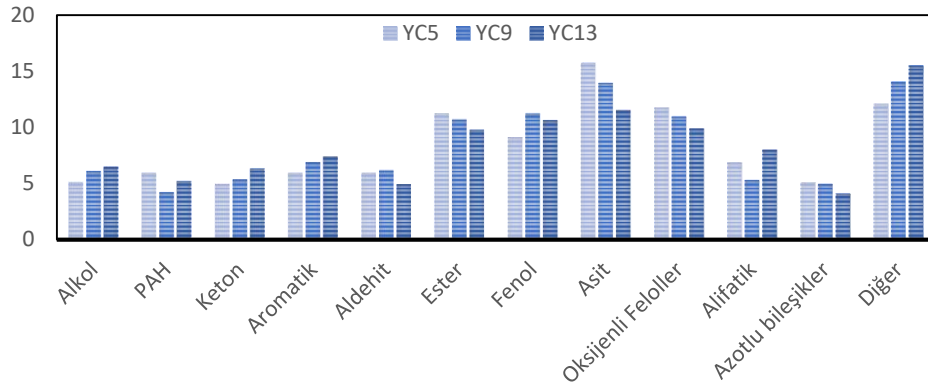
Örnek	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Mikro gözenek alanı (m ² /g)	Dış yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi	Ortalama gözenek çapı Å
YC 8	3,0196	0,010023	-	3,0196	-	215,5813
YC10	2,5964	0,008403	-	2,5964	-	237,3656
YC11	1,8928	0,008634	-	1,8928	-	281,6661
YC12	1,7974	0,008940	-	1,7974	-	308,6833
YC14	2,4398	0,007775	-	2,4398	-	230,9409
YC15	2,1037	0,007574	-	2,1037	-	254,3050
YC16	2,0428	0,009236	-	2,0428	-	306,8356
YC20	2,2889	0,009880	1,0956	1,1934	0,548 x10 ⁻³	172,6537
YC22	2,5878	0,008113	-	2,5878		220,9734
YC23	2,9973	0,009904	-	2,9973		245,8373
YC24	2,1299	0,009624	-	2,1299		402,8027
YC26	0,9820	0,008933	-	0,9820		815,4768
YC27	2,8658	0,010312	-	2,8658		260,5826
YC28	2,0437	0,010285	0,8797	1,1640	0,423 x10 ⁻³	201,3052

8.5. Py-GC/MS Deneylerinden Elde Edilen Sonuçlar

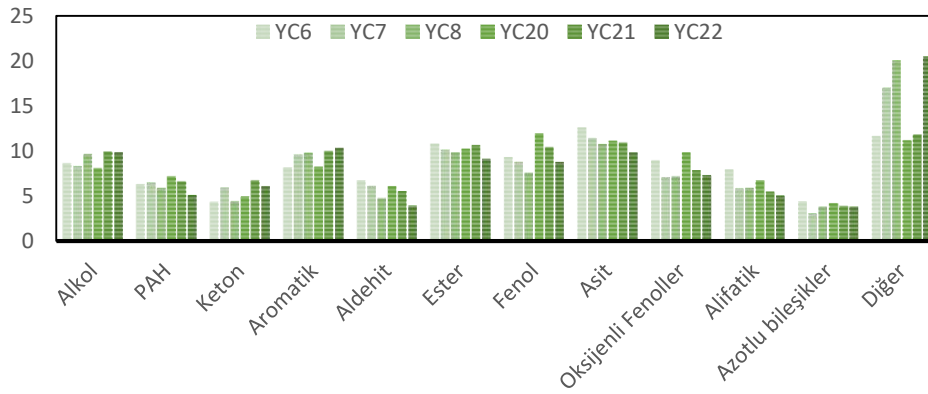
Hammaddelerin ve ön işlem uygulanmış hammaddelerin Py-GC/MS deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 8.51-54'de verilmiştir. Yonca atığının bozunmasından elde edilen ürünler hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasıyla elde edilmiş bileşiklerdir. Py-GC/MS deneyleri 500 °C, 550 °C ve 600 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça alkol ve aromatik bileşik oranlarının arttığı belirlenmiştir. Aromatik bileşiklerden benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen (BTEX), petrol ve tekstil endüstrilerinde ana hammadde olarak kullanılmaları nedeniyle özellikle katma değeri yüksek türlerdir. Artan sıcaklık nedeniyle oluşan piroliz buharları atmosferde daha uzun süre kalır ve böylece yeni oluşan tek halkalı aromatik bileşenler kendi aralarında ve diğer fonksiyonel gruplarla bağ oluşturur. Sıcaklık arttıkça aromatik fraksiyonda meydana gelen bu artış, polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) oranındaki artışı da açıklar. Ester bileşiklerinin %11'dan %9'a asit oranının ise 15'ten %11'e kadar azaldığı gözlemlenmiştir. Piroliz sıvı ürünlerinde asitlerin bulunması, güç veya ulaşım için yanma sistemlerinde korozyona neden olabildiği için istenmeyen bir durumdur; ancak, petrol ürünlerinden ayrılarak kimyasal hammadde olarak kullanılabilirler. Ayrıca aldehit bileşiklerinde azalma, alifatik bileşiklerde ise artış olduğu söylenebilir. Fenoller, yüksek ticari değerleri nedeniyle değerli ürünlerdir. Sıvı ürünlerde tanımlanan ana fenolik bileşikler fenoller, alkil fenoller ve metoksi fenollerdir. 550 °C'deki değerleriyle (%11,23) karşılaştırıldığında 600 °C piroliz sıcaklığında fenolik bileşik içeriğinin (%10,64) daha düşük değere sahip olmasının sebebi, piroliz esnasındaki dönüşüm reaksiyonlarından kaynaklanır (Naqvi, S. R. Vd., 2014).

Py-GC/MS sonuçlarına bakıldığında en yüksek alkol ve aromatik bileşik oranı teflon reaktörde ön işlem görmüş numunelerde gözlemlenmektedir. Yonca atığının bozunma ürününde yüksek bir oran olan %15,75 olarak belirlenen asit içeriğinin, asit ile ön işlem sonucunda elde edilen sıvı üründe %9,87'e düştüğü görülmüştür. Piroliz sıvı ürünlerinde asitlerin varlığı, aşındırıcı etkileri nedeniyle istenmeyen bir durumdur. H₃PO₄ ile ön işlemin yonca atığından elde edilen sıvı ürünlerde bulunan asidik bileşik miktarını düşürmesi yakıt kalitesi açısından bir avantaj olarak kabul edilebilir. Ön işlemde sonra fenol, ester, alifatik, asit ve azotlu bileşiklerde azalma belirlenmiştir. Fosforik asit uygulanan ön işlem biyokütle yapısında bulunan lignin oranını azaltmaktadır. Fenolik bileşenler, ligninin parçalanma ürünleri olduğu için, asitle doyurma oranı arttıkça ligninin de hidroliz olmasıyla birlikte elde edilen fenolik bileşiklerin oranı da azalmıştır. Ayrıca yonca atıklarının H₃PO₄ ile ön işleminden sonra oksijenli fenollerde %11'den %7'e azalma, polisiklik aromatik hidrokarbonlarda ise %5'ten

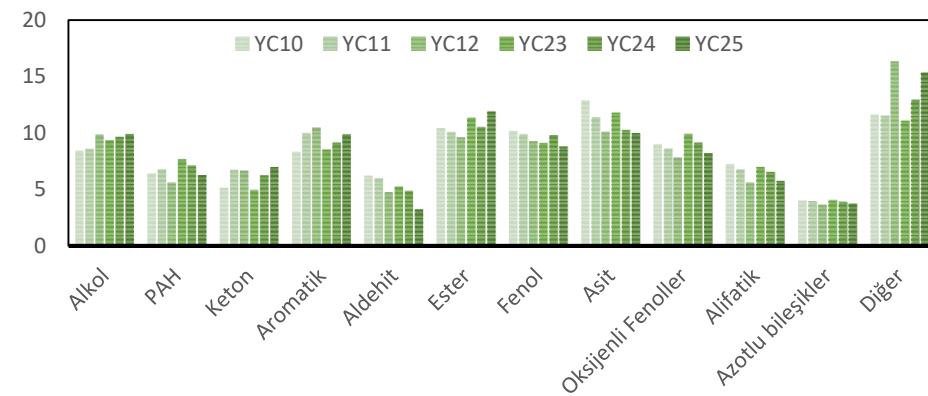
%7'e hafif artış görülmüştür (Ateş ve Işıkdag, 2009).



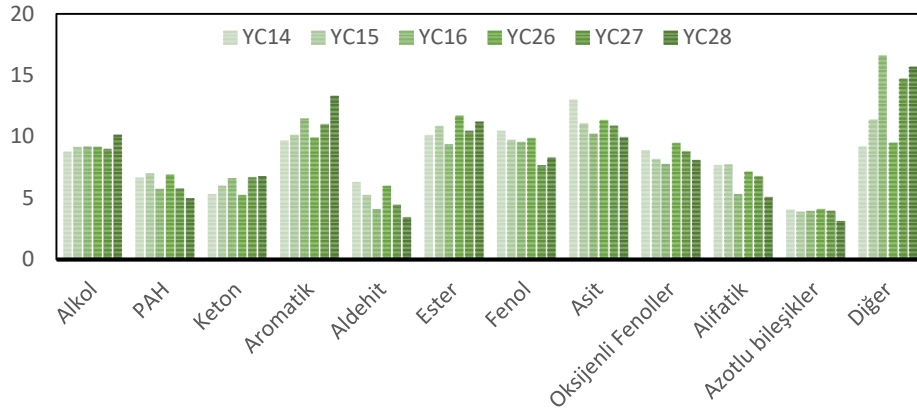
Şekil 8.51. Farklı sıcaklıklarda yonca atığının Py-GC/MS sonuçları



Şekil 8.52. Ön işlem görmüş yonca atığının Py-GC/MS sonuçları (500°C)



Şekil 8.53. Ön işlem görmüş yonca atığının Py-GC/MS sonuçları (550°C)



Şekil 8.54. Ön işlem görmüş yonca atığının Py-GC/MS sonuçları (600°C)

9. SONUÇ

Bu çalışmada yonca atığına % 0,5, % 1,0 ve % 2 oranlarında fosforik asit eklemesi ile iki farklı ön işlem uygulanmış ve iki ön işlemde de sıvı: katı oranı 15:1 olarak seçilmiştir. İlk işlemde biyokütle ve gerekli miktarda asit, bir beher içine konulduktan sonra su banyosuna yerleştirilmiş ve 30°C sıcaklıkta çalkalanmıştır. İkinci işlem biyokütle ve gerekli miktarda asit teflon reaktöre konduktan sonra etüvde 180 °C’de uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin piroliz reaktöründe belirli bir sıcaklıklarda pirolizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Uygulanan asit oranı arttıkça her iki ön işlem verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu ön işlemlerin amacı lignoselülozik yapının bozundurmak ve hammaddenin kül içeriğini uzaklaştırmaktır. Bu çalışmada yonca atığına uygulanan iki farklı ön işlemde de bu amaçlara ulaşılmıştır. İlk ön işlem hammaddenin %14.19 olan kül içeriğini % 1,60’a, ikinci ön işlem ise %2,87’e kadar azalttığı saptanmıştır. Hammaddenin lignoselülozik yapısının %2lik doyumalarda daha fazla parçalandığı görülmüştür.

Hammaddenin ve ön işlem görmüş ürünleri içerdikleri azot, karbon, hidrojen ve oksijen oranlarını belirlemek için elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin sahip olduğu ısıl değer 12,80 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Ön işlemden sonra bu değer yaklaşık 16,13 MJ/kg’a kadar yükselmiştir.

Biyokütlenin içerdiği inorganik madde miktarını ve asitle ön işlemin etkisinin belirlenmesi için hammadde ve ön işlemde elde edilen ürünlere XRF analizleri uygulanmıştır. Ön işlem uygulanması sonrasında yonca atığı içerisindeki istenmeyen inorganik maddelerin, asitle doyurma miktarı artmasıyla yapıdan daha fazla ayrıldığı saptanmıştır. Bu sonuçlar, asit miktarı arttıkça azalan kül miktarı ile uyum içindedir.

Fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR analizi yapılmış, hammadde ve ön işlem görmüş ürünlerden elde edilen spektrumlarda karbonil, eter, ester, alkol ve benzen türevlerine ait pikler görülmektedir. Hammaddeye uygulanan ön işlemlerden sonra hemiselüloz, selüloz ve ligninin sahip olduğu C-O bağlarının hidrolize uğraması sonucunda bu bağlara pik şiddetlerinde azalma saptanmıştır.

Hammaddenin ve katı ürünlerin yapısının aydınlatılması amacıyla ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları alınmıştır. Hammaddenin ¹H-NMR spektrumunda görülen farklı hidrojen türlerinin, kimyasal kayma değerleri ve spesifik proton tipleri baz alınarak alkoller, esterler, alkenler, fenolikler, aromatik bileşikler, katı ürünün hidrojen spektrumunda ise esterler,

alkenler ve aromatik bileşikleri saptanmıştır. Hammaddenin karbon iskeletinin belirlenmesi amacıyla ^{13}C -NMR spektrumu alınmış, selülozun yapısında bulunan altı farklı karbon, lignin yapısına ait aromatik, hemiselüloz yapısında bulunan metil karbon ve karbonil karbon gözlemlenmiştir.

