

168407

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PRİNA PİROLİZ YAĞININ KARAKTERİZASYONU

Kimya Mühendisi Engin TEKNECİ

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı Yrd. Doç. Dr. Nalan AKGÜN

Prof. Dr. Ülker BEKER

Doç. Dr. Ferit KARAOĞUZ

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYOKÜTLE.....	2
2.1 Biyokütlenin Enerji Amaçlı Kullanımı.....	2
2.2 Piroliz.....	4
2.2.1 Piroliz Teknikleri.....	4
2.2.2 Pirolizi Etkileyen Parametreler.....	7
2.3 Sıvı Ürünün Karakterizasyonu.....	9
2.3.1 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi.....	13
2.3.1.1 Gaz kromatografi (GC).....	14
3.1.2 Kütle spektrometresi (MS).....	14
3. PRİNA.....	18
3.1 Prinanın Eldesi.....	18
3.2 Ülkemizde Prina Rekoltesi.....	19
3.3 Prinanın Değerlendirilmesi Çalışmaları.....	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	24
4.1 Deney Düzenegi.....	24
4.2 Hammadde.....	25
4.3 Katalizör Seçimi.....	25
4.4 Piroliz Deneyinin Yapılışı.....	26
4.5 Deneysel Sonuçlar.....	27
4.5.1 Katalizörsüz Ortamda Elde Edilen Sonuçlar.....	27
4.5.2 Katalizör Ortamında Elde Edilen Sonuçlar.....	27
5. SONUÇLAR.....	34

KAYNAKLAR.....	35
EKLER.....	38
Ek 1 Kullanılan Katalizörler.....	39
Ek 2 Kütüphane Taraması Konusunda Bir Örnek.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	43



KISALTIMA LİSTESİ

BTG	Bioenergy Technology Group
DCM	Diklorometan
DSC	Differential Scanning Calorimeter
EI	Electron İyonizasyon
FTIR	Fourier Transform Infrared
GC	Gas Chromatography
GCMS	Gas Chromatography Mass Spectrometer
kPa	Kilo Pascal
kcal	Kilo Calori
MJ	Mega Joule
MPa	Mega Pascal
MW	Mega Watt
TGA	Thermal Gravimetric Analyzer
TIC	Total Ion Chromatogram



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Temel piroliz kademeleri..... 4
Şekil 2.2	Piroliz prosesi..... 9
Şekil 2.3	Suda çözünen fraksiyonun GC-MS kromatogramı..... 12
Şekil 2.4	GC-MS'in temel üniteleri..... 14
Şekil 2.5	TIC(Toplam iyon kromatogramı)..... 15
Şekil 2.6	Klasik bir kütle spektrumu görünümü..... 15
Şekil 2.7	EI ve CI kütle spektrumu..... 16
Şekil 2.8	NIST kütüphane tarama ekranı..... 17
Şekil 3.1	Bir zeytinyağı üretim tesisine ait akım şeması..... 19
Şekil 3.2	Peletlenmiş ve kurutulmuş prina..... 20
Şekil 4.1	Piroliz deney düzeneği..... 24
Şekil 4.2	Prinanın temin edildiği zeytinyağı fabrikası..... 25
Şekil 4.3	Katalizör kullanımına bağlı olarak zamanla değişen gaz miktarı..... 29
Şekil 4.4	FTIR spektrumlarının karşılaştırılması..... 30
Şekil 4.5	Karşılaştırmalı TIC kromatogramları(ZB-5,30)..... 31
Şekil 4.6	Karşılaştırmalı TIC kromatogramları (ZB-5,60)..... 32
Şekil 4.7	Kütüphane taraması..... 33

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Piroлиз tekniklerinin karşılaştırılması.....	5
Çizelge 2.2 Kullanılan reaktör tipleri.....	7
Çizelge 2.3 Sıvı ürünün analiz sonuçları.....	13
Çizelge 3.1 Prina miktarının var/yok yıllarına ve zeytinyağı üretim tekniklerine göre değişimi.....	20
Çizelge 3.2 Ege Bölgesi, Antakya, Nizip ve Türkiye genelinde yağlı prina rekoltesi değerleri.....	20
Çizelge 4.1 Katalizör kullanımına göre piroliz ürünlerinin dağılımı.....	28
Çizelge 4.2 Sıvı ürünün fonksiyonel gruplarının dağılımı.....	30



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında vermiş olduğu destekten dolayı Sayın Prof.Dr.Sabriye Pişkin'e; yardımlarından, göstermiş olduğu ilgi ve desteğinden dolayı Tez Danışmanım Sayın Yrd.Doç.Dr. Nalan Akgün'e; GC-MS analizlerinin yapılmasında yardımını esirgemeyen ve Kütle Spektrometreleri konusundaki bilgilerini benimle paylaşan, değerli iş arkadaşım Sayın Kimyager Metin Yıldırım'a; tez çalışmaların esnasında desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen iş arkadaşlarım Sayın M. Tekin Şensoy ve İlknur Aydın'a; çalışmalarım sırasında her türlü yardımda bulunan Sayın Gökhan Bilsel'e; her zaman yanımda olan ve bana inancını asla kaybetmeyen Sayın Pınar Yıldırım'a ve sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Bu tez çalışmasında, önemli bir biokütle kaynağı olan prinanın sabit yatak boru tipi bir reaktörde, 100 g (%5 nemli, -1500+2000 µm partikül büyüklüğüne sahip) prina ve 10 g (-200 µm partikül büyüklüğüne sahip ve kuru) katalizör ile birlikte 450°C'de, azot gazı ortamında (200cm³/dk) pirolizi araştırılmıştır. Değişik katalizörler kullanılarak piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürüne etkisi çalışılmıştır. Çalışmada dolomit, trona, Na₂CO₃, K₂CO₃, pirina ve kayısı koku gibi katalizörler kullanılmıştır. Bu katalizörler sanayi katalizörlerden farklı olarak tek kullanıma yönelik ve prosesin yan ürünü olmalarından dolayı tercih edilmiştir. Elde edilen sıvı ürün karakterizasyonun da, viskozite, yoğunluk gibi özelliklerinin yanı sıra FTIR ve GCMS sonuçları değerlendirilmiştir. Katalizörlü ve katalizör kullanmadan yapılan çalışmalar sonucundaki elde edilen sıvı ürünlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Ürünün FTIR analizleri UNICAM MATTSON 1000 model FTIR ile GCMS analizleri ise Thermo DSQ GCMS sistemi ve ZB-5 (30mx0.25mmx0.25µm) ve ZB-5 (60mx0.25mmx0.25µm) kapiler kolonlar kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar şunu göstermiştir ki, katalizörün sıvı ürünün miktarında çok fazla etkisi olmadığı fakat kalitesinde iyileştirmeye neden olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: biyoyakıt, piroliz, prina, gaz kromatografisi kütle spektrometresi, FTIR

ABSTRACT

In this study, pyrolysis of olive cake which is a very important biomass source, was investigated in a fixed-bed tubular reactor, 100 g (%5 wet , -1500+2000 μm particle size) olive cake and 10 g (-200 μm particle size, dry) catalyst ,under nitrogen atmosphere, at 450°C. The effect of different types of catalysts on the liquid products obtained by pyrolysis was carried out. In this study dolomite, trona, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , cokes of olive cake and apricot were used. Different from the industrial catalysts these catalysts were preferred, as they are the side products of the process and they can only be used once. In the characterization of the liquid product , the properties such as viscosity,density and also FTIR and GC-MS results were evaluated. The results obtained without using catalysts were compared. The samples were studied in UNICAM MATTSON FTIR and Thermo Electron GC-MS system by using ZB-5 (30mx025mmx0.25 μm) and ZB-5 (60mx025mmx0.25 μm) capillary columns. The results ; the catalyst doesn't have significant effect on the quantity of the liquid product however it improves the quality of it.

Key words: bio-oil, pyrolysis, olive cake, Gas Chromatography Mass Spectrometer , FTIR

***Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAPK, proje no: 23-07-01-06) ve TÜBİTAK (proje no: 103M031) tarafından desteklenmiştir.**

1. GİRİŞ

Ülkemizin yıllık enerji ihtiyacı, nüfus artışına ve gelişen teknolojiye paralel olarak hızla artmaktadır. Bununla birlikte, ham petrol ve doğal gaz fiyatları da sürekli olarak artmakta, fosil yakıt kullanan tesislerin çevre üzerindeki SO_x , NO_x , ve partikül esaslı olumsuz etkileri, basında adından sıkça söz ettirmektedir. Bugün gelişmiş veya gelişmekte olan ülkeler, kendi olanakları içinde değişik enerji kaynaklarının kullanılmasına öncelik vermekte iken ülkemizde yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının daha etkin kullanılmasıyla ilgili çalışmalar son derece yavaş adımlarla ilerlemektedir. Çok yakın bir gelecekte enerji üretiminde fosil yakıtların kullanılmasının gerek çevre, gerekse artan fiyatlar nedeniyle ekonomik olmaktan çıkacağı dikkate alındığında, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasının veya ekonomik yönden işletilebilir durumda olmasının önemi daha iyi anlaşılacaktır. Bu nedenle bu çalışma, gerek atık depolama alanlarından tasarrufu gerekse “çöp” olarak düşünülen gıdasal ve tarımsal kökenli atıklardan “bedava” enerji kaynağı olarak yararlanılmasını sağlamayı amaçlamaktadır. Bu noktada dikkat edilmesi gereken, en ekonomik ve çevre dostu enerji üretim teknolojisinin seçilebilmesidir.

Bu çalışma, daha çok zeytinin yağ elde etmek amacıyla işlenmesinden sonra arta kalan ve pek çok yörede ekmek fırınlarında, işletmenin kendi bünyesinde yakarak değerlendirdiği “prina”dan “temiz enerji akışının” nasıl sağlanacağı konusuna odaklanmıştır. Özellikle alt ısıl değeri 4000 kcal/kg değerine ulaşan prina, kullanılan ekstraksiyon teknolojisi nedeniyle üretilen zeytin miktarının hemen hemen üçte birine karşılık gelen bir yan üründür ve enerji dostu bir yöntem kullanılarak değerlendirilmesi halinde hem temiz enerji eldesi hem de depolama alanlarından kazanç söz konusu olacaktır.

2. BİYOKÜTLE

Gelişen teknoloji ve var olan fosile dayalı enerji kaynaklarının hızla tükenmeye başlaması yıllık enerji ihtiyacının hızla artmasına neden olmuş bu artış ta beraberinde alternatif yeni ve temiz enerji kaynaklarına olan arayışı getirmiştir. Biyokütle, sahip olduğu özellikler nedeniyle alternatif enerji kaynakları konusunda yapılan çalışmaların başında yer almaktadır. Biyokütle, tüm bitkisel ve hayvansal kökenli organik maddelere verilen bir ad olup bu organik kaynaklardan elde edilen enerjiye de “biyokütle enerjisi” denilmektedir. Biyokütleden enerji eldesi; kaynağın türüne, miktarına, kimyasal bileşimine, enerji içeriğine, dönüştürülecek enerji türüne, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir. Özellikle son yıllarda, gelişmekte olan ülkeler, kendi hammadde kaynakları doğrultusunda biyokütlesel enerji üretimi çalışmalarına hız vermişlerdir. Bu çalışmaların gidişatına bakılarak biyokütlesel enerjinin yakın geleceğin enerji kaynağı olacağı sonucu çıkartılabilir.