Hammaddenin ve ön işlem sonrasında elde edilen ürünlere piroliz öncesi ısıl bozunma davranışlarının incelenmesi için termogravimetrik analizleri uygulanmıştır. Hammaddede piroliz tepkimeleri 560°C civarında son bulmuş ve yaklaşık % 78 kütle kaybı oluşmuştur. İlk ön işlemde elde edilen ürünlerde yaklaşık 530°C ' de sonlanan piroliz tepkimeleri ile yaklaşık % 84 kütle kaybı oluşurken, bir diğer ön işlemde pirolitik tepkimeler 515°C civarında tamamlanmış ve % 82 kütle kaybı kaydedilmiştir. Nem kaybından sonra görülen hemiselüloz selüloz ve lignin piklerinde ki değişim ön işlemin etkisini ortaya koymaktadır. Ön işlem, hammaddelerin hemiselüloz ve selüloz yapılarının kırılmasında etkili olmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda bozulan lignin yapısının sağlamlaşması nedeniyle maksimum bozunma sıcaklığında ön işlem sonrasında 320°C 'den 353°C 'e kadar artış göstermiştir.

Hammaddenin ve ön işlem görmüş ürünlerin piroliz deneyleri sonrasında ürün verimleri hesaplandığında, hammadde için katı ürün verimi en yüksek % 56, sıvı ürün verimi ise %25 olarak bulunmuştur. Ön işlem sonrasında sıvı ve katı ürün verimlerinde önemli bir değişim saptanmıştır. Su banyosunda uygulanan ön işlemde sonra sıvı ürün verimi yaklaşık %44'e, teflon reaktörde ise %41 olarak hesaplanmıştır. Katı ürün verimi hesaplandığında su banyosundan sonra en yüksek %55 olarak, teflon reaktör ön işleminden sonra bu değer % 41'e düşmüştür.

Hammaddelerin ve katı ürünlerin SEM görüntüsü karşılaştırıldığında ön işlem görmüş numunelerin yüzey morfolojisinde çok fazla değişimin gözlemlenmediği fakat irili ufaklı girinti ve çıkıntılarının olduğu söylenebilir. Pirolizden sonra elde edilen katı ürünlerin yüzey yapısında daha fazla değişiklik olduğu fark edilmiştir. Hammaddeye uygulanan ön işlem, piroliz sonrasında elde edilen katı ürünlerde kapalı olan kanalları açarak gözenek oluşumu sağlamış ve bu yüzden daha fazla gözenekli yüzeyler görülmektedir.

Yüzey alan sonuçlarına bakıldığında katı ürünlerde mikro gözenek oluşumu olmadığı görülmektedir. Fakat basınç altında, 500°C ve 600°C piroliz sıcaklıklarındaki char örneklerinin yapısında sırasıyla %47,87 ve %43,04 mikro gözenek oluşumu tespit edilmiştir. Bu durum piroliz sıcaklığının 500°C ve 600°C 'e yükseldikçe, uçucu maddenin uzaklaştırılmasıyla mikro gözenek sayısının önemli ölçüde artması olarak açıklanabilir. 500°C 'nin üzerinde çalışılan

piroliz sıcaklıklarının gözenek hacminde ve yüzey alanında bir azalmaya yol açtığı görülmektedir. Bu durum yüksek piroliz sıcaklıklarının yapıdaki düzeni, gözenek genişlemesini ve komşu gözeneklerin birleşmesini baskın hale getirmesi ile açıklanabilir. Ayrıca yumuşama, erime, ergitme ve karbonizasyon sonucunda biyocharlarda gözenekler kısmen tıkanabilir.

Sıvı ürünlerin yapısının aydınlatılması amacıyla $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alınmıştır. Sıvı ürünün ağırlıklı olarak aromatik bileşikler içerdiği saptanmıştır. Aromatiklerden sonra alifatik ve olefinik bileşiklerin sonuçları GC-MS kromatogram sonuçları ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ve FTIR ile karakterize edilmiştir. GC-MS sonuçlarına göre asitle ön işlem uygulandıktan sonra sonucunda sıvı üründe alifatik bileşiklerin, fenollerin büyük ölçüde azaldığı, aromatik bileşiklerin ve alkollerin ise arttığı görülmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında asitle ön işlemin sıvı ürün bileşimine etki ettiği, sıvı ürünün değerli kimyasallar için hammadde kaynağı olarak kullanılması için uygulanacak ön işlem ile sıvı ürün bileşenlerinin dağılımının değiştirilebilirliği söylenebilir. Diğer bir karakterizasyon yöntemi olan FTIR ile fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Gerek hammadeden elde edilen, gerekse asitle ön işlem görmüş numunlerden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumlarında kayda değer değişim olmadığı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, doğru şekilde değerlendirilmeyen, ısı enerjisi elde etmek için doğrudan yakılan yonca atıklarının pirolizi ile yararlı ürünlere dönüştürülmesinin uygun olacağı gözlemlenmiştir. Asitle ön işlemin pirolizden elde edilen sıvı ürünlerden değerli kimyasal madde üretiminde etkili sonuçlar verdiği görülmüştür. Yonca atıklarının pirolizinden elde edilen katı ürünlerin uygun sistemlerde yakılması sağlandığında, fosil yakıtlara nazaran daha temiz enerji üretimi sağlayabileceği, asitle ön işlemden sonra gübre olarak kullanım için daha elverişli hale geldiği, çeşitli yöntemlerle geliştirilerek aktif karbon üretiminde kullanılabileceği saptanmıştır.

KAYNAKÇA

- Acar Z., Tan M., Ayan İ., Önal Ö., Aşçı, Mut H., Başaran U., Gülümser E., Can M., Kaymak G.,** (2020) Türkiyede Yem Bitkileri Tarımının Durumu ve Geliştirme Olanakları, *Türkiye Ziraat Mühendisliği IX. Teknik Kongresi*, 529-551, 13-17
- Adıgüzel A.,** (2013). Biyoetanolün genel özellikleri ve üretimi için gerekli hammadde kaynakları, *BEU Fen Bilimleri Dergisi*, 2(2), 204-220
- Altınok, S., Karakaya, A., & Turk, J.** (2002). *Agric For. TUBİTAK*, 26, 11-16.
- Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V., & Parkin, I. P.,** (2018), Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso & Microporous MOFs, *Small Methods*, 2(11), 1800173.
- Atalla R.H. & VanderHart D.L.** (1999). The role of solid state ¹³C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15, 1–19
- Ayobami S., Teemu V., Sari P., Janne W., Kaisa R., Jouko V. & Reijo L. ,** (2020), Cost-effective FTIR & ¹H NMR spectrometry used to screen valuable molecules extracted from selected West African trees by a sustainable biochar process. *Scientific African* 8, e00315
- Bahng, M.-K., Mukarakate, C., Robichaud, D. J. & Nimlos, M. R.,** (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: *A review, Analytica Chimica Acta*, 651, 117-138
- Baiker, A.** (1985), Experimental methods for the characterization of catalysts. III. Electron microscopy, electron-probe microanalysis, Auger electron spectroscopy, photoelectron spectroscopy & secondary-ion mass spectroscopy, *International Chemical Engineering*, 25, 1, 38-46.
- Bamido, A. O.** (2018). Design of a fluidized bed reactor for biomass pyrolysis, *Doctoral dissertation, University of Cincinnati*.
- Ballesteros, I., Ballesteros, M., Manzanares, P., Negro, M. J., Oliva, J. M., & Sáez, F.** (2008), Dilute sulfuric acid pretreatment of cardoon for ethanol production, *Biochemical Engineering Journal*, 42(1), 84-91.
- Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S.,** (2019), Experimental methods in chemical engineering: specific surface area & pore size distribution measurements—BET, BJH, & DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.

- Basu, Prabir**, (2010). Biomass Gasification & Pyrolysis: Practical Design & Theory. Elsevier
- Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, A., & Hornung, U. (1999). Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste. *Chemical Engineering Science*,54(15-16), 3043-3051.
- Bolat, İ, Şensoy, H, & Özer, D.** (2016). Fiğ (*Vicia sativa L.*) ve yonca (*Medicago sativaL.*) ekimi yapılan toprakların mikrobiyal biyokütle C ve N içeriklerinin değerlendirilmesi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 66 (1), 244-255.
- Brahmachari G., Gorai D.**, (2006). Progress in the research on naturally occurring flavones & flavonols: An overview, *Current Organic Chemistry*, 10(8) 873-898.
- Bridgwater, A.V.**, (2003), Renewable fuels & chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 87, 102.
- Britannica, T.** (2020). Editors of Encyclopaedia. Argon. *Encyclopedia Britannica*
- Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramach&ran, K. B. & Ramakrishnan, S.** (2011), Chemical & physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review, Enzyme research, *Hindawi Access to Research*.
- Cen K., Zhang J., Ma Z., Chen D., Zhou J. & Ma H.** (2019). Investigation of the relevance between biomass pyrolysis polygeneration & washing pretreatment under different severities: Water, dilute acid solution & aqueous phase bio-oil. *Bioresource Technology*, 278, 26–33
- Chen D., Gao D., Capareda S.C., Huang S., Wang Y.**, (2019). Effects of hydrochloric acid washing on the microstructure & pyrolysis bio-oil components of sweet sorghum bagasse, *Bioresour. Technol*, 277, 37-45
- Chen D. , Gao D. , Huang S. , Capareda S. C. , Liu X., Wang Y., Zhang T., Liu Y. & Niu W.**, (2021), Influence of acid-washed pretreatment on the pyrolysis of corn straw: A study on characteristics, kinetics & bio-oil composition, *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 155, 105027
- Choi, S. J., Park, S. H., Jeon, J. K., Lee, I. G., Ryu, C., Suh, D. J., & Park, Y. K.** (2013). Catalytic conversion of particle board over microporous catalysts. *Renewable Energy*, 54, 105-110.
- Clark, J. H. & Deswarte, F.**, (2008). Introduction to chemicals from biomass, *Green Chemistry Centre, University of York, UK, Wiley Publication*.
- Cullity B.D.**, (1996), X ışınlarının Difraksiyonu, *İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları*,

İstanbul.

Çiçek, B. N., Öztürk, M., & Özek, N., (2009). Renewable energy market conditions & barriers in Turkey, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13, 1428-1436

Dai L., Wang Y., Liu Y. & Ruan R. (2020). Microwave-assisted pyrolysis of formic acid pretreated bamboo sawdust for bio-oil production. *Environmental Research*, 182, 1-6.

Das O. & Sarmah A. K. (2015). Value added liquid products from waste biomass pyrolysis using pretreatments. *Science of the Total Environment*, 538, 145–151.

Demirbas A., Pehlivan E., & Altun T., (2006). Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, biochar & bio-oil sources. *Journal of Hydrogen Energy*, 31, 613–20.

Donahue, W. S., & Brandt, J. C. (2009). Pyrolysis: Types, processes, and industrial sources and products. *Nova Science Publishers*.

Erdik, E. (1993), Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, *Gazi Büro Kitabevi, Ankara*.

Freitas J.C.C, Bonagamba T.J. & Emmerichb F.G. (2001) Investigation of biomass- & polymer-based carbon materials using ¹³C high-resolution solid-state NMR. *Carbon* 39 535–545

Gokcol, C., Dursun B., Alboyacı B. & Sunan E., (2009). Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey, *Energy Policy*, 37, 424–431

Gündüz, T. (2002), İ instrumental Analiz, *Gazi Kitabevi, Ankara*, 1357.

Hoang A. T., Nizetic S., Ong H. C., Chong C. T., Atabani A. E. & Pham V. V., (2021), Acid-based lignocellulosic biomass biorefinery for bioenergy production: Advantages, application constraints, & perspectives, *Journal of Environmental Management*, 296 113194.

Hong T. & Shu-rong W. (2009). Experimental study of the effect of acid-washing pretreatment on biomass pyrolysis. *Journal Of Fuel Chemistry & Technology*, 37(6), 668-672.

Hoşgün E. Z. (2015). *Fındık kabuğuna uygulanan ön işlemlerin enzimatik hidroliz yöntemi ile şeker üretimine etkisi.* (Yayımlanmış yüksek doktora tezi) Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Jameel, H., & Keshwani, D. R. (2017). Thermochemical conversion of biomass to power and fuels. *In Biomass to renewable energy processes* (pp. 375-421). CRC Press.

Johannes Lehmann & Stephen Joseph, (2009). Biochar for Environmental Management: Science & Technology, *Earthscan*.

- Julien, S., Chornet, E., & Overend, R. P.** (1993). Influence of acid pretreatment (H₂SO₄, HCl, HNO₃) on reaction selectivity in the vacuum pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 27(1), 25-43.
- Karadaş K.,** Iğdır İlinde Yonca Üretimi ve Ekonomik Önemi, *Zeugma II. Uluslararası Multidisipliner Çalışmalar Kongresi*, 334-343, 18-20 Ocak 2019.
- Kaygusuz, K., & Turker, M. F.,** (2002). Biomass energy potential in Turkey, *Renewable Energy*, 26, 661–678.
- Keshwani, R.D.,** (2010), Biomass Chemistry, *Biomass to Renewable Energy Processes*, 2, 7-40.
- Khan, S. R., Zeeshan, M., & Masood, A.** (2020). Enhancement of hydrocarbons production through co-pyrolysis of acid-treated biomass & waste tire in a fixed bed reactor. *Waste Management*, 106, 21-31.
- Klug, H. P., & Alexander, L. E.** (1974), X-ray diffraction procedures: *for polycrystalline & amorphous materials* (p. 992).
- Koç, A. & Tan, M.,** (1997), Tüylü Yonca (*Medicago papillosa* Boiss.)’nın Bazı Tarımsal Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma, *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 6(1), 43-48
- Kuglarz, M., Alvarado-Morales, M., Dąbkowska, K., & Angelidaki, I.** (2018). Integrated production of cellulosic bioethanol & succinic acid from rapeseed straw after dilute-acid pretreatment. *Bioresource technology*, 265, 191-199.
- Kurchania, A.,** (2012), Biomass Energy. Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, *Chemistry & Materials Science*. 91-122.
- Sanders, J., Langevald, H., Kuikman, P., Meeusen, M., & Meijer, G.** (Eds.). (2010). The biobased economy: biofuels, materials and chemicals in the post-oil era. *Routledge*.
- Lee, J.,** (1997), Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol, *Journal of Biotechnology*, 56, 1-24.
- Liu Z., Tan X., Zhuang X., Yang H., Chen X., Wang Q. & Chen H.** (2022). Coupling of pretreatment & pyrolysis improving the production of levoglucosan from corncob. *Fuel Processing Technology*, 228, 1-10.
- Lu, X., Han, T., Jiang, J., Sun, K., Sun, Y., & Yang, W.** (2020). Comprehensive insights into

the influences of acid-base properties of chemical pretreatment reagents on biomass pyrolysis behavior & wood vinegar properties. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 151, 104907.

Meszaros, E., Jakab, E., & Varhegyi, G., (2007). TG/MS, Py-GC/MS & THM-GC/MS study of the composition & thermal behaviour of extractive components of *Robinia pseudoacacia*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, 61-70

Naqvi, S. R., Uemura, Y., & Yusup, S. B. (2014). Catalytic pyrolysis of paddy husk in a drop type pyrolyzer for bio-oil production: The role of temperature and catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 57-62.

Ozyurt, O., (2010). Energy issues & renewables for sustainable development in Turkey, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14, 2976-2985

Raveendran, K., Ganesh, A. & Khilar, K.C., (1995), Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics, *Fuel*, 74, 1812-1821.

Rutherford, D. W., Wershaw, R. L., & Cox, L. G., (2004). Changes in Composition & Porosity Occurring During the Thermal Degradation of Wood & Wood Components, *Scientific Investigations Report -5292*

Saracoglu, N., (2010). The Biomass Potential of Turkey for Energy Production: *Part II Energy Sources, Part B: Economics, Planning, & Policy*, 5, 384-389

Saynik, P. B. & Moholkar V. S. (2021). Investigations in influence of different pretreatments on *A. donax* pyrolysis: Trends in product yield, distribution & chemical composition. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 158, 1-10.

Selvi, D., (2008). Hydrogen and/or methane production by lignocellulosic biomass gasification in supercritical water, *Unpublished master's thesis*, Ege University, Izmir, Turkey.

Sharma R.K., J.B. Wooten, Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R., (2004), Characterization of chars from pyrolysis of lignin, *Fuel* 83 1469–1482.

Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., ve Hajaligol M.R, (2001), Characterisation of chars from biomass-derived materials: pectin chars, *Fuel*, 80, 1825-1836

Smith, B.C. (1996), Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Soltes, E. J., & Elder, T. J. (2018). *Pyrolysis. In Organic chemicals from biomass* (pp. 63-99). CRC Press.

Stefanidis, S. D., Heracleous, E., Patiaka, D. T., Kalogiannis, K. G., Michailof, C. M., & Lappas, A. A. (2015). Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality

biomass. *Biomass & Bioenergy*, 83, 105-115.

Turkish Electricity Transmission Company (TEIAS), (2009). Electricity generation transmission statistics of Turkey, *Turkish Electricity Transmission Company General Management Rpc Department, Ankara, Turkey*

Vural E. G. (2019). *Lignoselülozik biyokütlenin Isıl dönüşümüne hidrotermal ön işlemin etkilerinin incelemesi*. (Yayımlanmış yüksek lisans tezi) Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yaman, S., (2004). Pyrolysis of biomass to produce chemicals & feedstocks, *Energy Conversion & Management*, 45, 651- 671

Yamin H., Wang, S., Wang Q., He, Z., Lin, X., Xu, S., Ji, H. & Li, Y. (2017). Effect of different pretreatments on the thermal degradation of seaweed biomass. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 2271-2281.

Yozgath, O., Başaran, U., Gülümser E., Hanife M. U. T., & Doğrusöz, M. Ç. (2019). Yozgat ekolojisinde bazı mısır çeşitlerinin morfolojik özellikleri, verim ve silaj kaliteleri. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22(2), 170-177.

Yuksel, I., (2010). Energy production & sustainable energy policies in Turkey, *Renewable Energy*, 35, 1469-1476

Yuksel, I., (2008). Global warming & renewable energy sources for sustainable development in Turkey, *Renewable Energy*, 33, 802-812

Zhang, L., Liu, R., Yin, R., & Mei, Y. (2013). Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 24, 66-72.50.

Zuo S., Xiao Z. & Yang J. (2012). Evolution of gaseous products from biomass pyrolysis in the presence of phosphoric acid. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 95, 236–240.

Wang, H., Srinivasan, R., Yu, F., Steele, P., Li, Q., & Mitchell, B. (2011). Effect of acid, alkali, & steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood. *Energy & Fuels*, 25(8), 3758-3764.

Wiebren de J. & J. Ruud van Ommen, (2015), Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future. *Fundamentals of Conversion Processes*. J. Wiley & Sons, Inc.,

World Energy Council, (2010). *Survey of Energy Resources*, London, United Kingdom.

EKLER

EK 1. Sıvı ürünlerin GC/MS sonuçları

Tablo 1. Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC13)

Alıkonma süresi	% Alan	Bileşen ismi
3.442	0.01	bicyclo[1.1.1]pentane-1,3-dithiol
3.556	0.05	10-Hydroxy-9-methoxy-4,10b-[(N-methyl)iminoethano]tetrahydrophenanthren
5.845	0.17	Furfural
5.980	0.47	2-Cyclopenten-1-one
6.345, 6.496	0.63	2-Furanmethanol
6.740, 6.828	0.51	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
7.010	0.09	Pyridine, 3-methyl-
7.249	0.11	1,3,5,7-Cyclooctatetraene
7.888	0.12	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
7.967	0.16	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
8.225	0.76	2(3H)-Furanone, dihydro-
8.662	0.09	Benzenamine, 3-methyl-
9.393	0.05	Benzene, (1-methylethyl)
9.547	0.12	Carbonothioic acid, O-(1,1-dimethylethyl) S-phenyl ester
9.645	0.09	1-Acetoxy-2-butanone
9.775	0.28	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl
10.131	0.07	2(5H)-Furanone, 3-methyl
10.492	1.34	Phenol
10.937	0.32	2-Furanmethanol, tetrahydro-
11.906	0.65	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
12.056	0.26	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
12.337	0.07	4-Methyl-5H-furan-2-one
12.718	0.58	Phenol, 2-methyl-
13.008	0.06	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-
13.557	2.32	Phenol, 2-methoxy-
14.166	1.40	Pentanal
14.728	0.50	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
14.990	0.28	3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 1-methyl-
15.322	0.26	Tetracyclo[4.2.1.1(2,5).0(9,10)]deca-3,7-diene
15.579	0.63	Phenol, 2,4-dimethyl-
15.890	0.36	3-Pentanone, 2-methyl-4-phenyl-
16.308	0.83	Phenol, 3-ethyl-
16.545	0.23	2-Cyclohexene-1-methanol, 2,6,6-trimethyl-
16.784	0.64	Benzene, 1,4-dimethoxy-
16.969	0.11	Pyrazine, 2-methyl-5-(1-propenyl)-, (E)-
17.075	0.25	Phenol, 2,4-dimethyl-
17.403	0.12	Cyclohexanone, 4-acetyl-
17.807	0.53	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
17.990	0.51	2,3-dihydro-benzofuran
18.257	0.81	Benzenemethanethiol
18.984	0.69	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-
19.358	0.72	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
19.465	0.12	1-Indanone
19.550	0.26	p-Hydroxybenzyl alcohol
19.765	0.19	Hexadecane

Tablo 1. (Devam Ediyor)Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC13)

20.427	1.32	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-
20.776	0.56	1,4-benzenediol
21.538	1.49	Phenol, 2,6-dimethoxy-
21.869	0.29	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
22.139	0.28	2-Heptanone, 3-propylidene-
22.365, 32.360	0.37	Octadecane,
22.556	0.42	Tetradecane
23.014	0.61	Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-
23.383	0.40	Pent-1-in-3-en,-4-methyl-3-phenyl
23.915	0.37	Cinnamylideneamine, N-Allyl-
24.149	1.33	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
24.515	0.17	1,3-Disilaindan, 1-methyl-
24.586	0.21	4-Hydroxymenthofuran
24.839	0.34	3-Phenyl-2-ethoxypropylphthalimide
25.065	0.43	Tridecanoic acid, 2-ethyl-2-methyl-, ethyl ester
25.218	0.40	Pentadecane
25.465	0.20	3-(1-Ethyl-1-methyl-4-pyrrolidin-1-yl-but-2-ynyloxy)-propionitrile
25.645	0.29	3-Ethyl-5,6,7,8-tetrahydroquinoline
25.915	0.18	Methyl hexadecadienoate
26.167	0.48	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
26.432	0.69	Homovanillyl alcohol
27.028	0.41	Glucose propylglycoside tetraacetate
27.190	0.43	4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde
27.888	3.55	Diethyl Phthalate
28.069, 30.440, 29.254	1.55	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
28.405	0.38	4-sec-Butoxy-2-butanone
28.690	0.28	Benzimidazole, 2-isopropyl-, 3-oxide
29.609	0.29	2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride
29.940	0.32	1-Octadecanol,
30.108	0.25	Heptadecane
30.671	0.46	Furaldehyde phenylhydrazone
31.316	0.61	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
31.840	0.16	9-Octadecenoic acid -
32.134	0.46	Desaspidinol
32.465	0.35	Oxirane, [(dodecyloxy)methyl]-
33.262	0.87	Neophytadiene
33.437	1.9	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
33.740, 34.182, 34.651, 35.355	24.54	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)
35.090	13.16	Methyl palmitate
35.489	0.56	Oxacycloheptadec-8-en-2-one
35.795	0.82	5,10-diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1h,6h-dipyrrolo[1,2-a
36.352	4.38	Pentadecanoic acid
36.965	0.23	2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride
37.491	0.47	di-2-Pyridyl ketone oxime
37.740	0.08	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-
38.015	0.17	Heptadecanoic acid
38.116	0.08	Octadecanoic acid, 2-propenyl ester

Tablo 1. (Devam Ediyor)Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC13)

38.290	0.20	1-Pentadecanol
38.635	0.83	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester
39.090	0.21	Methyl stearate
39.693	2.3	Linoleic acid
40.036	0.84	Oleic acid
40.388	0.69	Nonadecanamide
40.615	0.22	2-Methoxymyristic acid
40.762	0.36	Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)
41.065	0.26	Hexadecadienoic acid, methyl ester
41.415	0.17	Palmitoyl chloride
42.108	0.42	1-Nonadecene
42.627	0.20	9-Octadecenal, (Z)-
43.015	0.08	Cyclohexane, eicosyl-
43.466	0.40	2-(4'-Nitrobutyryl)cyclooctanone
43.840	0.17	9-Hexacosene
44.115	0.06	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-
44.558	0.15	Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-
45.501	0.14	1-Tricosene
46.090	0.07	Docosanoic acid, methyl ester
46.520	0.06	2-ethylhexyl phthalate ester
47.168	0.17	Octacosane
47.542	0.14	Eicosanoic acid, 2,3-bis(acetyloxy)propyl ester
48.468	0.06	10,11-Dihydro-10-hydroxy-2,3-dimethoxydibenz(b,f)oxepin
49.215, 50.690	0.12	Tetracosanoic acid, methyl ester
50.120	0.33	1-Docosanol
51.665, 53.262, 59.973, 48.712	0.90	Tetratetracontane
52.201	0.04	Methyl triacontanoate(ester)
53.521	0.11	Bicyclo[4.4.0]dec-2-ene-4-ol, 2-methyl-9-(prop-1-en-3-ol-2-yl)-
53.665	0.04	9-Octadecenamamide, (Z)-
53.976	0.05	Cholest-5-ene, 3-bromo-, (3.beta.)-
54.625	0.28	Stigmasterol
55.188	0.94	Hexatriacontane
57.316	0.09	Nonacosane
60.836	0.04	2-Nonadecanone

Tablo 2. Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC16)

Alıkonma süresi	% Alan	Bileşen ismi
3.475	1.00	Methyl5,5-dimethoxy-4,4-dimethyl-3-hydroxy-2-vinylpentanoate
3.522, 3.566, 3.622	6,46	bicyclo[1.1.1]pentane-1,3-dithiol
4.118, 4.271	0.79	Toluene
4.830	0.11	2-Hexyl acetate
5.691, 5.822	4,72	2-Furancarboxaldehyde
6.320, 6.438	0.91	2-Furanmethanol
6.681	0.22	2,5-Cyclooctadien-1-ol, acetate
6.757	0.52	2-Propanone, 1-(acetyloxy)

Tablo 2. (Devam Ediyor)Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC16)