Her ne kadar gelişmekte olan ülkelerin tüketmekte oldukları enerjinin %43’ü biyokütlesel esaslı olsa da kullanım alanları konut ve alan ısıtılması ile yemek pişirmenin ötesine geçememektedir. Biyokütlesel kaynakların kullanımı, bu kullanım şekli ile ne yenilenebilir ne de sürdürülebilir özellik kazanabilir. Yapılması gereken tek şey, biyokütleden daha verimli bir şekilde yararlanılabilecek şekilde dönüştürecek, çevreyi daha az kirletecek ve daha ekonomik olarak kullanılabilecek teknolojik yenilikleri bir an önce yakalayabilmektir.

2.1 Biyokütlenin Enerji Amaçlı Kullanımı

Biyokütlenin enerji amaçlı değerlendirilmesine yönelik çalışmalar, temel olarak nemli (gübre, atık bitkisel yağlar, gıda fabrikası yan ürünleri) ve kuru (ormansal atıklar ve tarımsal atıklar) biyokütlesel kaynaklar olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Dolayısıyla, bu kaynakların da enerji amaçlı kullanımına yönelik kullanılacak yöntemler farklı olacaktır. Bu yöntemler iki başlık altında toplanabilir [1]:

- Biyokimyasal yöntemler,
- Isıl dönüşüm yöntemleri [1].

Biyokimyasal yöntemler : Biyokimyasal yöntemler, daha çok nem içeriği %50’den fazla olan biyokütlesel kaynaklara uygulanır. En önemlileri, alkolik fermantasyon ve anaerobik sindirimdir. Biyolojik esaslı yöntemlerde, sıcaklık (35-55°C), besi ortamı, inhibitör kullanımı, pH (6.8-7.2), reaktörde kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin özellikleri, önemli rol

oyunmaktadır. Kullanılan teknikler arasındaki en önemli fark ise biyolojik katkının özelliğidir (Dandik, 1996).

Isıl dönüşüm yöntemleri : Isıl dönüşüm yöntemleri dört ana başlık altında toplanabilir.

Bunlar ;

- yakma,
- gazlaştırma,
- sıvılaştırma,
- piroliz

olarak sıralanabilir.

Yakma işlemi, biyokütlenin enerji dönüşümünde en çok tercih edilen yöntemdir. Özellikle tarımsal ve ormansal atıklar yakılarak ısı, elektrik ve buhar üretimi sağlanmaktadır. Tam yakma sonunda oluşan ürünler, sadece CO₂ ve H₂O olup üretilen elektriğin verimi, kullanılan teknolojiye ve tesis kapasitesine bağlı olarak %20-40 arasında değişmektedir. Evsel amaçlı olarak yemek pişirmede ve ısıtmada gerekli olan ısıyı üretmek için biyokütlenin yakılması ise oldukça verimsizdir ve yakma sırasında %30-90 arasında ısı kaybı olmaktadır (Demirbaş, 2001).

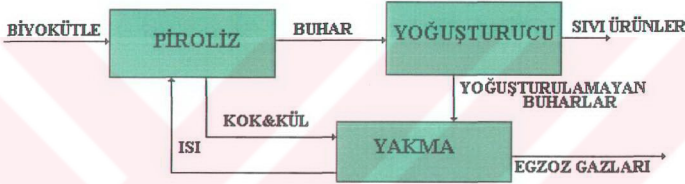
Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800-900°C) hava, oksijen ve buhar ortamında ısıl bozunması olayıdır. Bu bozunma sonucunda yanabilir gaz karışımları, su buharı, katran ve daha büyük hidrokarbonların elde edilmesi mümkündür. Gazlaştırma sonunda elde edilen gaz ürünler; ısı, buhar ve elektrik üretiminde yakıt olarak kullanılabilir. Gazlaştırma teknolojilerinden elde edilen enerjinin dönüşüm verimi ise %75-80 arasındadır (McKendry, 2002b).

Biyokütlenin ısıl yöntemlerle sıvılaştırılarak yakıt elde edilmesine yönelik çalışmalar son 30 yıl içerisinde gelişmiştir. Seçilen çalışma koşulları ise daha çok 350°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, yüksek basınç altında (5-20 MPa) ve hidrojen gazı ortamında yoğunlaşmaktadır (Douglas,1989).

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısıl olarak sıvı, katı (kok) ve gaz ürünlere (CH₄, H₂, CO, CO₂ vb.) dönüştürülmesi işlemidir. Biyokütlenin değerlendirme proseslerinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olarak piroliz, kullanılan biyokütlenin cinsine ve tercih edilen teknolojiye bağlı olarak değişen bir özellik olup üzerine çok daha fazla çalışmayı gerektirir (Görel, 2004).

2.2 Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak bir çeşit ısı dönüşüme uğratılması sürecidir. Diğer bir deyişle, oksijensiz ortamda, kompleks organik moleküller, 400-600°C sıcaklık aralığında parçalanarak gaz, kok, katran ve zift şeklinde ürünler oluştururlar (Şekil 2.1). Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere sebep olmuştur (Klass,1998). Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).



Şekil 2.1 Temel piroliz kademeleri

2.2.1 Piroliz Teknikleri

Piroliz teknikleri denildiğinde ilk aklı gelenler, yavaş ve hızlı piroliz olup detaylı bir şekilde aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Çizelge 2.1).

Yavaş piroliz: Biyokütlenin yapısındaki organik bileşiklerin oksijensiz yada havasız ortamda ve atmosferik basınçta, maksimum 400-450°C sıcaklık aralığında ısı olarak bozundurulmasıdır. Yavaş ve tersinmez bir işlem olup daha çok kok kömürü üretiminde kullanılmaktadır (Klass, 1998). Yavaş piroliz sırasında, yaklaşık 350°C'de kok oluşumu başlamaktadır. Düşük sıcaklıklarda ve yavaş ısıtma hızlarında yüksek verimde kok elde edilirken yüksek sıcaklıklarda ve daha uzun alıkonulma sürelerinde gaz ürünü verimi artmaktadır.

Piroliz olayı oldukça karmaşıktır ve ürünlerin seçicilikleri oldukça düşük olduğundan seçiciliği arttırmak için de önemli ölçüde çaba sarf edilmektedir. Ürünlerin seçicilikleri, katalizör ilavesiyle veya piroliz koşullarının değiştirilmesiyle artırılabilir (Klass, 1998).

Çizelge 2.1 Piroliz tekniklerinin karşılaştırılması (Bridgwater ve Grassi, 1991)

Piroliz teknikleri	Alıkonulma Süresi	Isıtma hızı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ürünler
yavaş	5-30 dk	düşük	600	sıvı, kok, gaz
hızlı	0.5-5 s	oldukça yüksek	650	sıvı
flaş sıvı	<1 s	yüksek	<650	sıvı
flaş gaz	<1 s	yüksek	<650	kimyasal madde ve gaz
ultra	<0.5 s	çok yüksek	1000	kimyasal madde ve gaz
vakum	2-30 s	orta	400	sıvı
hidropiroliz	<10 s	yüksek	<500	sıvı ve kimyasal madde
metanopiroliz	<10 s	yüksek	>700	kimyasal madde

Hızlı piroliz : Hızlı piroliz, biyokütlenin yüksek sıcaklıklara havasız bir ortamda, çok hızlı bir şekilde ısıtılarak, çok kısa alıkonulma sürelerinde, katı (kok kömürü), sıvı ve yoğuşmayan gaz ürünlere dönüştürüldüğü bir tekniktir. Biyokütlenin hızlı pirolizinin son yıllarda çok tercih edilmesinin ve giderek de önem kazanmasının diğer bir nedeni ise ısı ve elektrik üretiminde kullanılmak üzere sıvı yakıt eldesinin mümkün olmasının yanı sıra birçok önemli kimyasal maddenin üretiminde de kullanılabilir olmasıdır (Bridgwater vd., 1999).

Genellikle 450-650°C gibi düşük sıcaklıklarda, çok yüksek ısıtma hızları (100-500°C/s) ile kısa alıkonulma sürelerinde gerçekleştirilen flaş ve hızlı piroliz tekniklerinde sıvı ürün verimi (kuru biyokütle ağırlığının yaklaşık %65-70'i) yüksek olmaktadır. Piroliz koşulları değiştirilerek yüksek verimlerde gaz veya sıvı ürün elde edilirken yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz sonucu kok verimi de minimuma (<%5) indirilmektedir. Isıtma hızlarının çok daha yüksek olduğu ve daha yüksek sıcaklıklarda (1000°C) gerçekleştirilen ultra piroliz tekniği ile de gaz ve sıvı ürün dönüşümlerinin artması sağlanmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Hızlı piroliz birkaç saniye içerisinde gerçekleştiğinden sadece kimyasal reaksiyon kinetiği değil, aynı zamanda ısı ve kütle aktarımı da önemli rol oynamaktadır. Hızlı pirolizde dikkat edilmesi gereken nokta, reaksiyona girecek olan biyokütle partiküllerini optimum sıcaklığa getirmek ve kokun oluşmasına elverişli, daha düşük sıcaklıklara maruz kalmasını önlemektir. Bunu başarabilmek için optimum büyüklükte partikül kullanımı (yaklaşık 2 mm) ve böylece ısıtma için gerekli sürenin azaltılması sağlanmalıdır (Bridgwater, 2002, 2003).

Ürünlerin dağılımında, ısıtma hızı ve sıcaklık da önemli bir role sahiptir. 500°C'nin altında ve 0.01 ile 2°C/s arasındaki düşük ısıtma hızları ile gerçekleştirilen piroliz işlemi sonunda yaklaşık olarak eşit miktarlarda kok, gaz ve sıvı ürünler elde edilebilmektedir. Reaktörde kısa alıkonulma süreleri ve oldukça yüksek ısıtma hızları (103-106°C/s) ile yürütülen flaş ve hızlı piroliz işlemlerinde 600°C'ye kadar sıvı ürün miktarı, 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise gaz ürün miktarı artmakta ve kok oluşumu ise önemli ölçüde azalmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Flaş piroliz : Biyokütleden sıvı hidrokarbon eldesi için etkili bir yöntem olan flaş pirolizin en belirgin özelliği; sürekli olması, ısıtma hızı ve biyokütlenin piroliz ortamında alıkonulma süresidir. Flaş pirolizde ısıtma hızı 1000°C/s'nin üzerinde ve alıkonulma süresi ms-s mertebesindedir. Böylece, yoğun ısıtma sağlamak ve bozunma ürünlerinin kontrolünü sağlamak mümkündür. Flaş pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek, kok üretiminin ise çok düşük olmasıdır (Görel, 2004).