7.284	0.11	Styrene
7.780	0.17	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
7.841, 7.918	0.28	2-Acetylfuran
8.067	0.82	2(5H)-Furanone
8.454	0.24	2-Methylpentanol
9.511	1,22	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-
9.596	1,53	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
9.998	0.40	6-Methyl-2-pyrimidone
10.413	0.81	Phenol
10.644	0.65	2,2-diethyl-3-methyloxazolidine
10.795	0.17	Pyridine, 3-methoxy-
11.416	0.56	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde
11.811	4,18	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
11.987	0.40	2,3-Dihydroindene
12.145	0.16	4-Methyl-5H-furan-2-one
12.620	0.38	Phenol, 2-methyl-
12.958	0.38	Furan, 2-pentyl-
13.301	1,63	Phenol, 4-methyl-
13.518	2,1	Phenol, 2-methoxy-
13.764	0.48	Oxetane, 2-propyl-
13.875	0.29	Benzofuran, 7-methyl-
14.095	0.30	2-Amino-5,6-dihydro-4,4,6 trimethyl-4H-1,3-oxazine -
14.245	0.19	Levoglucosenone
14.394	0.72	Maltol
14.562	0.24	3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
15.041	0.14	Benzyl nitrile
15.519	0.76	Phenol, 2,3-dimethyl-
15.754	0.43	Pinanol
15.935	0.09	2-Butanone, 4-(5-methyl-2-furanyl)-
16.151	0.54	p-Ethylphenol
16.265	0.22	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
16.364	0.18	Methyl 3-ethyl-2-pentenoate
16.554	0.49	Bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diol
16.750	2,04	2-Methoxy-4-methylphenol
16.925	0.17	Phenol, 3,4-dimethyl-
17.364	0.24	Alpha-methyl cinnamic aldehyde
17.600	0.81	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
17.810	1,34	2,3-dihydro-benzofuran
18.075	0.10	2,3-Dimethoxytoluene
18.215	0.41	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-
18.451	0.09	Furan, 2,5-dimethyl-
18.679	0.83	.Alpha.-.beta.-d-ribose, 1,3-di-o-acetyl-
18.853	0.16	Benzenemethanol, 4-ethyl-
19.043	0.36	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-
19.165	0.08	4,2,7-Ethanylylidencyclopenta[b]pyran-9-one,2,3,4,4a,7,7a-hexahydro-7a-me belki sileriz
19.318	1,51	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
19.746	0.14	Tetradecane

Tablo 2. (Devam Ediyor)Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC16)

20.168	0.63	Acetic acid 5-hydroxy-4-nitro-tetrahydro-pyran-3-yl est
20.372	1,89	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-
20.727	0.34	2-Hexenoic acid, 2-methyl-
21.277	0.19	9-Octadecene-
21.441	1,21	Phenol, 2,6-dimethoxy-
21.560	0.40	Eugenol
21.816	0.27	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
21.915	0.10	Dodecane, 2,6,10-trimethyl
22.043	0.20	(R)-(+)-2,2,2-Trifluoro-N-(3-pyrrolidinyl)acetamide
22.340	0.10	3-Hexadecene, -
22.443	0.07	1H-Indole, 3-methyl-
22.549	0.21	Tetradecane
22.635	0.19	Cyclopropan, 1-(1-hydroxyethyl)-2-methylen-1-phenyl-
22.860	0.32	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy-
22.954	0.24	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
23.146	0.13	.alpha.-Furfuryliden-.alpha.-furylmethylamine
23.245	0.06	Naphthalene, 1,4-dimethyl-
23.475	0.18	2,3,4,5-tetraacetyl-1-o-methyl-d-xylitol
23.592	0.09	Propanenitrile, 3-(1-azepanyl)-3-oxo-
23.686	0.13	2-Acetyl-4,4-dimethyl-cyclopent-2-enone
23.798	0.22	Salicylic acid, furfurylidenehydrazide
24.065	2.09	1,2,4-Trimethoxybenzene
24.218	0.22	Nonadecane
24.477	0.38	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene
24.723	0.15	1H-Indole-2,3-dione, 1-methyl-
24.868	0.20	2H-1,5-Benzodioxepin, 3,4-dihydro-3-methylene-
25.006	0.14	1-Tridecene
25.095	0.10	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,5,7-tetramethyl-
25.205	0.59	2-Pentanone, 4-methyl-1-(2,3,4,5-tetrahydro-5-methyl[2,3'-bifuran]-5-yl)-
25.423	0.20	p-Cresyl glycidyl eter
25.575	0.14	5-Benzyl-2-t-butyl-6-methyl-[1,3]dioxan-4-one
25.825	0.29	3-Acetoxydodecane
25.935	0.17	1-(0-ISOPROPYLPHENYL)-2-THIOUREA
26.098	0.66	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
26.318	0.61	Propan-2-one, 1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)-
26.845	1,08	1-Nitro-.beta.-d-arabofuranose, tetraacetate
27.107	0.67	Butylated Hydroxyanisole
27.641	0.87	Benzene, 1-methyl-4-(methylsulfonyl)-
28.185	1.00	Acetic acid 5-hydroxy-4-nitro-tetrahydro-pyran-3-yl est

Tablo 3. Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC28)

Alıkonma süresi	% Alan	Bileşen ismi
3.342,3.493	0.11	Methyl (1'R,2S)-2-(2',3'-dihydro-1'-hydroxy-3'-oxo-1'H-isoindol-2'-yl)-3-meth
3.435	0.06	Pyrrolidin-2-one, 5-heptyl-
3.458	0.07	bicyclo[1.1.1]pentane-1,3-dithiol
3.540	0.14	cis-15-methoxycarbonyl-3-ethenyl-4-benzylthio-1,2,5-thiadiazolidine
3.961	0.02	3-Penten-2-one, (E)-
4.137, 4.290	0.11	Benzene, methyl-
4.346	0.15	Butanedioic acid
4.460	0.17	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-
4.893	0.12	2-Hexyl acetate
5.085	0.04	3-propoxypropiononitrile
5.321, 5.735, 6.038	3.57	Furfural
6.697	0.37	Benzene, 1,2-dimethyl-
6.868	0.50	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-
7.175	0.08	Tetrahydropyran-3-one
7.351	0.33	Benzenepropanoyl bromide
7.528	0.19	Imidazole, 2-acetoxy-
7.705	0.03	Butanoic acid, 3-methyl-
7.779	0.04	2,4 hexadienal, trans-,trans -
7.865	0.13	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-
7.982	0.14	Ethanone, 1-(2-furanyl)-
8.088	0.10	5-Methyl-2-furfural
8.202	0.18	2(5H)-Furanone
8.383	0.18	Pentanoic acid, 4-methyl-, methyl ester
8.476	0.10	5-Hexenoic acid
8.583	0.34	2,5-Hexanedione
9.042	0.04	Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one
9.166	0.07	6-methylene-bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-one
9.255	0.04	2,5-DIMETHYL-3(2H)FURANONE
9.423	0.08	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-
9.778	1.97	2-n-Propyl-5-oxohexanal
10.216	0.26	2-Methyl-cis-2,trans-4-hexadienedioic acid
10.412	0.09	Benzene, 1,2,4-trimethyl-
10.541	0.17	(S)-2-Chloro-4-methylvaleric acid
10.730	0.49	Phenol
10.922	0.87	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-
11.285	0.12	Benzene, 1-methoxy-4-methyl-
11.435	0.04	2,3-Dihydroindene
12.182	1.53	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-
12.398	0.70	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
12.973	0.56	Phenol, 2-methyl-
13.740	2.70	Phenol, 4-methoxy-
14.072	0.38	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-
14.626	0.74	3 hexenoic acid
14.958	0.81	Maltol
15.592	0.34	Benzene, (1-methyl-2-propynyl)-

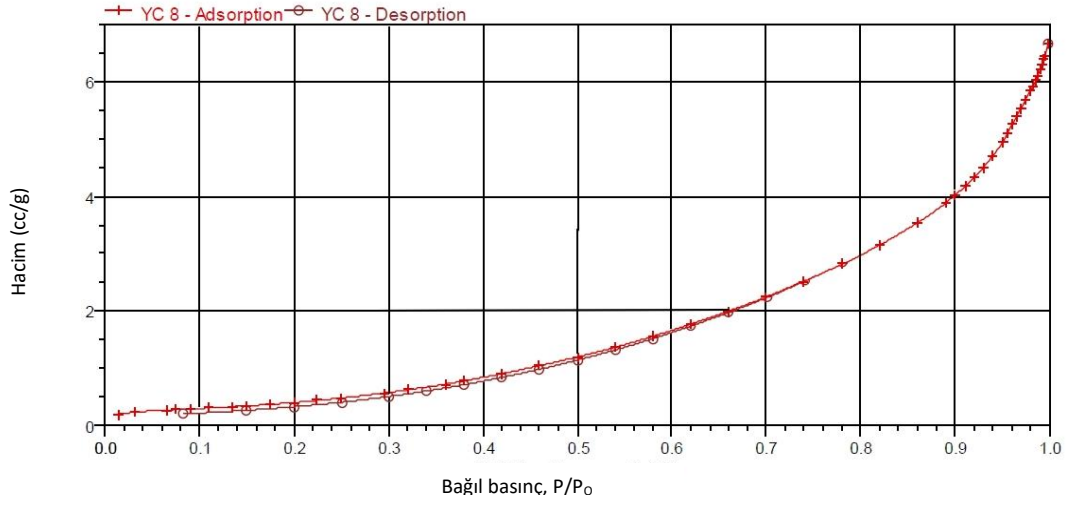
Tablo 3. (Devam Ediyor)Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC28)

15.818	0.48	Phenol, 2,5-dimethyl-
16.478	1.25	Phenol, 3-ethyl-
17.010	2.04	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
17.260	0.40	4-(Decyloxy)benzaldehyde
17.452	0.27	Benzofuran, 4,7-dimethyl-
17.593	0.23	2(3H)-Benzofuranone, hexahydro-3-methylene-
18.155	0.99	Benzofuran, 2,3-dihydro-
18.602	2.39	1,3-Benzenediol
19.554	3.85	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-
20.319	0.32	1,4-Methanonaphthalene, 1,4-dihydro-
20.620	1.09	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-
21.085	1.73	9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-ol, acetate
21.761	1.68	Phenol, 2,6-dimethoxy-
21.991	0.33	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-
22.386	1.09	Cyclopentane, 1-pentyl-2-propyl-
22.772	0.18	Benzoic acid, 2,4,5-trimethyl-
22.948	0.19	Naphthalene, 1,7-dimethyl-
23.124	0.24	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
23.353	0.90	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy-
23.876	0.64	Xylopyranose, 3-deoxy-3-fluoro-, triacetate, .beta.-d-
24.356	2.04	1,2,4-Trimethoxybenzene
24.624	0.49	Ethanone, 1-(2,3,4-trihydroxyphenyl)-
24.874	0.43	2-isopropyl-2,5-dimethylcyclohexanone-6,6-d2
25.171	0.79	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,5,7-tetramethyl-
25.659	0.71	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-
25.931	0.40	2-Hydroxy-5-methylisophthalaldehyde
26.360	0.88	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-
26.762	1.42	Propan-2-one, 1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)-
27.099	0.20	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-
27.395	0.74	4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde
27.564, 40.432	4.37	Octadecanoic acid
27.749	0.74	Undecane, 2-methyl-
27.936	0.84	propano 3-methoxy-4-hydroxyphenone
28.273, 29.431, 30.681	2,3	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-
28.918	0.60	Tetracosane, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-
29.211	0.79	Hexanoic acid, 2-bromo-4-fluorophenyl ester
29.626	0.76	Hexadecane, 1-chloro-
29.961	0.39	17-Pentatriacontene
30.139	0.50	Undecane, 5-ethyl-5-propyl-
30.395	0.24	9H-Fluorene, 1-methyl-
30.876	0.80	Psoralene
31.115	0.50	Clavolonine
31.633	1.19	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
32.050	0.52	Tetradecanoic acid
32.483	1.18	Desaspidinol
32.719	0.47	Nonanoic acid, 9-phenyl-, methyl ester
33.305, 34.220	1.84	Neophytadiene
33.492	0.65	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
33.816	0.60	3,7,11,15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol
34.470	0.44	Camphor-10-sulfonic acid, (3-methylenecyclopentyl)methyl ester

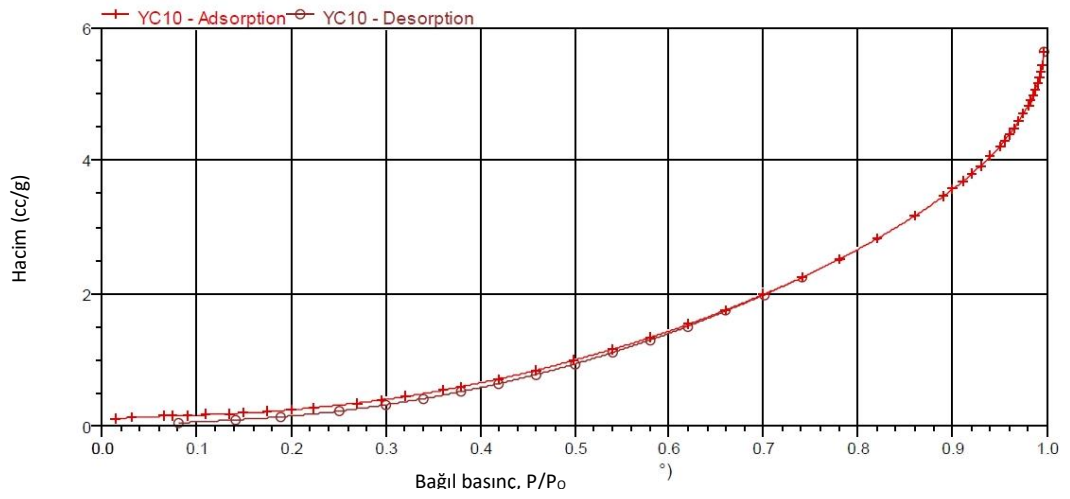
Tablo 3. (Devam Ediyor)Sıvı ürün GC/MS sonuçları (YC28)

34.703	0.46	Oxirane, tetradecyl-
34.975	0.37	Benzeneacetic acid, 3-pentadecyl ester
35.169	0.77	Hexadecanoic acid, methyl ester
35.563	0.38	Oxacycloheptadec-8-en-2-one
36.872	8.94	1-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate
37.816	0.46	2,6-Di-n-propyl-4-(2-furyl)pyridine
38.291	0.58	Heptadecanoic acid
38.409	0.22	1-Hydroxy-3-hydroxymethyl-9H-carbazol
38.477	1.25	2,4,6-Triisopropylphenetole
39.178	0.35	Octadecanoic acid, methyl ester
40.097	4.57	cis-9-Hexadecenal
40.739	0.92	9-Octadecenamide,
41.338	1.64	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester
42.240	0.80	Heneicosane
42.818	0.42	Cyclopentanetridecanoic acid, methyl ester
43.042	0.38	13-Tertadecen-1-ol acetate
43.685	1.25	(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enylmethanesulfonyl)-benz
44.545	0.91	Pyrrolo[1,2-a]pyrazine-1,4-dione, hexahydro-3-(phenylmethyl)-
45.636	0.61	Tetratetracontane
46.159	0.38	Docosanoic acid, methyl ester behenate
46.803	0.73	.alpha.-Amino-3'-hydroxy-4'-methoxyacetophenone
47.646	0.55	13-Tertadecen-1-ol acetate
48.694, 53.324	1,12	Pentatriacontane
49.140	0.22	Benzene, eicosyl-
49.495	0.20	1-Eicosanol
50.244	0.59	9-Octadecenamide, (Z)-
50.788	0.37	1,2-Decanediol
51.311	0.29	Scleral
51.738	0.45	Hexatriacontane
52.089	0.09	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
52.581	0.40	Criwellinediol
53.656	0.36	Palmitic acid, 2-(tetradecyloxy)ethyl ester
54.738	0.83	Stigmasterol
55.892	0.21	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)-
57.376	0.16	Octadecane, 1-chloro-
58.534	0.03	Ergost-25-ene-3,5,6,12-tetrol, (3.beta.,5.alpha.,6.beta.,12.beta.)-
59.006	0.05	9,19-Cycloergost-24(28)-en-3-ol, 4,14-dimethyl-, acetate, (3.beta.,4.alpha.,5.al
59.880	0.07	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, (3.beta.,22E)-
60.438	0.04	1-Tetracosanol

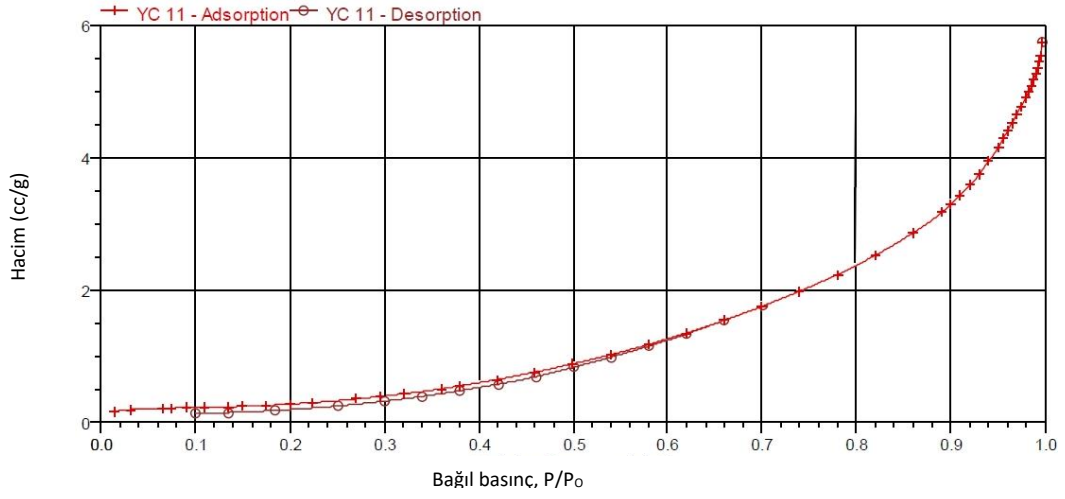
EK 2. N2 ADSORPSİYON/ DESORPSİYON İZOTERMLERİ



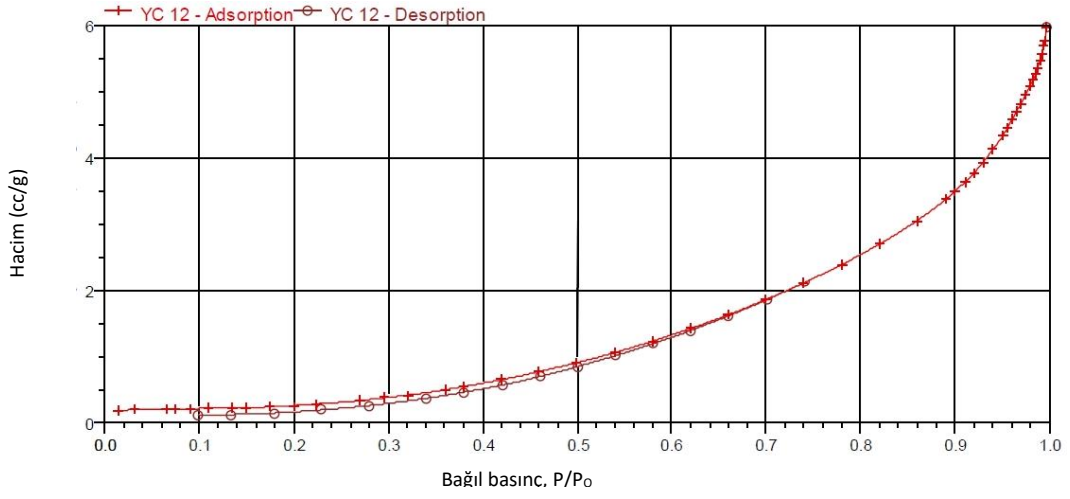
Şekil 1. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC8)



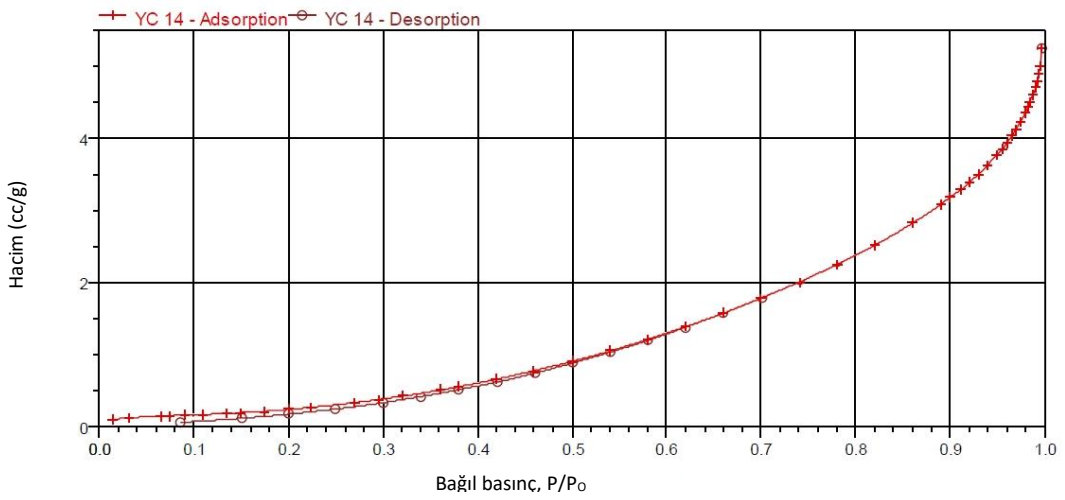
Şekil 2. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC10)



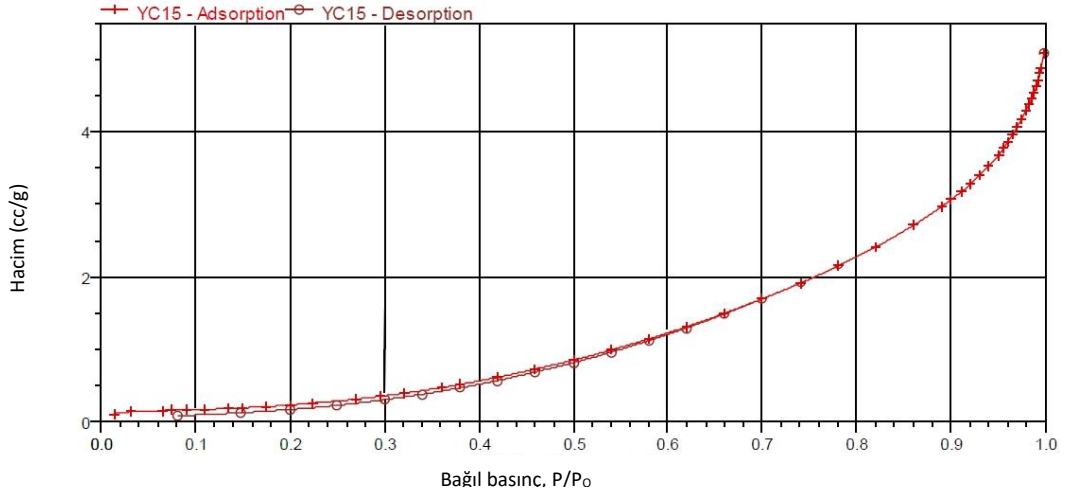
Şekil 3. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC11)



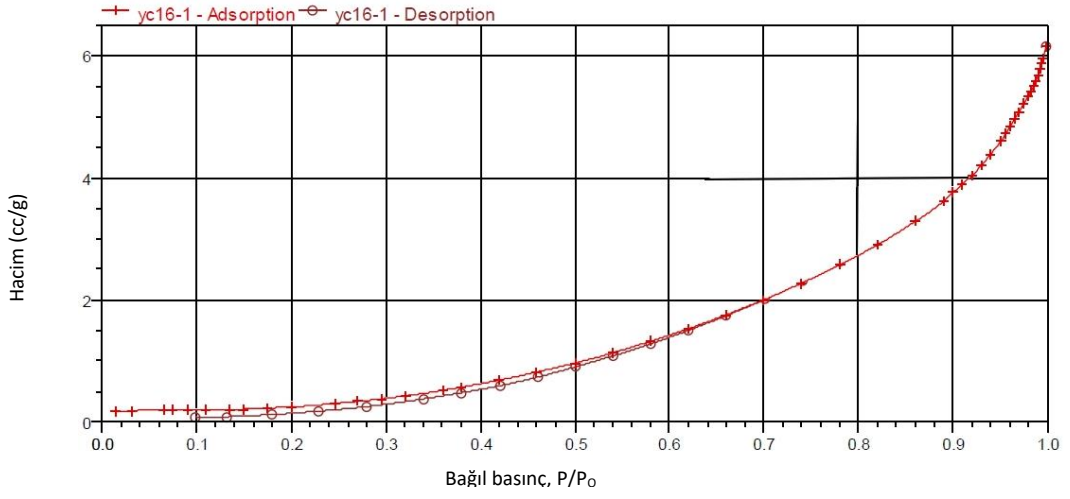
Şekil 4. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC12)



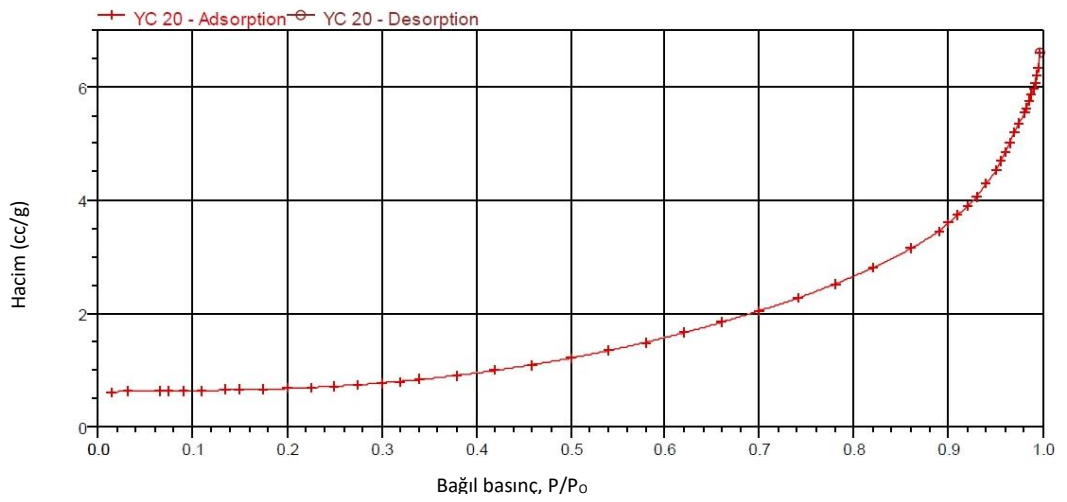
Şekil 5. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC14)