Vakum pirolizi : Vakum pirolizinde biyokütleyle olan ve biyokütlenin içerisinde gerçekleşen ısı aktarım hızı, hızlı pirolizdekinden daha yavaş olmakla birlikte uçucu bileşenlerin alıkonulma süreleri oldukça hızlıdır. Genellikle 450°C'de ve 15 kPa basınç altında gerçekleştirilen vakum pirolizine ait özellikler şunlardır:

- Hızlı pirolizde olduğundan daha büyük partiküller kullanılabilir.
- Hızlı pirolize göre gazın akış hızı, daha düşük olduğundan sıvı ürün daha az kok içermektedir.
- Vakum pirolizi mekanik olarak karmaşık bir süreçtir.
- Taşıyıcı gaza gereksinim yoktur.
- Sıvı ürün verimi, kuru biyokütle ağırlığının %35-50'sine karşılık gelip, hızlı pirolizden daha düşük, yavaş pirolizden ise daha yüksektir (Bridgwater, 2003).

2.2.2 Pirolizi Etkileyen Parametreler

Piroliz sonucunda oluşan ürünlerin verimi; reaktör tipi, biyokütleyle uygulanan ön hazırlık işlemleri, ısıtma hızı, ulaşılan son sıcaklık, alıkonulma zamanı, basınç, taşıyıcı gaz ortamı ve katalizör kullanımı vb. pek çok parametreden etkilenmektedir. Bunlar ;

Reaktör tipi: Genel olarak sabit yataklı, dolaşimli ve akışkan yataklı reaktörler kullanılır (Çizelge 2.2). Kullanılan reaktör tiplerine göre biyokütlenin kullanım özelliği değiştiğinden elde edilen ürünlerin bileşimi de değişmektedir. Örneğin, düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa alıkonulma süresinde, taşınımlı yataklı reaktörler kullanılarak yüksek verimde sıvı ürün elde etmek mümkündür (Bridgwater, 1999).

Çizelge 2.2 Kullanılan reaktör tipleri (Bridgwater, 2003)

Reaktör tipleri	Özellikler	Uygulamalar
Kabarcıklı akışkan yataklar	Kurulmasının ve çalıştırılmasının kolay olması, sıcaklık kontrolünün iyi yapılması, iyi ısı aktarımı, yüksek sıvı verimi eldesi (%70-75) küçük partikül büyüklüğüne sahip biyokütle kullanımı (<2-3 mm)	Waterloo (Kanada), UnionFenosa (İspanya), Dynomotive (Kanada), Wellman (Büyük Britanya)
Sürüklemeli akışlı	Teknolojinin basit olması, kötü ısı aktarımı, %50-60 oranında sıvı eldesi	George Technical Research Institute (ABD), Egemin
Döner koni	Biyokütle ve sıcak kumun santrifüj kuvveti ile ısı aktarım ortamına sürüklenmesi, taşıyıcı gaza gereksinim duyulmaması, %60-70 oranında sıvı ürün eldesi	Bioenergy Technology Group (BTG) Twente Üniversitesi (Hollanda)
Vakum	Kokun alıkonulma süresinin hızlı pirolize göre daha uzun olması, hızlı pirolizdekinden daha büyük partikül büyüklüğünde çalışılması, sıvı üründe düşük gaz hızlarından dolayı daha az miktarda kok kalması, taşıyıcı gaza gerek olmaması, %35-50 oranında sıvı eldesi	Pyrovac (Kanada)

Biyokütlenin ön hazırlığı : Biyokütlenin sahip olduğu organik ve inorganik yapı, partikül büyüklüğü, ısıl değeri, kül, nem ve uçucu madde içeriği, H/C oranı, gözeneklilik vb. özellikler, pirolizi ve oluşan ürünlerin bileşimini doğrudan etkilemektedir. Örneğin; partikül büyüklüğünün artması biyokütlenin ısıl iletkenliğini düşürmekte, partikül içindeki ısıtma hızı azalmakta ve ürünlerin yüzdesi değişmektedir. Aynı zamanda partikül büyüklüğünün artması ile uçucu bileşenlerin gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle aktarımı

olmaktadır (Bridgwater, 2002). Biyokütlenin hazırlanması aşamalarından biri olan nemin uzaklaştırılması da oluşan sıvı ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilediği için dikkat edilmesi gerekli bir parametredir.

Isıtma hızı : Kullanılan reaktörün tipi, partikül büyüklüğü ve sıcaklık gibi parametreler ile doğrudan ilişkilidir. Isıtma hızının artmasıyla, uçucu madde miktarı artar ve kok oluşumu azalır (Bridgwater ve Grassi, 1991).

Ulaşılan son sıcaklık : Uygulanan sıcaklık, piroliz sonucunda oluşan gazın ve kokun miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Sıcaklık artması ile kok miktarı azalmakta buna karşılık oluşan katran miktarı artmaktadır. Bu nedenle yüksek sıvı ürün elde etmenin amaçlandığı çalışmalarda, uygun sıcaklığın tespiti büyük önem kazanmaktadır. Literatürde bulunan çalışmalar doğrultusunda maksimum sıvı ürün verimi için en uygun sıcaklığın 500-550°C olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıktan itibaren sıvı fraksiyonun bozunmaya başlamasından dolayı gaz ürün oluşumu artmaktadır (Zanzi vd., 1995,1996).

Alıkonulma süresi : Sıcaklık, ısıtma hızı ve partikül büyüklüğüne bağlı olarak gaz ürünlerin reaktörde alıkonulma süreleri de değişmektedir. Küçük partikül büyüklüğüne getirilen biyokütle, daha hızlı ve kolay ısındığından gazın reaktörde alıkonulma süresi azalmakta ve böylece reaktörden daha kolay uzaklaşmaktadır. Sıvı ürün veriminin artmasında da alıkonulma süresi önemli bir parametredir. Çok kısa alıkonulma sürelerinde gerçekleşen flaş pirolizde sıvı ürün eldesi de artmaktadır (Zanzi vd., 1995,1996).

Taşıyıcı gaz ortamı : Taşıyıcı gazın görevi, piroliz sırasında biyokütlenin bulunduğu reaktörün içindeki havanın sürüklenmesini ve bu sırada oluşan gaz ürünlerin de çok daha kısa sürede reaksiyon ortamını terk etmesini sağlamaktır (Chen vd., 2003). Bu amaçla kullanılacak olan sürükleyici gazın cinsi ve akış hızı dikkat edilmesi gereken önemli özellikler olup daha çok inert gazlar (azot vb.) tercih edilmektedir.

Katalizör kullanımı : 1980'lerin ortalarından sonra katalizör kullanımı ile ilgili çalışmalar hız kazanmış olsa da katalizör kullanımı, özellikle katran oluşumunu azaltmak ve yüksek oranda gaz ürün elde etmek için etkili bir yöntem olarak literatürdeki yerini almıştır ve taşınması gereken özellikleri açıkça belirtilmiştir (Sutton vd., 2001). Bunlar ;

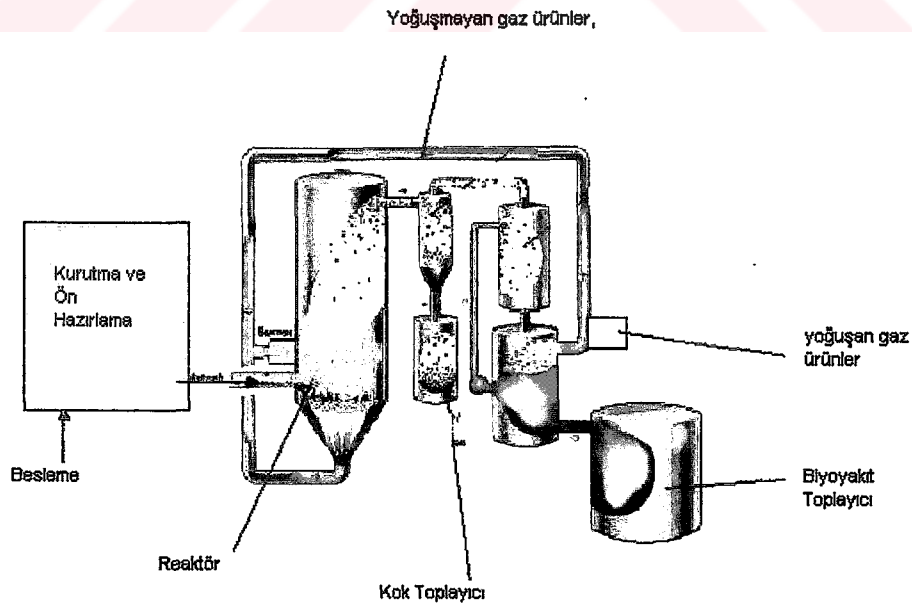
- Katranın uzaklaştırılmasında etkili olmalıdır.
- Katalizör uygun bir sentez gazı (H_2+CO) oranı yakalayabilmelidir.
- Karbon kirliliğine ve sinterleşmeye dayanıklı olmalıdır.

- Kolaylıkla rejenere edilebilmelidir.
- Ucuz olmalıdır.

Literatürde katalitik pirolize yönelik son derece az çalışma vardır. Bu çalışmalarda, ticari zeolit esaslı (HZSM-5, H-Y) katalizörlerin yanı sıra CaO, MoO₃ ve Al₂O₃ ta kullanılmıştır (Zhang vd., 2004; Vitolo vd., 1999; Wilson vd., 2003) ve temel yaklaşım aynıdır. Katalizör kullanımı, sadece elde edilen sıvının özelliklerini iyileştirmek amacıyla pirolizden sonra ikincil bir işlem olarak gerçekleştirilmektedir.

2.3 Sıvı Ürünün Karakterizasyonu

Pirolizle ilgili çalışmalarda, farklı teknikler ve biokütle kaynakları kullanılmasına, sonuçta farklı ürünler ve içerikler elde edilmesine rağmen gerek akademik gerekse özel sektör tarafından yapılan araştırmalarda üzerinde durulan en önemli konular, sıvı ürünün “miktarı” ve “fiziksel özellikleri”dir. Örneğin, Mullaney vd. (2002), New Hampshire bölgesindeki biyokütle kaynaklarının teknik, çevresel ve ekonomik olarak değerlendirilmesini içeren geniş kapsamlı araştırmalarında, flaş piroliz tekniğini kullanarak 400-800°C sıcaklık aralığında çalışmışlardır (Şekil 2.2). Elde ettikleri sıvı ürünün, asidik, viskoz, koyu kahverengi renkte ve sigara dumanı kokusunda özelliklere sahip olduğunu görmüşler ve bu ürünün özelliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır.