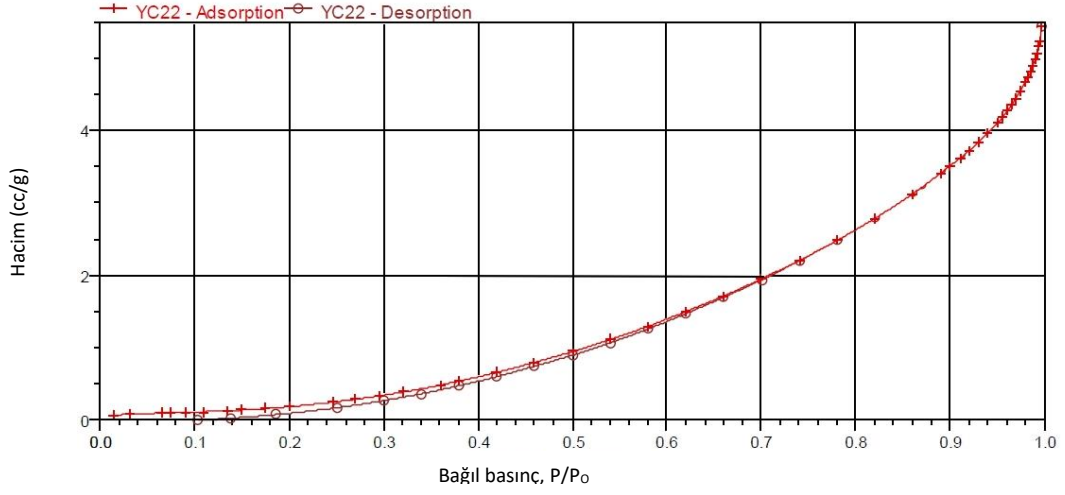
Şekil 6. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC15)



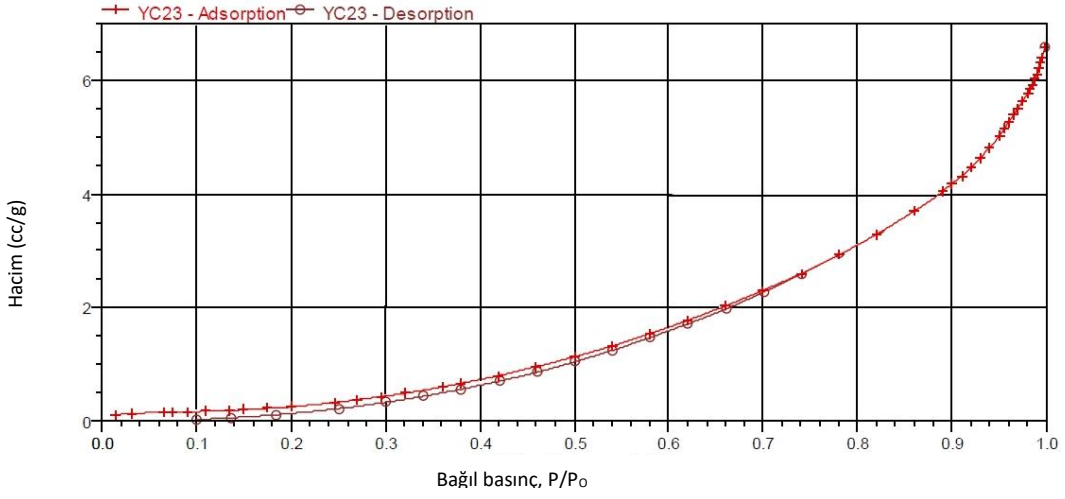
Şekil 7. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC16)



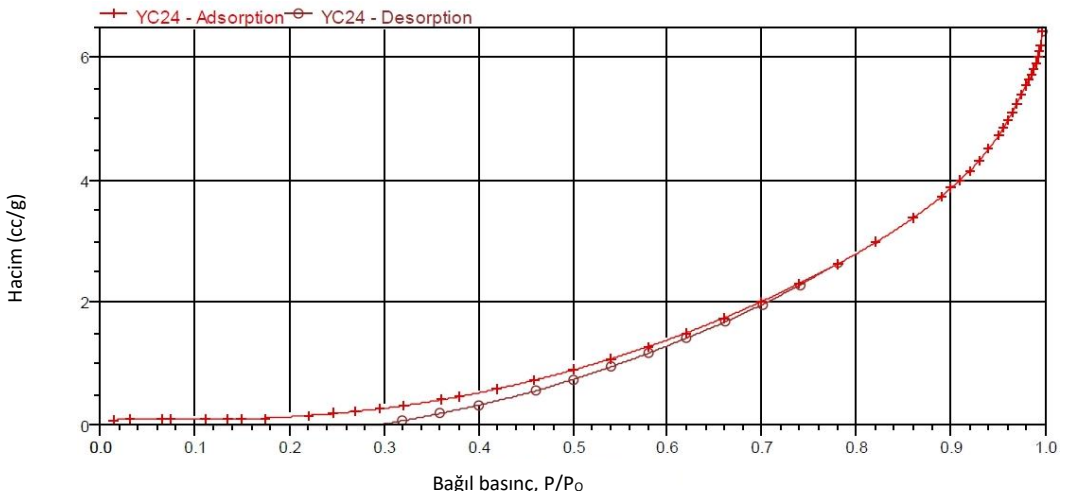
Şekil 8. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC20)



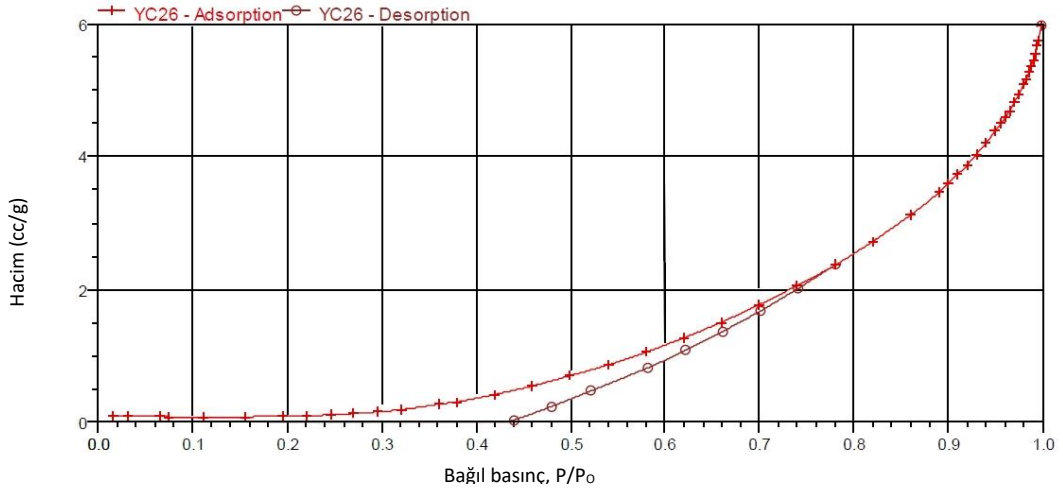
Şekil 9. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC22)



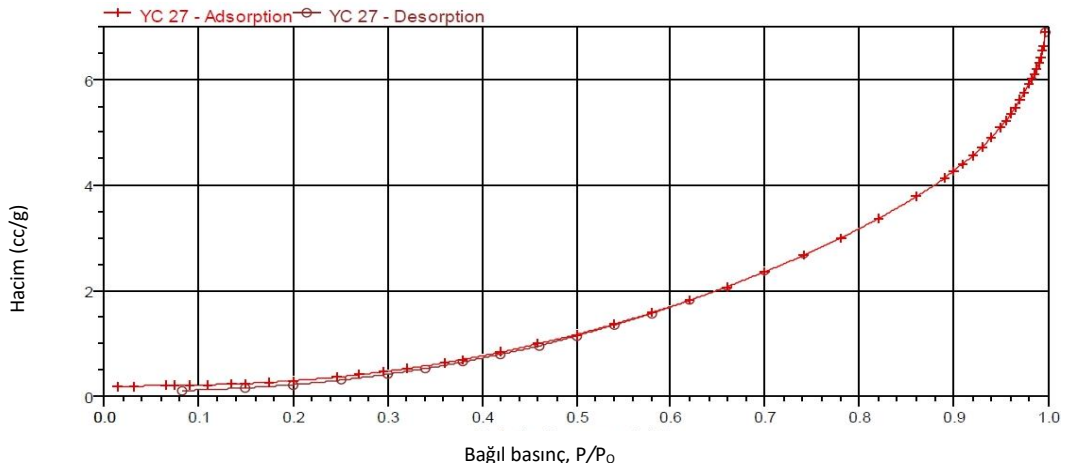
Şekil 10. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC23)



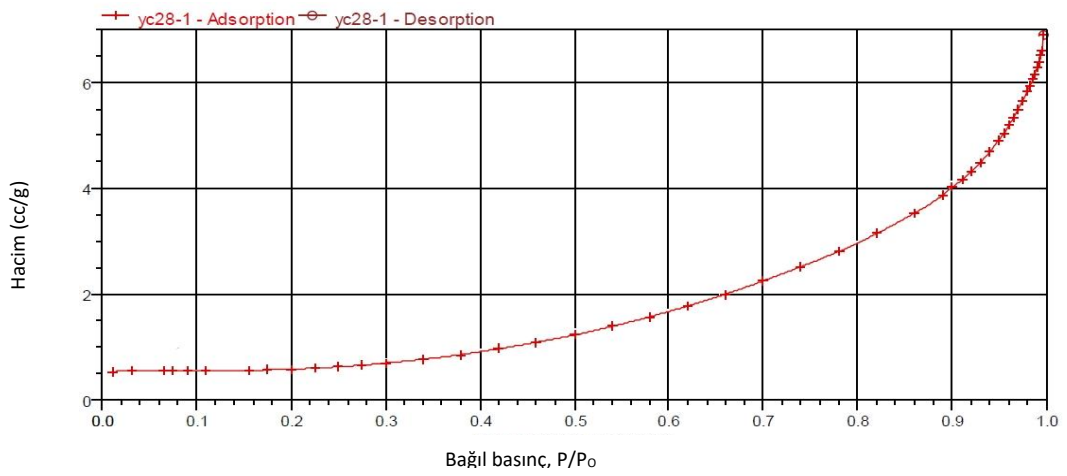
Şekil 11. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC24)



Şekil 12. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC26)

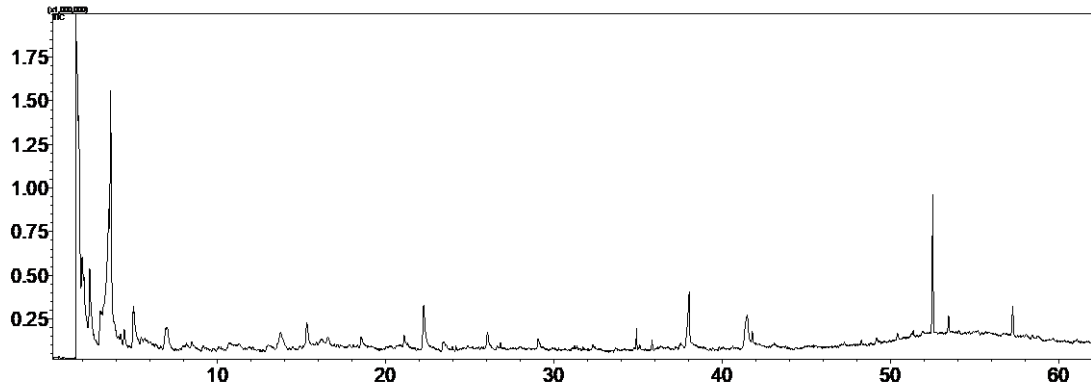


Şekil 13. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC27)

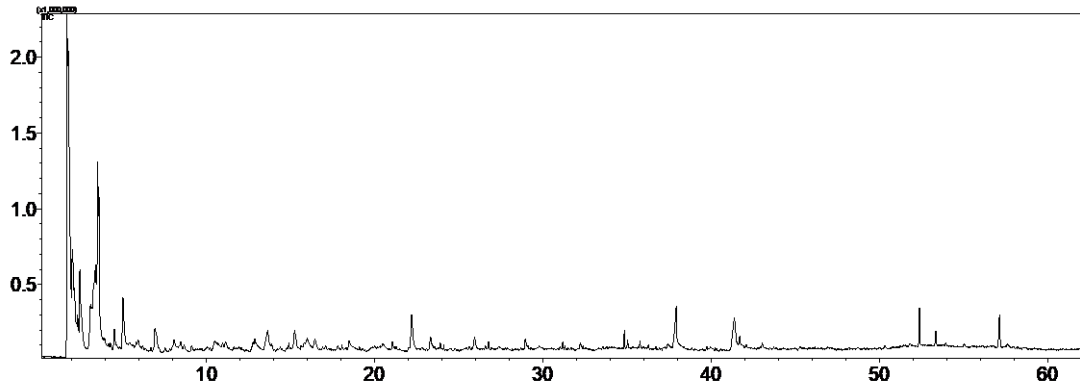


Şekil 14. Adsorpsiyon/Desorpsiyon izotermi (YC28)

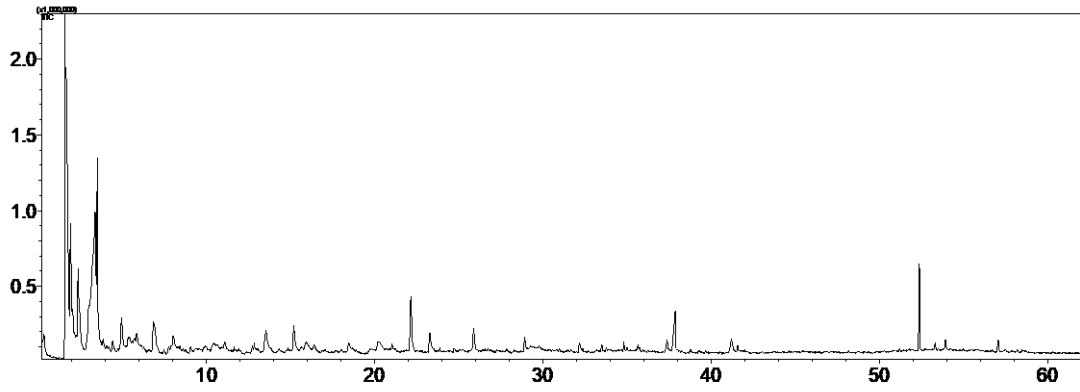
Ek 3. Py-GC/MS deneylerinden elde edilen kromatogramlar