Şekil 2.2 Piroliz prosesi [2]

Cao vd. (2004), mısır koçanlarını azot gazı ortamında, 600°C'den düşük sıcaklıklarda, 30 K/dk ısıtma hızında ve 200 ml hacimli paslanmaz çelikten yapılmış boru tipi bir reaktörde piroliz ederek sıvı ve gaz ürünlerin özelliklerini belirlemişlerdir. Piroliz sonucunda %34-40.96 (ağ.) oranında sıvı, %27-40.96 oranında gaz ve %23.6-31.6 oranında katı ürün elde etmişlerdir. 350-400°C sıcaklık aralığında çalıştıklarında ise çıkan gaz ürünün %80-95'inin CO₂ ve CO'ten, geri kalanının H₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ ve C₃H₈'den oluştuğunu gözlerken daha yüksek sıcaklıkta (450-500°C) çalıştıklarında CO₂ ve CO veriminin %50'ye düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Biyokütleden piroliz yöntemini kullanarak biyoyakıt elde eden ticari bir kuruluş olarak ENSYN GROUP INC.'e göre ise biyoyakıtın özelliklerini ve miktarını etkileyen temel parametre, selüloz ve lignin içeriği olup ürün, düşük kükürt içeriklidir, viskoz olmayan bir yapıya ve yaklaşık 13.5 MJ/kg'lık ısı değere sahiptir. Aslında bu özellikler, kuru odun ve fosil yakıt arasında bir değerdir [3].

Zabaniotou vd. (2000), zeytin dalları ve çekirdeklerinin 300-600°C sıcaklık aralığında hızlı pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Helyum ortamında, atmosferik basınçta ve 200°C/s ısıtma hızında yapmış oldukları piroliz sonucunda, sıcaklık arttıkça gaz ve sıvı ürün miktarının arttığını, buna karşılık, kok veriminin de azaldığını görmüşlerdir. En yüksek sıvı ürün verimine (%30) ise 450-550°C arasında ulaşmışlardır.

Biyokütleden piroliz yöntemini kullanarak hem enerji hem de kimyasal hammadde elde etme konusunda son yıllarda yapılan çalışmalar ise özellikle katalizör kullanımının dikkate alınmaya ve yeni analiz tekniklerinin kullanılmaya başlanmasıyla farklı bir ivme kazanmıştır. Bu çalışmalarda artık önemli olan konu, "sıvı ürünün karakterizasyonu"dur. Örneğin, Fisher vd. (2001), çeşitli biyokütlesel kaynakların piroliz davranışını ve ısı bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Selüloz, ksilen ve diğer karbonhidratların pirolizi için DSC (Differential Scanning Calorimeter) ve kütle spektrometresi ile birleştirilmiş TGA cihazı, ürün analizi için ise kütle spektrometrelili gaz kromatografisi (GC-MS) kullanmışlardır. Her bir adım için birincil ürünlerin incelenmesine ilave olarak, maksimum hızı veren sıcaklıkları da tespit etmişler ve sonuçları karşılaştırmalı olarak ele almışlardır.

Ülkemizde ise "karakterizasyon" denilince ilk akla gelenler; sıvı ürünün sahip olduğu fiziksel özelliklerin belirlenmesi, elementel analiz (C/H/N/O) değerlerine bağlı olarak ampirik formülün oluşturulması ve FTIR kullanılarak elde edilen kromatogramların dizel yakıtınciyle karşılaştırılmasıdır. Bu çalışmada seçilen bazı çalışmaların sonuçları sunulmaktadır.

Karaosmanoğlu vd. (1999) 1 mm partikül büyüklüğündeki kolza bitkisi sap-samanının statik ortamda, boru tipi bir reaktörde, 10 ve 30°C/dk'lık ısıtma hızlarında, 350, 450, 550 ve 650°C'lık sıcaklıklarda yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürün verimi, piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmekte ise de sonuç olarak en yüksek değere 30°C/dk'lık ısıtma hızında ve 650°C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu koşullarda %70.2 oranında piroliz dönüşümü ile %17.7 değerinde sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürün verimi, her iki piroliz tekniğinde de sıcaklık arttıkça artmakta, 550°C'den sonra ise azalmaktadır. Sıvının FTIR sonuçları ise bu ürünün aromatik halkalar, karbonil, metil ve fenol grupları içerdiğini göstermektedir. Üst ısıl değeri 27.15 MJ/kg olan ürünün ampirik formülü ise $CH_{1.39}O_{0.46}N_{0.02}$ şeklindedir.

Beis vd. (2002), aspir (*Carthamus tinctorius L.*) tohumunun sabit yatakta ve azot ortamında, Heinze tipi bir retortta yavaş pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Piroliz koşullarının dönüşüm ve ürünlerin kimyasal bileşimi üzerindeki etkisini incelemek üzere yaptıkları deneylerde en yüksek sıvı ürün verimine %44 ile 500°C'de, +0.425-1.25 mm partikül büyüklüğünde, 5°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot gazı debisinde ulaşılmıştır. Pirolizden elde edilen sıvının ısıl değerini 41 MJ/kg, ampirik formülünü $CH_{1.92}O_{0.11}N_{0.02}$ olarak belirlemişlerdir. Sütun kromatografisi sonucunda sıvının %87 oranında n-pentanda çözünebilir bileşikler içerdiğini, H/C oranları ve destilasyon eğrilerinden bu ürünün diğer taşınabilir yakıtlarla benzer özellikte olduğunu tespit etmişlerdir.

Özçimen ve Karaosmanoğlu (2004) kolza küspesinin statik ve azot gazı ortamında Heinze tipi bir retortta pirolizinden elde edilen kok ve sıvı ürünlerin karakterizasyonunu araştırmışlardır. Azot gazı ortamında gerçekleştirdikleri deneylerden azot gazı debisinin piroliz ürün verimi üzerinde pek etkisi olmadığını gözlemlemişlerdir. 7°C/dk ısıtma hızında ve 500°C piroliz sıcaklığında, statik ortamda gerçekleşen deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünün (%59.7'lik verim) ısıl değerini 36.4 MJ/kg; ampirik formülünü ise $C_{18.67}H_{32.48}NO_2$ olarak belirlemişlerdir. Kolon kromatografisi kullanılarak bu sıvı ürünün %23.08 oranında asfalten ve %76.2 oranında n-pentanda çözünen maddeler içerdiği tespit edilmiştir. Kokun ısıl değeri ise 25.3 MJ/kg olup düşük oranda kükürt ve azot içermektedir, $C_{12.91}H_{6.05}NO_{35.3}$ ampirik formülüne sahiptir.

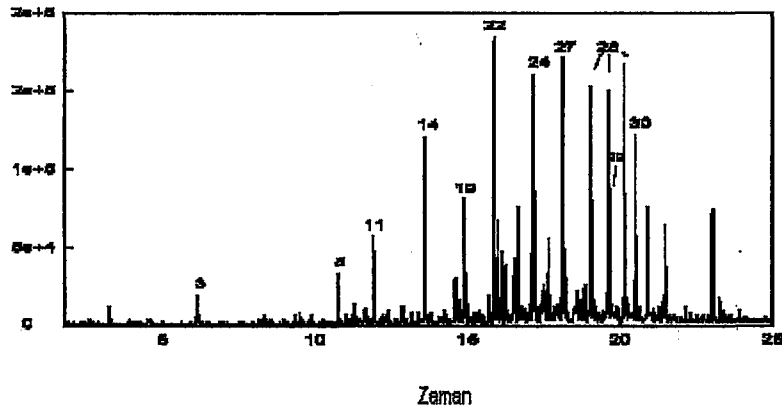
Çağlar ve Demirbaş (2000) pamuk kozası kabuğunun Na_2CO_3 ve K_2CO_3 (%20 ağırlık) ortamında ve 620-820 K sıcaklıkları arasında pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Na_2CO_3 ortamında, sıcaklık arttıkça sıvı veriminin %63.8'den %73'e kadar arttığını ve 820 K'de tekrar azaldığını;

K_2CO_3 ortamında ise sıcaklık arttıkça sıvı veriminin %65.5'ten %73'e kadar arttığını ve 820 K'de %30.2'ye azaldığını gözlemlemişlerdir.

Pütün vd. (1999), fındık kabuklarının sabit yataktaki pirolizi sırasında sıcaklığın ve azot gazı debisinin sıvı ürün miktarı ve debisi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Maksimum verime (%23.1), 500°C'de, 7 K/dk ısıtma hızında ve azot ortamında ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünü ise n-pentanda çözünebilir ve çözünemeyen (asfaltenler) bileşikler olarak tanımlamışlardır. Alifatik ve aromatik alt fraksiyonları, kapiler kolonlu bir GC'de analiz etmişlerdir.

Şensöz (2003), çam kozalağını (*Pinus brutia Ten.*) dıştan ısıtmalı sabit yataklı bir reaktörde, 300-500°C aralığında, 7 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında piroliz etmiş ve maksimum sıvı ürün verimine (%33.25) ısıtma hızının 40°C/dk ve sıcaklığın 450°C olduğu deney koşullarında elde etmiştir. FTIR analizi sonucunda piroliz sıvısının hidroksil fonksiyonel grubu içeren alkol ve fenollerden, doymuş hidrokarbonlardan, karbonil grupları içeren keton ve aldehyitlerden ve olefinlerden oluştuğunu tespit etmiştir. Ayrıca, bu sıvı ürünün ampirik formülünü $CH_{1.43}O_{0.332}N_{0.0013}$, ısıl değerini ise 31.03 MJ/kg olarak belirlemiştir.

Örneklerden de görüldüğü üzere, ülkemizde yapılan çalışmalarda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu, genellikle ısıl değer, FTIR, elementel analiz ve kromatografik ayırma yöntemleri sonuçlarına dayalı olarak gerçekleştirilmiş ve ampirik formülü oluşturma esas alınmış olup GC-MS kullanılarak yapılan herhangi bir karakterizasyon çalışmasına rastlanmamıştır. Literatürde de GC-MS kullanılarak gerçekleştirilmiş karakterizasyon çalışması son derece azdır. Kwangwoon Üniversitesi Kontrol Laboratuvarı'nda gerçekleştirilen bir çalışmada, talaşın pirolizi sonucunda elde edilen biyoyakıt; öncelikle suda ve eterde çözünen ile suda ve eterde çözünmeyen olmak üzere dört fraksiyona ayrılmış, daha sonra bu fraksiyonların her biri GC-MS'e verilerek analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3)[4].



Şekil 2.3 Suda çözünen fraksiyonun GC-MS kromatogramı [4]

Luo vd. (2004), Çin’de çok büyük bir potansiyele sahip olan odun talaşlarını biyoyakıt olarak değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Piroliz deneylerinde, 80 mm iç çaplı ve 700-1200 mm arasında değişen uzunluklarda reaktörler kullanılmıştır. Piroliz için gerekli enerji ise her biri 2 kW enerji üreten üç adet elektrot kullanılarak sağlanmıştır. Numune, 3 kg/h debi ile sürekli olarak reaktöre beslenirken reaksiyon sıcaklığı, ortalama 450°C civarında tutulmuştur. Elde edilen sıvı ürünün elementel (Çizelge 2.3), TG ve GC-MS analizleri yapılmış olup biyoyakıtın içeriğinde yüzlerce bileşik olduğu fakat yapının ağırlıklı olarak furfural, fenol ve aldehitlerden oluştuğu saptanmıştır.

Çizelge 2.3 Sıvı ürünün analiz sonuçları (Luo vd. 2003)

%Su	%Kül	%Uçucu madde	%Sabit karbon	Isıl değer (kJ/kg)	%C	%H	%N	%S	%O
1.85	3.58	76.9	17.9	20200	48.3	5.95	0.18	0.19	40.1
3.27	0.74	81.2	14.8	19200	46.5	6.04	0.17	0.12	43.1
1.96	0.44	79.3	18.4	20500	49.1	5.98	0.22	0.12	42.3
3.61	12.2	67.8	16.4	16400	40.3	5.55	1.02	0.15	37.3

Çalışmalardan da görüldüğü üzere GC-MS kullanılmasıdaki en büyük avantaj, içerdiği kütüphane olanakları sayesinde, bileşiklerin tanımlanabilmesidir.

2.3.1 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi

Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (Gas Chromatography Mass Spectrometer,GC-MS), son yıllarda daha çok popüler olan ve kullanım alanı oldukça genişleyen bir yöntem olup üç temel ünitelerden oluşur (Şekil 2.4).

- GC ünitesi: karışım içerisindeki bileşenleri birbirinden ayırır.
- MS ünitesi: bileşenleri iyonize eder, oluşan fragmanları kütle/yük oranına göre ayırır.
- Bilgi işlem ünitesi: Cihazın (GC-MS) çalışma parametrelerini kontrol eder, elde edilen spektrumları kaydeder, spektrumdaki fragmanları analiz ederek karışım içindeki her bileşenin tanımlamasını ve miktar tayinini gerçekleştirir.



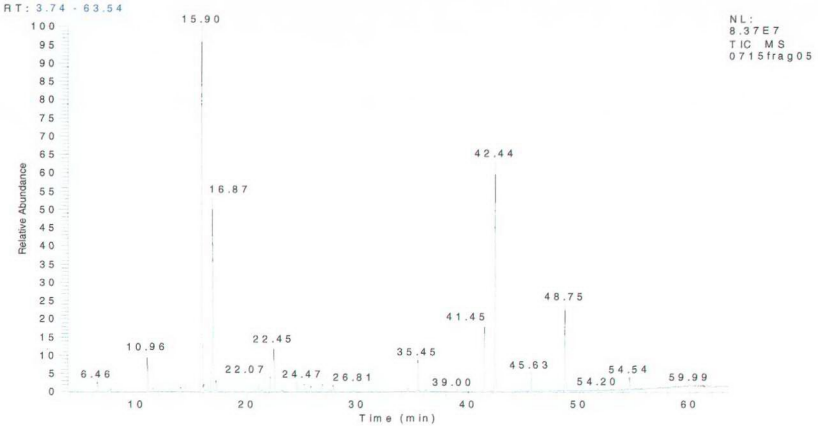
Şekil 2.4 GC-MS'in temel üniteleri [5]

2.3.1.1 Gaz kromatografi (GC)

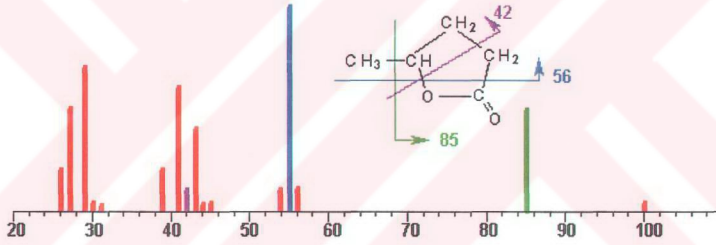
Taşıyıcı fazın “gaz” olduğu bu kromatografide en önemli bileşen, ayrımın gerçekleştirildiği “kolon”dur. Kolonların içi, özel dolgu maddeleri ile kaplanmakta ve bu maddeler sayesinde numune içerisinde bulunan farklı yapılar ayrılabilir. Son yıllarda, üstün ayrım güçleri nedeni ile analizlerde kapiler kolonlar tercih edilmektedir. Kapiler kolonların uzunlukları 10-60 m arasında değişmekte olup kolon uzunluğuna bağlı olarak ayrım yeteneği de artmaktadır. Genel olarak bir GC analizi, bileşenlerin kolon ile ayrılması, daha sonra detektörler tarafından tanımlanması ve bunların anlamlı ifadeler haline dönüştürülmesi şeklinde gerçekleşmektedir [5].

2.3.1.2 Kütle spektrometresi (MS)

Kütle spektrometresinin temel prensibi, GC’de ayrılmış olan bileşenlerin iyon kaynağına gönderilerek elektron bombardımanı ile enerji yüklenmesi esasına dayanmaktadır. Bir başka deyişle, yeterli miktarda enerji ile yüklenen her bir bileşenin iyonik ve nötral fragmanlara dönüşerek parçalanması sağlanır. Oluşan bu fragmanlar, kütle analizörü tarafından kütle/yük oranına göre ayrılır ve iyonların şiddeti, detektör tarafından ölçülerek kaydedilir. Sonuçta, toplam iyonların zamana bağlı olarak değişimi ile *Toplam İyon Kromatogramı*, TIC, (Şekil 2.5) ve fragmanların iyon şiddetlerine bağlı olarak o molekülün karakteristik iyonlarını içeren *kütle spektrumu* (Şekil 2.6) elde edilir [5].



Şekil 2.5 TIC (Toplam iyon kromatogramı) [5]



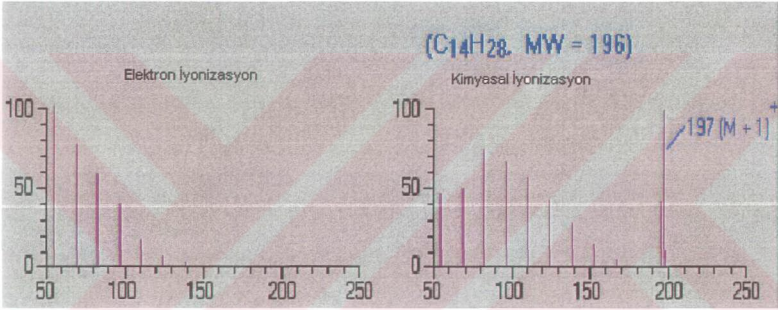
Şekil 2.6 Klasik bir kütle spektrumu [5]

Kütle spektrometresi, kalitatif analizler için çok güçlü bir araçtır. Elde edilen spektrumların yorumlanmasında, bilgi işlem üniteleri, üzerinde bulunan çok sayıda bilinen madde spektrumlarından oluşan kütüphanelerden yararlanarak kullanıcılara yardımcı olur veya tecrübeli kullanıcılar, elde edilen spektrumdaki fragman iyonlarını yorumlayarak yapı aydınlatması yapabilirler [5].

İyonizasyon teknikleri: GC-MS sistemlerinde, elektron (EI) ve kimyasal (CI) iyonizasyon olmak üzere iki farklı iyonizasyon tekniği kullanılmaktadır (Şekil 2.7). Elektron iyonizasyon (EI) tekniğinde, moleküller, elektron bombardmanı ile iyonlaştırılır. Kimyasal iyonizasyonda (CI, *yumuşak iyonizasyon*) ise moleküller daha önceden iyonize edilmiş gaz ile etkileşime sokulur. EI ile karşılaştırıldığında, bileşen moleküllerine daha az enerji transfer edilir ve daha

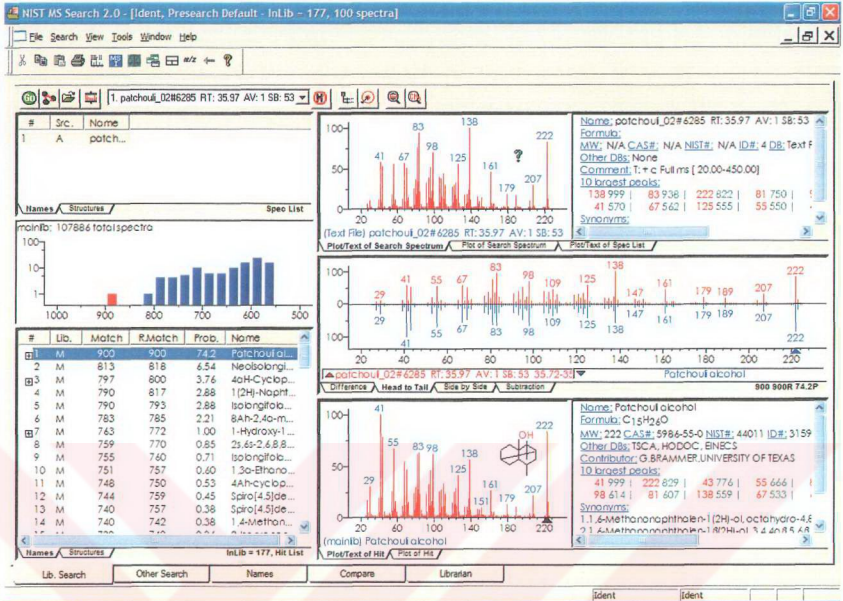
az fragman oluşumu gözlenir. Diğer taraftan, fazlaca parçalanmamış molekül iyonu oluşur. Bu da genellikle protonlanmış molekül $[M+1]^+$ iyonu olup, bileşen tanımlamasında çok önemli bir parametre olan molekül ağırlığını belirler [5].

Kütüphane taraması: GC-MS'lerde bir veya birden fazla, EI yöntemi ile elde edilmiş kütüphane kullanılır. En yaygın olarak kullanılan NIST Kütüphanesi 130 binden fazla, Wiley ise 240 binden fazla spektrum içerir. Sadece ilaç, çevre kirliliği, pestisit gibi spesifik ve daha az sayıda spektrum içeren kütüphaneler de vardır. Kütüphane tarama programları bilinmeyen bir bileşenin spektrumunu kütüphanedeki spektrumlarla karşılaştırıp, bilinmeyene en çok benzeyenleri liste olarak raporlandırır. Raporda farklı karşılaştırma tekniklerine göre benzeşme oranları da yer alır. Şekil 2.8'de NIST kütüphane tarama ekranı gösterilmiştir [5].