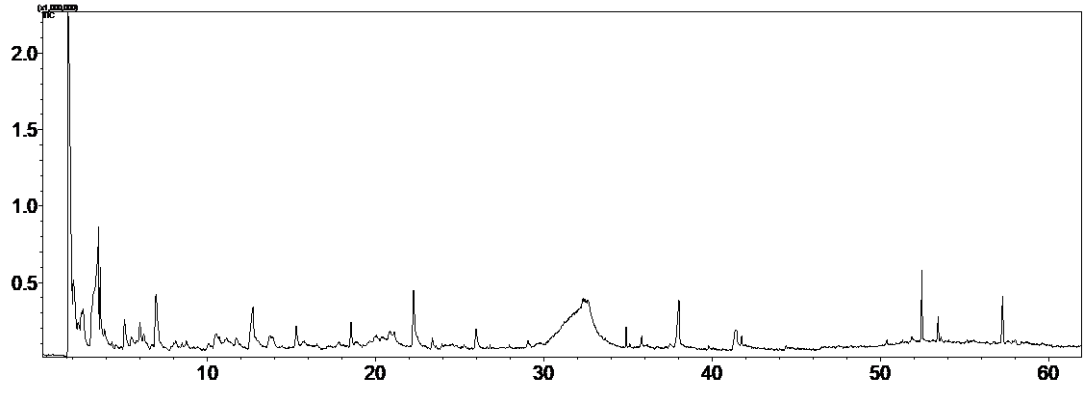
Şekil 1. Py-GC/MS kromatogramı (YC5)



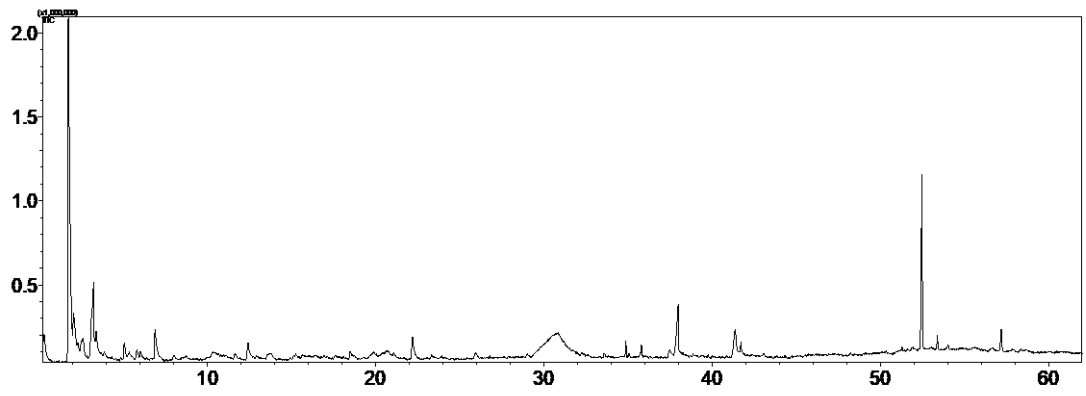
Şekil 2. Py-GC/MS kromatogramı (YC9)



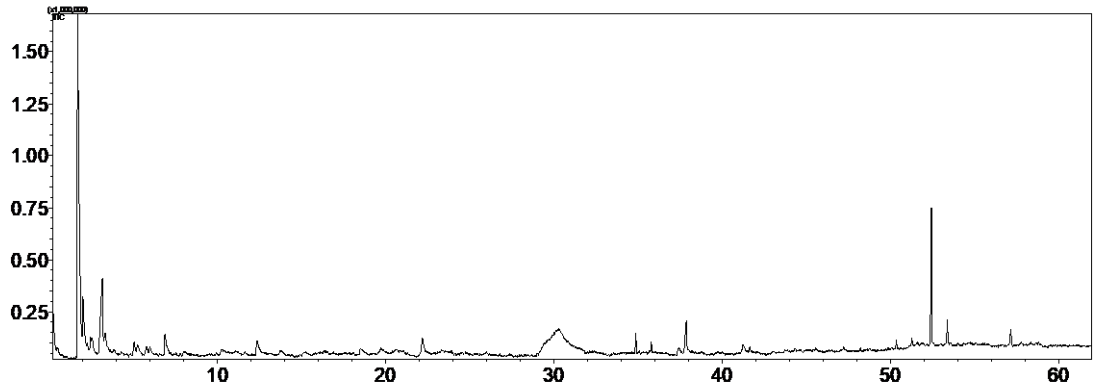
Şekil 3. Py-GC/MS kromatogramı (YC13)



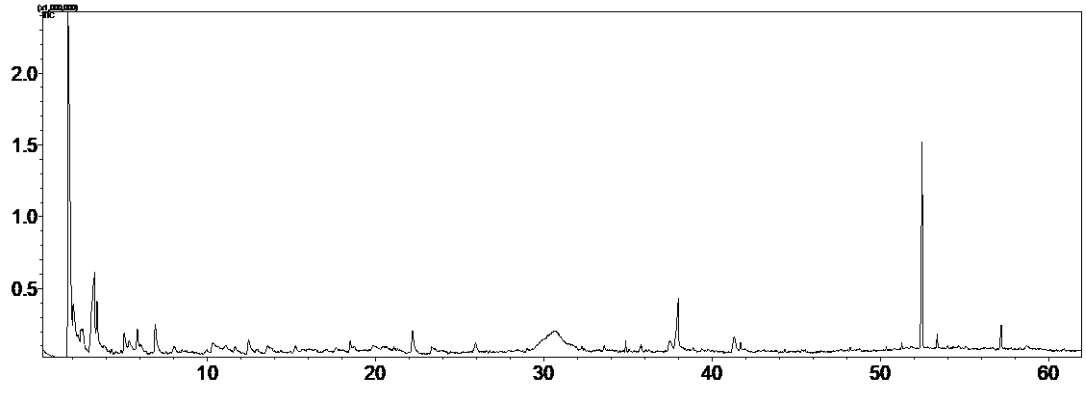
Şekil 4. Py-GC/MS kromatogramı (YC6)



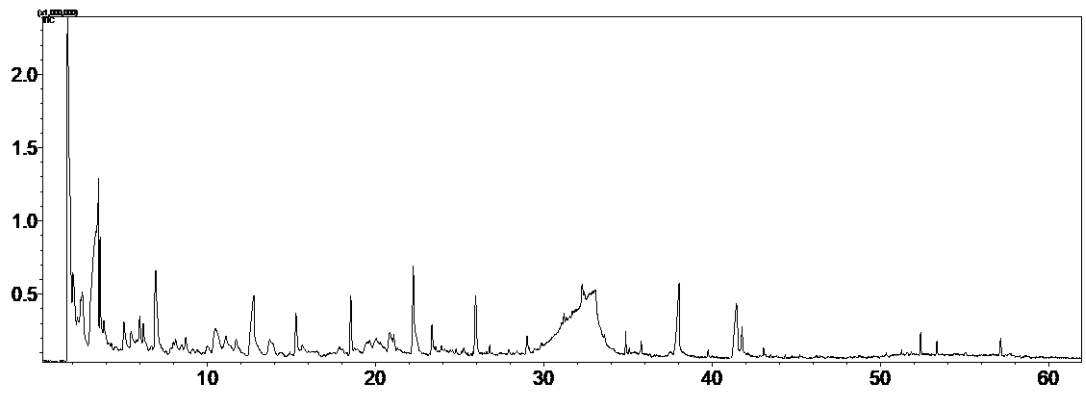
Şekil 5. Py-GC/MS kromatogramı (YC7)



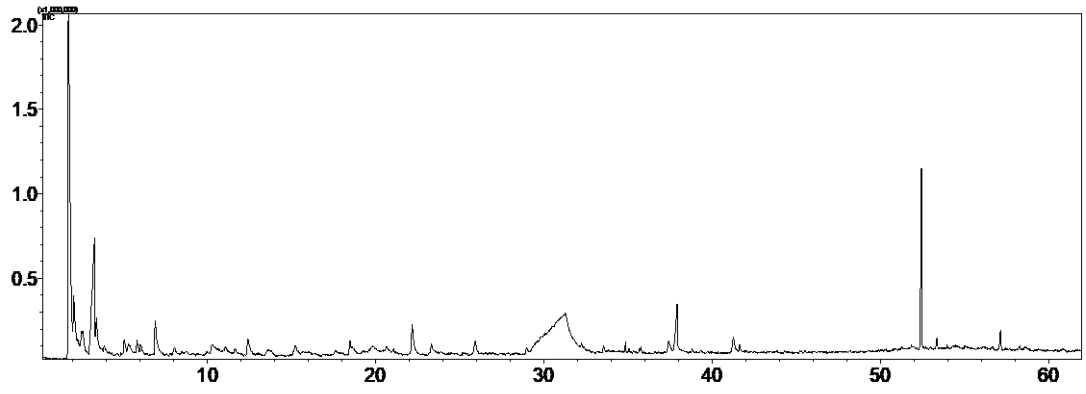
Şekil 6. Py-GC/MS kromatogramı (YC8)



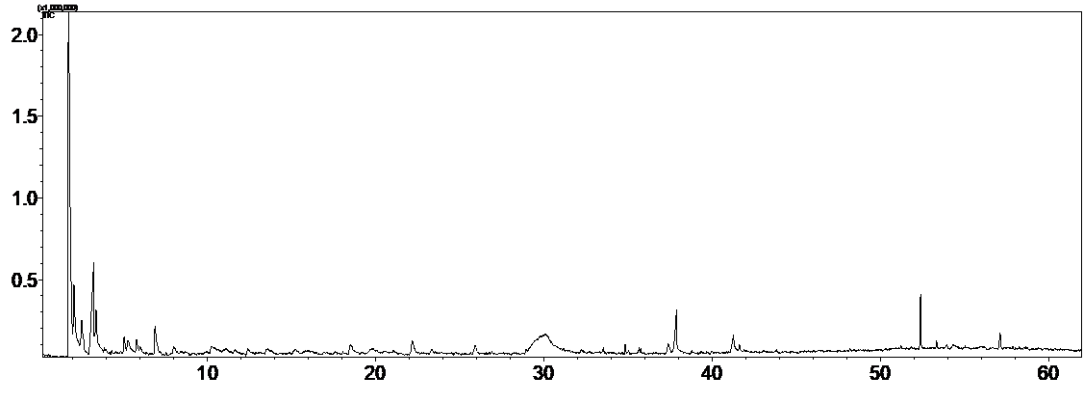
Şekil 7. Py-GC/MS kromatogramı (YC20)



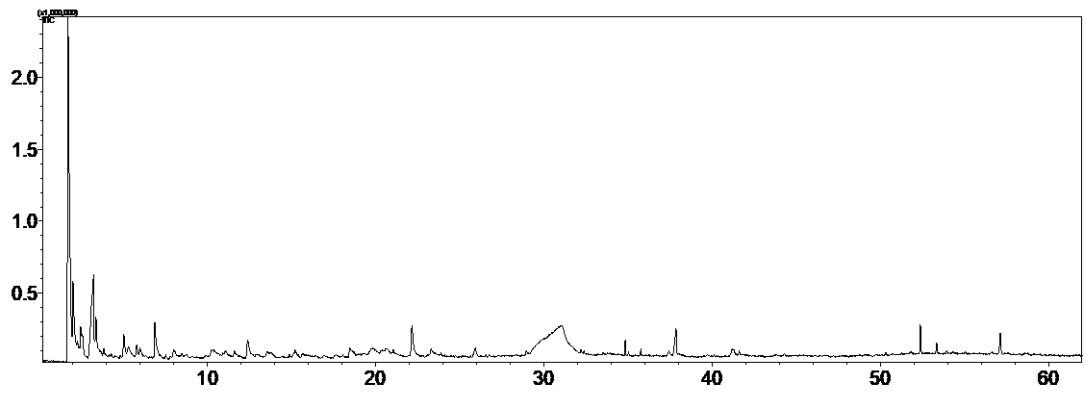
Şekil 8. Py-GC/MS kromatogramı (YC21)



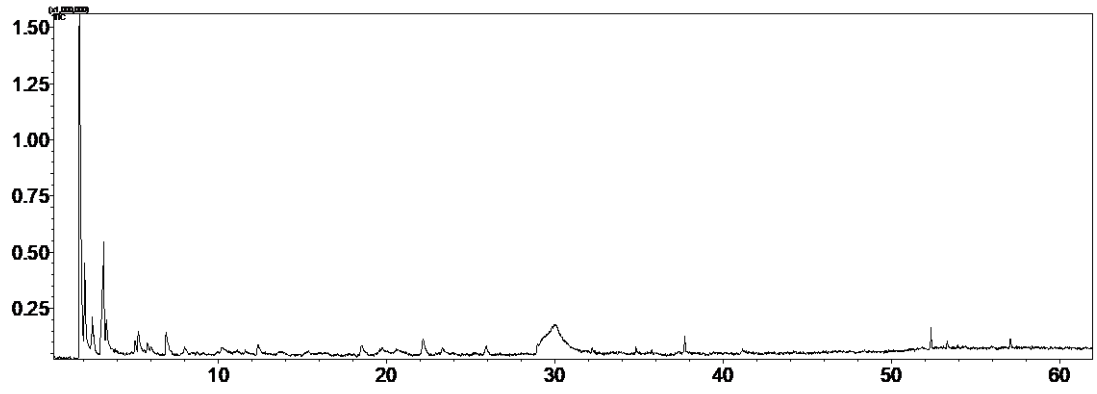
Şekil 9. Py-GC/MS kromatogramı (YC22)