Şekil 2.7 EI ve CI kütle spektrumları [5]

Miktar tayini: GC-MS'de miktar tayini, TIC'daki piklerin alan ve yüksekliklerinin enjekte edilen bileşenlerin miktar veya konsantrasyonlarına bağlı olarak çizilen kalibrasyon eğrileri dikkate alınarak yapılır. Kütle spektrometresinde diğer GC detektörlerinden farklı olarak, kütle spektrumdaki herhangi bir iyonla göre kromatogram oluşturulabilir. Kromatogramdaki her bir pik için farklı iyonlar seçilerek miktar tayini yapılabilir. Bu da hassasiyet ve seçiciliği arttıran en önemli parametredir. Genellikle daha iyi hassasiyet elde etmek için spektrumda şiddeti en yüksek olan iyon seçilir. Birbirinden tam olarak ayrılmayan piklerde ise katılım olmaması için her bir bileşenin diğerinde bulunmayan farklı iyonları seçilerek miktar tayini yapılır. Kütle spektrometresi, miktar tayini amacıyla en çok bu durumlarda kullanılır [5].



Şekil 2.8 NIST kütüphane tarama ekranı [5]

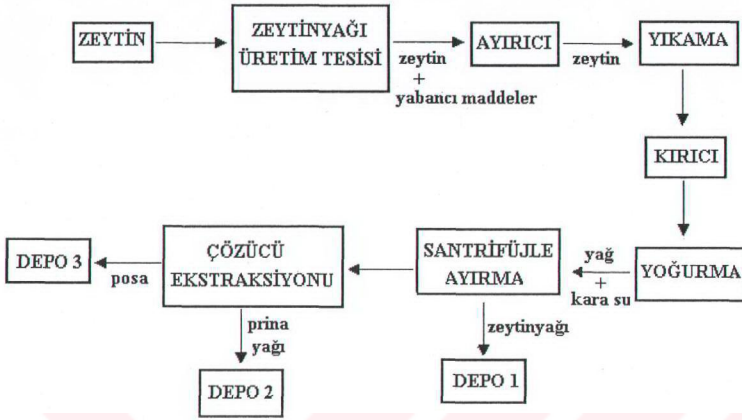
3. PRİNA

Prina, zeytinyağı fabrikalarının bir yan ürünü olup zeytinin çekirdek, kabuk ve etli kısımlarından oluşur. Üretim miktarı; kullanılan zeytinin çeşidine ve seçilen yağ sıkım teknolojisine bağlı olarak değişse de ortalama olarak 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ile 35-45 kg arasında prina elde edilmektedir (Kurtuluş ve Günerhan, 2003). Özellikle Akdeniz ülkeleri için önemli bir biyokütle potansiyeli oluşturan prina, aynı zamanda yağ sıkım teknolojisine bağlı olarak modern üretim yapan ülkelerde %3-6 oranında yağ içerir. Ülkemizde ise yağ teknolojisinin tam modernize olmaması ve işletmelerin küçük, yerleşimlerinin dağınık olması nedeniyle prinada kalan yağ oranı %12'lere ulaşmaktadır.

3.1 Prinanın Eldesi

Zeytinyağı üretimi, sürekli çalışan bir sistemde Şekil 3.1'de görüldüğü gibi gerçekleştirilmektedir. Ağaçlardan toplanan zeytinler, üretim tesisine gönderilir. Taşıyıcı bir bant yardımıyla emici aspiratörden geçirilerek yapraklarından, suyla yıkanarak ise toz, taş ve diğer yabancı maddelerinden temizlenir. Temizlenmiş zeytinler, bir helezon vasıtasıyla kırıcı bölüme aktarılır, burada kırılır ve bir süre yoğrulur. Böylece kırılan zeytin tanelerinden çıkan yağ damlacıklarının daha büyük damlalar halinde birikmesi sağlanır. Ardından karışım, santrifüjleme bölümüne aktarılarak yağ, katı ve kara suyun birbirinden ayrılması gerçekleştirilir. Zeytinden ilk sıkma işleminden sonra elde edilen prinada yaklaşık olarak %42-54 oranında çekirdek, %10-11 kabuk, %21-33 etli kısım ve %6-9 oranında yağ bulunmaktadır (Fedeli, 1998).

Kontinü sistemlerde, prinada kalan yağ, çözücü (genellikle hekzan) ekstraksiyonu yardımıyla alınmaktadır. Elde edilen yağ, "prina yağı" olarak adlandırılmakta ve yaygın olarak, sabun üretiminde kullanılmaktadır. Geride kalan katı kısım ise %1-2 oranında yağ içerdiği için "yağsız prina" veya "posa" olarak tanımlanmaktadır. 100 kg prinadan ortalama olarak 60-70 kg yağsız kuru prina elde edilmektedir. Alt ısı değeri, yaklaşık 2400 kcal/kg olan posa ya doğrudan tesiste yakacak olarak kullanılmakta yada preslenip pelet haline getirildikten sonra kurutularak satılmaktadır.



Şekil 3.1 Bir zeytinyağı üretim tesisine ait akım şeması (Yılmaz, 2001)

3.2 Ülkemizde Prina Rekoltesi

Ülkemizde yağlı prina rekoltesi, Ege Bölgesi Sanayi Odası tarafından her yıl zeytinyağı fabrikalarından prina fabrikalarına intikal eden yağlı prina miktarlarından hareketle tespit edilmesine rağmen yaklaşık olarak söylemek gerekirse, miktarı, zeytin meyvesinin üçte birine karşılık gelmektedir. Bu değer ise hasattan kaynaklanan periyodisiteden dolayı inişli-çıkışlı bir grafik izlemektedir. Periyodisitenin sebebi ise zeytin toplama işleminin ülkemizde hala daha sınırlı yapılması ve bu esnada ağaç dallarının hırpalanması, zarar görmesidir.

Çizelge 3.1, ülkemizde üretilen prinanın var/yok yıllarına ve zeytinyağı üretim tekniklerine göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.2 ise ülkemiz genelindeki yağlı prina dağılımını göstermektedir. Örneğin, 2000-01 "var yılı", dikkate alınırsa; toplam 510 bin ton/yıllık bir yağlı prina rekoltesi söz konusudur. Ülkemizde prinanın fiyatı (17-20 \$/ton) odun ve petrol ürünleri fiyatlarının çok altında olduğu için zeytinyağı üretim bölgelerinde ve prina fabrikalarına yakın bazı sanayi kuruluşlarında katı-yakıt olarak kullanılmaktadır (Görel,2004).

Çizelge 3.1 Prina miktarının var/yok yıllarına ve zeytinyağı üretim tekniklerine göre değişimi (Kavalcı, 2001)

Yöntem	Gerçek kapasite (bin ton/yıl)			Zeytin miktarı (kg/kg yağ)	Prina miktarı (bin ton/yıl)		
	Var yılı	Yok yılı	Ortalama		Var yılı	Yok yılı	Ortalama
Kontinü	4,536	248	2,932	3.5-6	1,407	96	752
Sulu	1,111	65	588	4-6	437	30	234
Kuru	1,024	36	530	5-7	340	24	182

Çizelge 3.2 Ege Bölgesi, Antakya, Nizip ve Türkiye genelinde yağlı prina rekoltesi değerleri (Yılmaz, 2001)

Sezon	Ege Bölgesi (bin ton/yıl)	Diğer (bin ton/yıl)	Toplam (bin ton/yıl)
1997-1998	64,842	10,375	75,217
1998-1999	280,672	18,709	299,381
1999-2000	95,730	11,830	107,568
2000-2001	351	13,842	364,842

3.3 Prinanın Değerlendirilmesi Çalışmaları

Yakıt, gübre, büyükbaş hayvanlar için yem olarak hatta bitümlle karıştırıldığında yol yapımında kullanılan katkı malzemesi olarak değerlendirilebilen prinanın en yaygın kullanım alanı, enerji içeriği nedeniyle “katı-yakıt” olarak kullanımıdır. Ülkemizde de özellikle, Akdeniz ve Ege Bölgeleri’nde ya çiftçi tarafından hayvan gübresi olarak değerlendirilmekte yada peletlenmiş halde güneş altında kurutulduktan sonra zeytinyağı üretim tesislerinde, kiremit ocaklarında ve tavuk çiftliklerinde yakılmaktadır (Şekil 3.2) (Görel, 2004).



Şekil 3.2 Peletlenmiş ve kurutulmuş prina (Görel, 2004)

Yakma: Literatürde, enerji üretimi için prinanın akışkan yataklı bir sistemde yakılmasıyla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Abu-Quadis (1996), prinanın kademeli akışkan yataklı (kum) bir sistemde yakılmasını araştırmıştır. Yanma verimi, hava hızıyla değişim göstermekle birlikte yaklaşık olarak %85-95 civarındadır. Daha detaylı bir çalışma ise, Abu-Quadis ve Okasha (1996) tarafından yapılmış olup dizel ile prina karışımının düşey silindirik ve su soğutmalı yakıcı bir sistemde direkt olarak yakılmıştır. Çalışmanın sonuçları, dizel yakıtı içindeki prinanın %0-7 (ağ.) aralığında artırılırken yanma veriminin de arttığını göstermektedir. Karışımda prina oranı %20 olana kadar sabit ve kararlı alevler gözlenmiştir.

Alkamis ve Kablan (1999) ise 63 µm'den küçük partikül büyüklüğüne sahip şistleri tutuşturmak için kaynak olarak prina kullanımının sağlayacağı yararları %0'dan %90'a kadar değişen aralıkta karışımlar hazırlayarak araştırmıştır. Partikül büyüklüğü ısıl değer üzerinde pek fazla etkili olmadığı için deneylerde 2.3 mm'den büyük partiküller (%1.5 kül) kullanılmıştır. Sonuç olarak, karışımda prina içeriği arttıkça karışımın hem ısıl değerinin arttığı hem de tam yanmanın sağlandığı, prina seviyesi %30'lara düştüğünde ise artık tam yanmanın gerçekleşmediği gözlenmiştir.

Arvelakis ve Koukios (2002a) ise kül içeriğinin azaltılmasında partikül büyüklüğünün önemli olduğunu vurgulamıştır. Araştırmacılara göre partikül büyüklüğü 1 mm'den büyük prina örnekleri için kül içeriği kuru temelde %2.58 iken partikül büyüklüğünün 1 mm'nin altına düşmesi halinde kül içeriği %5.93 değerine ulaşmaktadır.

Gazlaştırma: Gazlaştırma teknolojisi kullanıldığında ise direkt yakmadan çok daha büyük avantajlar elde edilmektedir. 1500 ton civarındaki tarımsal artıktan günde 120 MW elektrik üretebilen ve 120 bin evin elektrik ihtiyacını karşılayabilen büyük ticari gazlaştırıcılar mevcut olmasına rağmen halen daha sıcak gazın temizlenmesi ve partikül emisyon kontrolü üzerine yapılan araştırmalar devam etmektedir. Prina ve prina gibi biyokütle kaynaklardan ekonomik ve çevreye yararlı enerji elde etmek için akışkan yatakta gazlaştırmanın en gelişmiş yöntem olduğu düşünülmektedir (Arvelakis ve Koukios, 2002a).

Arvelakis vd. (2002b), prinanın içerdiği inorganik bileşiklerin (kül) gazlaştırma verimine olumsuz etkisini azaltmak amacıyla prina numunelerini önce çeşme suyu ile yıkanmışlar, ardından 850°C'de ve akışkan yataklı bir gazlaştırıcıda gazlaştırmışlardır. Yıkanmış ve yıkanmamış prinalarla yapılan çalışmalar sonucunda yıkanmış prinanın kullanılması ile birikme ve korozyon vb. problemler yaşanmadan gazlaştırmanın gerçekleştiğini görmüşlerdir. Ayrıca, kül içeriğinin azaltılmasında partikül büyüklüğünün de önemi olduğunu vurgulamışlardır.

García-Ibáñez vd. (2004) de çeşme suyu ile yıkanmış prinayı dolaşımli akışkan yatakta hava ortamında gazlaştırmışlardır. Gazlaştırma sonunda 780°C'de düşük ısıl değerli (3.8 MJ/kg) gaz ürün elde etmişlerdir. Karbon dönüşüm oranı ise 800°C'de %81-86.9 arasında değişim göstermiştir.

Piroliz: Yakma ve gazlaştırma işlemleri ile kıyaslandığında prinanın pirolizi ile ilgili çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Günümüzde, piroliz konusunda yapılan çalışmaların çoğu, ısıl bozunma kinetiğinin diğer tarımsal artıklarla ya da yakma ile karşılaştırmalı olarak incelenmesine dayanmaktadır. Oysa yavaş piroliz ile prinadan çeşitli amaçlarda kullanılabilir yüksek karbon içerikli kok, hızlı piroliz ile yüksek H/C oranına sahip, yakıt özelliği taşıyan sıvı ürün elde etmek mümkündür.

Di Blasi ve ark. (1999) değişik tarımsal artıklarla prinanın pirolizini karşılaştırmalı olarak ele almışlardır. %2.8 kül, %50.9 C, %6.3 H içeriğine ve 0.5-3 mm partikül büyüklüğüne sahip prina örnekleri, 1000°C'ye kadar piroliz edilmiş ve sonuçta sıcaklığın artması ile kok miktarının azaldığı (%37-%25) elde edilen gaz (%17-%29) ve sıvı ürün (%35-%45) miktarlarının arttığı gözlenmiştir.

Encinar vd. (1998) üzüm ve zeytin posalarının CO₂ gazı ortamında farklı deneysel koşullarda piroliz ve gazlaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Partikül büyüklüğü, sıcaklık, sülfürik asit ve fosforik asit çözeltileriyle yıkama ve katkı maddelerinin konsantrasyonu gibi değişkenlerin piroliz üzerindeki etkileri incelenmiştir. H₂, CH₄, CO gibi gaz ürün bileşenleri, metanol, aseton, furfuril alkol, furfural, naftalin, fenol ve o-kresol gibi sıvı bileşikler elde edilmiştir. CO₂ ortamında zeytin ve üzüm posalarının pirolizi ve gazlaştırılması sonunda, ne partikül büyüklüğünün (0.4-2 mm) aktif karbonun yapısal karakteristiği üzerinde, ne de sıvı ve gaz ürün verimi üzerinde etkisi olduğu gözlenmiştir. Sıcaklığın artması, sabit karbon içeriğinde artışa, külde az bir artışa ve uçucu madde üzerinde bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, sıcaklığın artmasıyla H₂, CH₄ ve CO verimi de artmıştır. 600-700°C arasındaki sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün eldesi söz konusu olmuştur. Piroliz deneylerinde ayrıca katalizör olarak ZnCl₂ kullanılmış ve konsantrasyon artışının H₂ üretiminde pozitif etkisi olduğu görülmüş ve ZnCl₂ kullanımıyla yaklaşık 5-8 misli artış sağlanmıştır.

Vitolo vd. (1999), zeytinyağı fabrikası atıklarının değerlendirilmesine farklı bir bakış açısı kazandırmışlardır. Klasik sistemden zeytin meyvesinin sıkılması sırasında çıkan kara suyun (%96 su, %3.5-15 organik madde, %0.5-2 mineral tuz) buharlaştırılması sonucu elde edilen yüksek organik içerikli katı atık (A) ile yine klasik sistemden elde edilen prinayı (B) 600 µm partikül büyüklüğüne kadar öğüttükten sonra harmanlayarak piroliz ve yanma profillerini

incelemişlerdir. Piroliz, azot gazı ortamında ve 5°C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu iki atık ile ilgili TGA sonuçları; (A) atığının 300°C'de maksimum vermesine karşılık, 200-550°C arasında iki kademeli bir bozunma profiline sahip olduğunu, (B)'nin ise 350°C'de maksimum vermesine karşılık, 200-500°C arasında tek kademeli bir bozunma profiline sahip olduğunu göstermektedir. 500°C'de ısıl bozunma sonucunda oluşan en önemli gazlar, her iki örnekte için de en fazla CO₂ olmakla birlikte H₂, CO, CH₄ ve C₂H₆'dır. Bozunma reaksiyonları sonucunda ise (A) örneklerine ait ürünlerin dağılımının gaz (%25.5) ve kok ağırlıklı (%35) olduğu gözlenirken (B) örnekleri için ürün bileşimi %15 gaz, %57 sıvı ve %26 kok olarak değişmektedir. Ayrıca, (A) örneklerinin (B) örneklerinden çok daha yüksek kül içeriğine (%17'ye karşılık %1) sahip olduğu ve külün de çok yüksek konsantrasyonlarda potasyum (%17'ye karşılık yaklaşık %40) içerdiği gözlenmiştir.

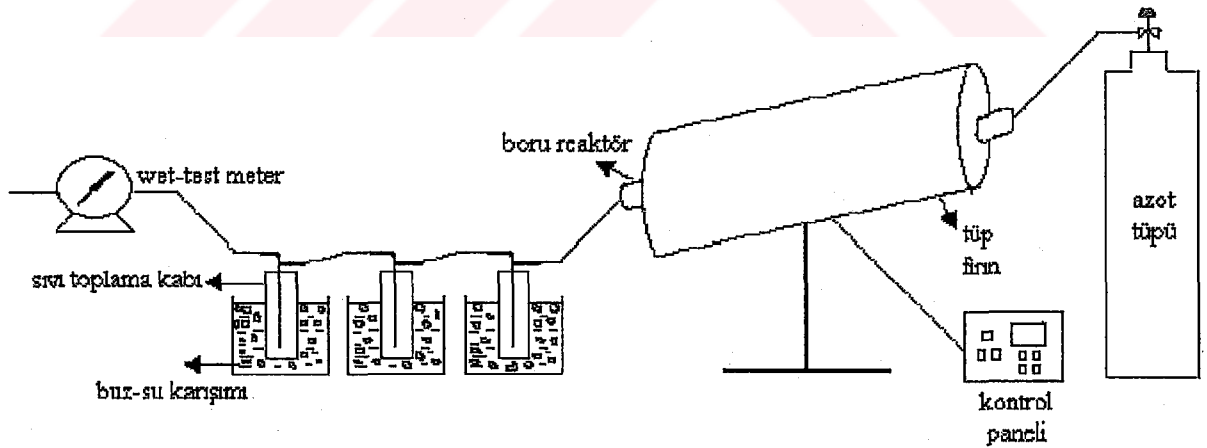


4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Prinadan piroliz yöntemiyle sıvı ürün eldesi ve sıvı ürün verimi üzerinde seçilen reaksiyon koşullarının etkisi, aynı sistem kullanılarak Özün Görel (2004) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı ise sabit sıcaklıkta ve gaz debisinde gerçekleştirilen piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin özellikleri üzerinde, zift giderici katalizör kullanım etkisinin incelenmesidir.

4.1. Deney Düzenegi

Piroliz deneyleri, PROTHERM (ALSER, Ankara) marka oransal integral türevli (PID) kontrol edici (HONEYWELL DC1020, Almanya, ± 1) içeren boru tipi bir fırında, 316 paslanmaz çelikten yapılmış, çapı 4.5 cm ve uzunluğu 75 cm olan boru tipi reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Piroliz sırasında katı partiküllerin sürüklenerek boru çıkışlarında tıkanmaya sebep olmasını önlemek için reaktörün her iki ucuna birer metalik filtre yerleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin toplanmasını sağlamak amacıyla buz-su karışımı içinde tutulan sıvı toplama kapları kullanılmıştır. Sistemde ayrıca, azot gazı debisini kontrol edebilmek ve geçen gaz miktarını tespit edebilmek için ALEX&WRIGHT (İngiltere) marka bir debimetre bulunmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Piroliz deney düzenegi (Görel, 2004)

4.2 Hammadde

Deneylerde kullanılan prina, 2003 yılının Mart ayında Aydın-Karpuzlu ilçesinde yer alan ve kontinü çalışan küçük ölçekli bir zeytinyağı işletmesinden (Şekil 4.2) taze sıkılmış olarak temin edilmiş ve tepsili kurutucuda %5 nem içeriğine kadar kurutulmuştur.



Şekil 4.2 Prinanın temin edildiği zeytinyağı fabrikası (Görel,2004)

Partikül büyüklüğü : Prina; çekirdek, kabuk ve etli kısımlardan oluştuğu için partikül büyüklüğü dağılımı diferansiyel elek analizi ile belirlenmiştir. Buna göre prinanın %71.4'ü +1000 μm , %16.4'ünü +560 μm , %8.68'i ise +200 μm 'lik partikül büyüklüğüne sahiptir (Görel,2004).

Isıl değeri : Isıl değer ölçümleri IKA-Calorimeter C4000 model bomba kalorimetresi kullanılarak yapılmıştır. Prina (20.92 MJ/kg), zeytin meyvesinin çekirdek (19.58 MJ/kg) ve et (22.2 MJ/kg) kısımlarından oluştuğu için ısı değeri de “çekirdek / et” oranına bağlı olarak değişmektedir (Görel, 2004).

Kül miktarı : Prinaya ait kül içeriği ASTM (E1755-95) standardına uygun olarak tayin edilmiş ve %1.55 oranında kül içerdiği gözlenmiştir (Görel, 2004).

Yağ miktarı : Prina destile edilmiş hekzan kullanılarak soxhlet yöntemiyle üç saat boyunca ekstrakte edilmiş ve %12.5 oranında yağ içerdiği gözlenmiştir (Görel, 2004).