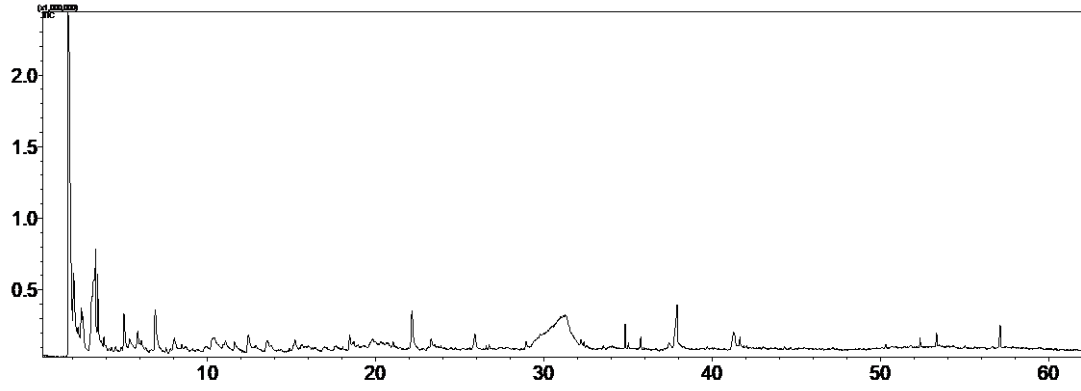
Şekil 10. Py-GC/MS kromatogramı (YC 10)



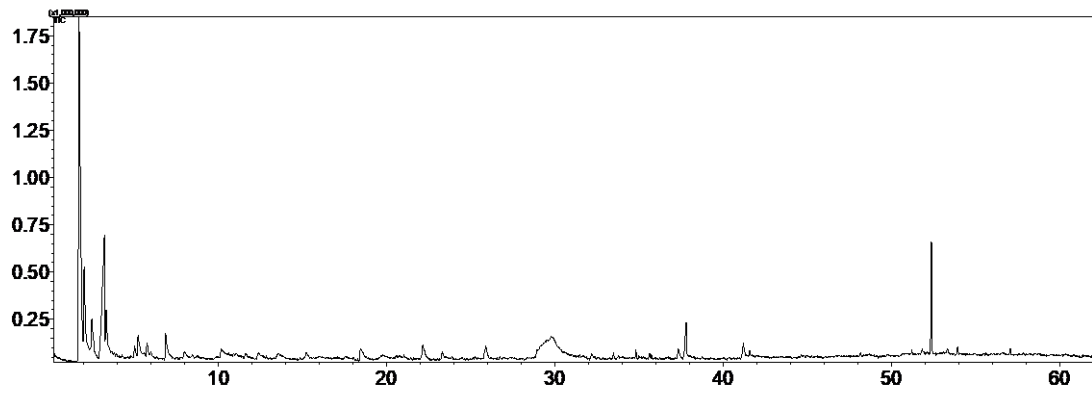
Şekil 11. Py-GC/MS kromatogramı (YC 11)



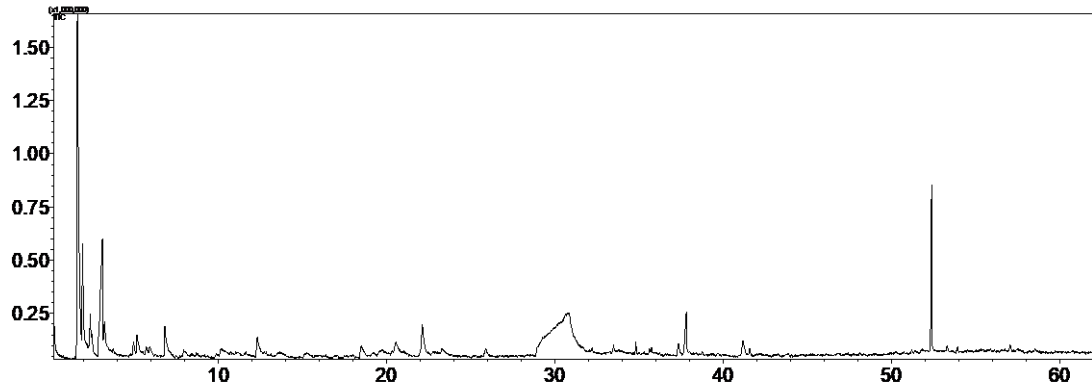
Şekil 12. Py-GC/MS kromatogramı (YC 12)



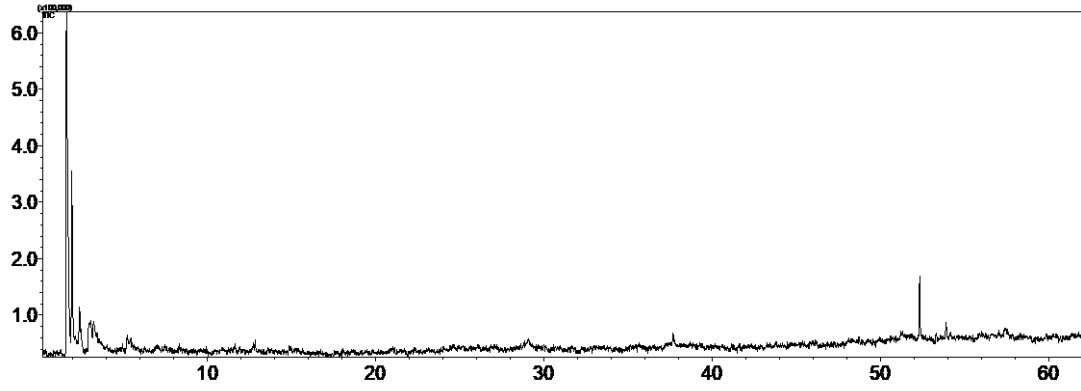
Şekil 13. Py-GC/MS kromatogramı (YC 23)



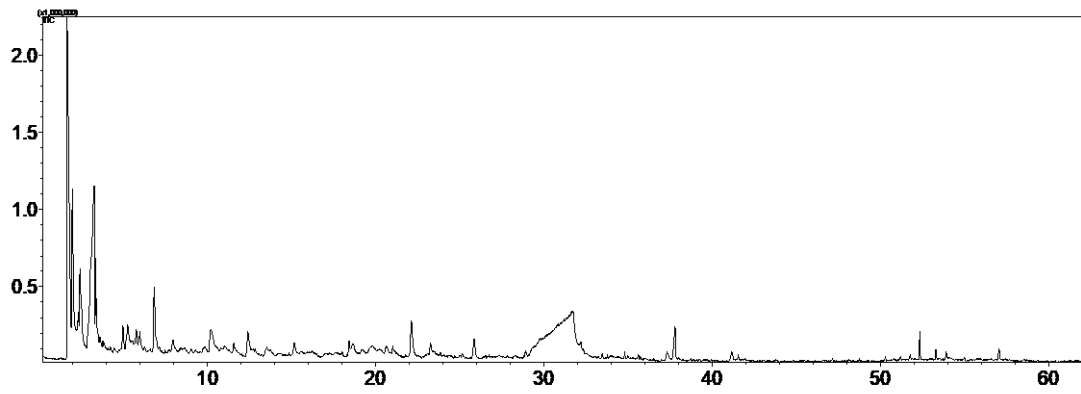
Şekil 14. Py-GC/MS kromatogramı (YC24)



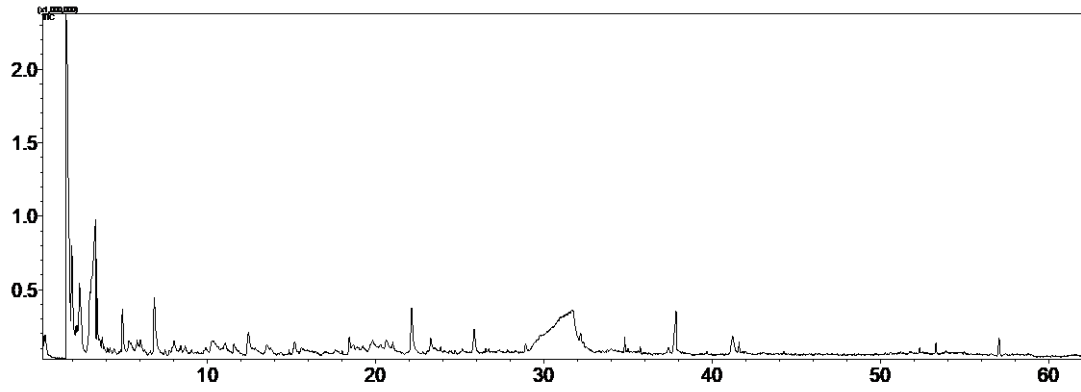
Şekil 15. Py-GC/MS kromatogramı (YC 25)



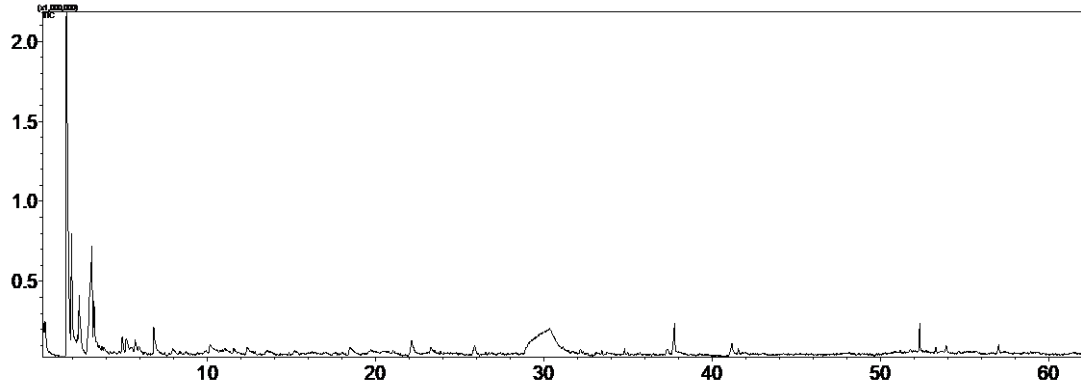
Şekil 16. Py-GC/MS kromatogramı (YC14)



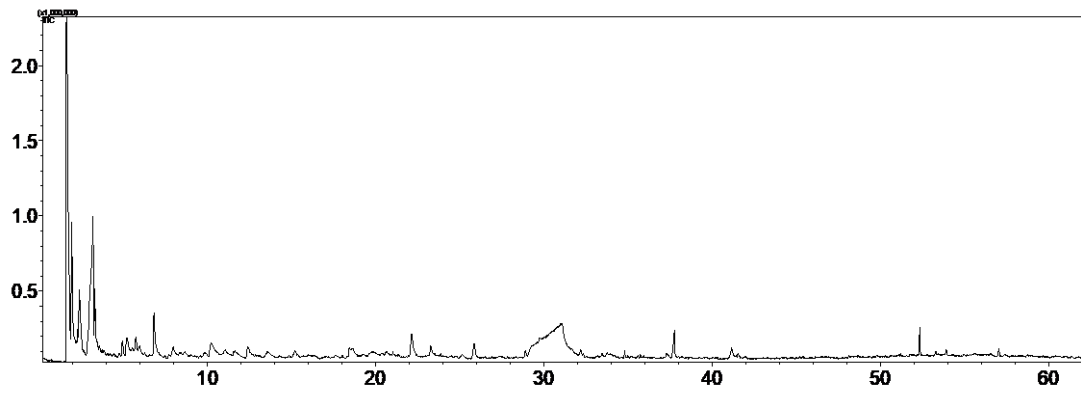
Şekil 17. Py-GC/MS kromatogramı (YC15)



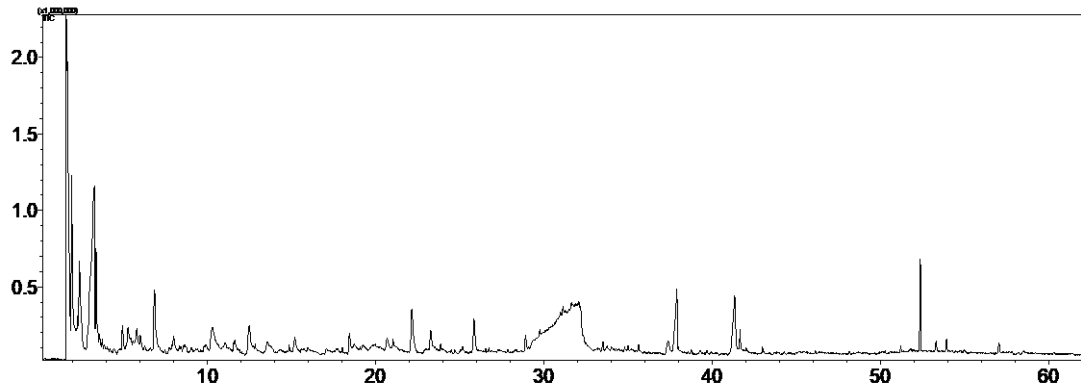
Şekil 18. Py-GC/MS kromatogramı (YC16)



Şekil 19. Py-GC/MS kromatogramı (YC26)



Şekil 20. Py-GC/MS kromatogramı (YC 27)



Şekil 21. Py-GC/MS kromatogramı (YC 28)