4.3 Katalizör Seçimi

Isıl dönüşüm proseslerinde kullanılacak katalizörlerin seçimi, katalizörün kimyasal yapısına ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişse de bu çalışmada kullanılacak katalizörlerin “kullan-at modeli” olması esas alındığı için katalizör olarak kullanılabilir maddeler için öncelikle fabrika yan ürünleri veya atıkları dikkate alınmıştır. Seçim sırasında rol oynayan diğer yaklaşımlar ise şu şekilde sıralanabilir: Dolomit, gazlaştırma konusunda çok kullanılan bir katalizör olmakla birlikte pek çok kimya sanayinde filtrasyon aracı ve ağartıcı olarak kullanılmaktadır. Trona, ziftin destilasyonunda kullanıldığı için, prina ve kayısı kokları ise

aktif karbon üretiminde kullanıldıkları için seçilmiştir. Odun külü ise eskiden köylerde çamaşırlardan kirlerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmış olduğu için bu çalışma kapsamına alınmıştır.

Sonuç olarak, fabrika yan ürünleri veya atıkları arasından seçilen bu maddeler (dolomit, trona, odun külü, prina ve kayısı kabuğu kokları, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , borik asit), hiçbir iyileştirme işlemine tabi tutulmadan kullanılmışlardır. Piroliz sonrasında da rejenerasyon işlemlerine gerek kalmadan atıldıkları için zaman ve emek tasarrufu sağlanmaktadır. Diğer taraftan da bu tür hammaddelerin katalizör olarak kullanılması hem atıkların hem de yan ürünlerin değerlendirilmesi adına çevreci bir yaklaşım sunmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında "kullan-at modeli katalizör" olarak adlandırılmakta olup özellikleri ise EK-1'de detaylı olarak belirtilmiştir.

4.4 Piroliz Deneyinin Yapılışı

Her bir piroliz deneyinde 100 g (%5 nemli, -1500+2000 μm partikül büyüklüğüne sahip) prina ve 10 g (-200 μm partikül büyüklüğüne sahip ve kuru) katalizör kullanılmıştır. Boru tipi reaktöre önce prina numunesi daha sonra sıvı çıkış tarafına denk gelecek şekilde metalik filtre içerisinde yerleştirilmiş katalizör numunesi konulmuştur. Çalışmalarda farklı katalizörler kullanılarak, elde edilen sıvı ürünlerin bileşimleri incelenmiştir. Deneyler sabit sıcaklıkta (450°C) ve azot gazı debisinde (200 cm^3/dk) gerçekleştirilmiştir.

Deneye başlamadan önce 30 dk süresince azot gazı ile boru reaktörün içi süpürülmüş ve debinin sabitlenmesi ile birlikte ısıtma işlemi başlatılmıştır. Sıcaklığın artması ile birlikte prinanın bozunma ürünleri reaktörden alınmaya başlamıştır. Bu noktada çıkan gaz debisinde bir artış yaşanmış ve 30 saniyede bir çıkan gaz miktarı kaydedilmiştir. Sıvı ürünün çıkışının son bulması ile birlikte gaz debisi normale dönmüş ve deney sonlandırılmıştır. Reaktör soğumaya bırakılmış ve oda sıcaklığına geldikten sonra fırından çıkartılarak açılmıştır. Reaktörde kalan katı madde (kok) miktarı tartılmıştır. Elde edilen sıvı ürün, katran ve sulu fazdan meydana geldiği için faz farkını belirginleştirmek amacıyla sıvı ürün diklorometan (DCM) ile yıkanmış ve ayırma hunisine alınmıştır. Katran alt kısmında sulu faz üst kısmında olmak üzere ayırım tamamlandıktan sonra katran, döner buharlaştırıcıda çözücüsünden uzaklaştırılmış ve tartılıp numune şişesine alınmıştır. Sulu faz da tartılarak numune şişesinde toplanmıştır. Çıkan gaz ürün miktarı ise debimetrede ölçülen toplam gaz miktarından piroliz süresince reaktörden geçen azot gazı miktarı dikkate alınarak, farktan bulunmuştur. Çalışma kapsamında katalizörlerin katran özellikleri üzerindeki etkisi, GC-MS sonuçları dikkate alınarak açıklanmıştır. Katran, GC-MS sisteminde, ZB-5 (30mx0.25mmx0.25 μm) kapiler

kolon kullanılarak analiz edilmiştir . Analiz, DCM ile seyreltilmiş numunelerden 1µl alınarak ve direkt enjeksiyonla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan metot ve cihaz parametreleri sıvı ürünün içeriği göz önüne alınarak değişik değerlerde çalışılmış ve en iyi ayırım sonuçlarını veren değerler dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. GC'de uygulanan metot parametreleri; 100-280°C sıcaklık aralığı, 8°C/dk ısıtma hızı, 280°C'lik enjeksiyon bloğu sıcaklığı şeklindedir.

GC-MS çalışması ise EI (70kW) modunda yapılmıştır. Ayrıca, kolon uzunluğunun ayırım üzerindeki etkisini göstermek amacıyla bazı analizler de ZB-5 (60mx0.25mm x0.25µm) kapiler kolon kullanılarak aynı sistemde ve aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Tüm analizlere ait kütüphane taramaları yapılmış ve yüksek yüzde benzerlik içeren moleküller "tanım" olarak kabul edilmiştir.

4.5 Deneysel Sonuçlar

Çalışmada farklı tip katalizörler kullanılarak elde edilen ürünlerin özellikleri üzerine etkisi incelenmiş ve katalizörsüz çalışma sonucunda elde edilen ürünler ile karşılaştırılmıştır.

4.5.1 Katalizörsüz Ortamda Elde Edilen Sonuçlar

Katranın özellikleri : Katalizör kullanılmadan yapılan deneyler sonucunda elde edilen katran, asidik (pH=2.3-2.5) karakterde, kolay akabilen nitelikte, koyu kıvımsız kahve renkte ve keskin kokudur. Isıl değeri 24.1 MJ/kg olup yoğunluğu 1.1 g/mL (20°C) civarında değişmektedir.

Kokun özellikleri : Isıl değeri 31.4 MJ/kg olup kül içeriği %3.5 civarındadır.

4.5.2 Katalizör Ortamında Elde Edilen Sonuçlar

Katalizör taramasının gerçekleştirileceği reaksiyon koşulları ve hammadde özellikleri, son derece zorlayıcı noktalar dikkate alınarak seçilmiştir. Örneğin, literatürde belirtildiği üzere, sabit yataklı reaktörlerde, partikül büyüklüğü 2000 µm'den büyük seçildiğinde ısı-kütle aktarımı zorlaşmaktadır ve 100 cm³/dk'nın üzerinde debi etkisini kaybetmektedir. Ayrıca, prina ile ilgili deneylerde (Görel, 2004) ısıl bozunmanın başlangıç sıcaklığı bu deney sisteminde 425°C olarak tespit edildiği için çalışma koşulları; 2000 µm'lik partikül büyüklüğü, 200cm³/dk'lık azot gazı debisi ve 450°C'lik sıcaklık olarak seçilmiştir. Tüm bu zorlayıcı özelliğe rağmen kullanılan katalizörler Çizelge 4.1'den görüldüğü üzere kok miktarında yaklaşık %4'lük bir azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 4.1 Katalizör kullanımına göre piroliz ürünlerinin dağılımı

KATALİZÖR	KOK (%M)	KATRAN (%M)	SULU FAZ (%M)	V _{gaz} (L)
KATALİZÖRSÜZ	34.39	28.70	25.24	10.84
DOLOMİT	30.46	24.71	27.71	13.47
TRONA	30.53	34.63	26.38	13.97
BORİK ASİT	31.22	25.61	28.66	13.23
PRİNA KOKU	31.43	23.69	30.11	13.05
KAYISI KOKU	32.94	29.05	27.66	11.83
ODUN KÜLÜ	31.18	21.42	24.03	11.44
Na ₂ CO ₃	39.53	23.65	25.60	10.00
K ₂ CO ₃	31.67	31.12	27.59	13.40

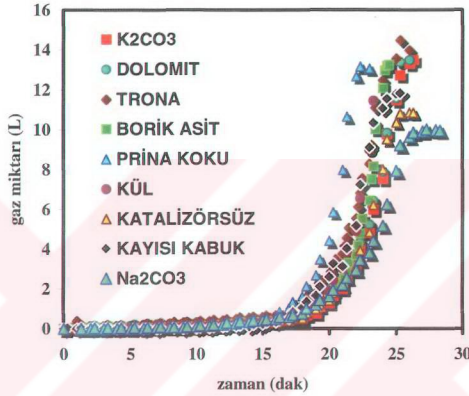
Kokun özellikleri : Seçilen katalizörler prina numunesi ile harmanlanarak kullanılmadığı, metalik bir filtre içerisine yerleştirilerek numunenin sıvı çıkış tarafında yerleştirildiği için piroliz sonucunda elde edilen katı ürünlerin (kok) kül içeriğinde herhangi bir artmaya neden olmamıştır. Bununla birlikte, katalizörün cinsine bağlı olarak kül içerikleri %2.3-3.2 arasında değiştiği için kül miktarında azalma gözlemlendiği bile söylenebilir. En yüksek kül içeriği Na₂CO₃'la yapılmış olan deney koşullarına aittir. Kokun ısı değeri ise 28.6 MJ/kg civarında değişmektedir.

Katran miktarı : Katalizör kullanımının esas amacı “zift giderimi” olduğu için Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi katran miktarı üzerinde (trona hariç) beklendiği gibi önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Katranın fiziksel özellikleri : Katalizör kullanımına bağlı olarak sadece katranın kokusunda bir yumuşama gözlenmiştir. Katran yine asidik (pH=2.3-2.5) karakterdedir, kolay akabilmektedir ve koyu kıvımsız kahve renktedir. Isıl değeri 27.7 MJ/kg değerine yükselmiş olup yoğunluğu ise 0.9-0.96 g/mL (20°C) civarına düşmüştür.

Gaz ürün miktarı : Şekil 4.3 değişik katalizörler kullanılarak yapılan piroliz çalışmalarında elde edilen gaz miktarlarındaki değişimi göstermektedir. Grafikten de görüldüğü üzere gaz çıkış profili ısıtma süresince aynıdır. Isıtma periyodu tamamlanıp piroliz son sıcaklığına ulaşıldıktan sonra gaz ürün miktarında artma yaşanmaya başlamaktadır. Hemen hemen kullanılan her bir katalizör için benzer bir gaz çıkış profili izlenmekte olup bu tip bir benzerlik zaten beklenilmektedir. Gaz profilinde en belirgin sapmayı ise prinanın pirolizi sonucu elde

edilen kokunun yine piroliz deneylerinde katalizör olarak kullanıldığı deney sonucu göstermektedir. Prina koklarının fiziksel veya kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra “aktif karbon” olarak kullanıldığı bilindiğinden bu sonuç, hiçbir işlemde geçirilmemiş prina koku için olumlu bir adım olarak tanımlanabilir. Gözlenen diğer bir sapma ise Na_2CO_3 ile ilgili olanıdır. Miktar olarak daha az gaz çıkışı gözlenmekle birlikte kok miktarının katalizörsüz reaksiyon koşullarından daha fazla olması, bu katalizör kullanımı sırasında istenildiği şekilde dönüşümün yaşanmadığının bir işaretini vermektedir.



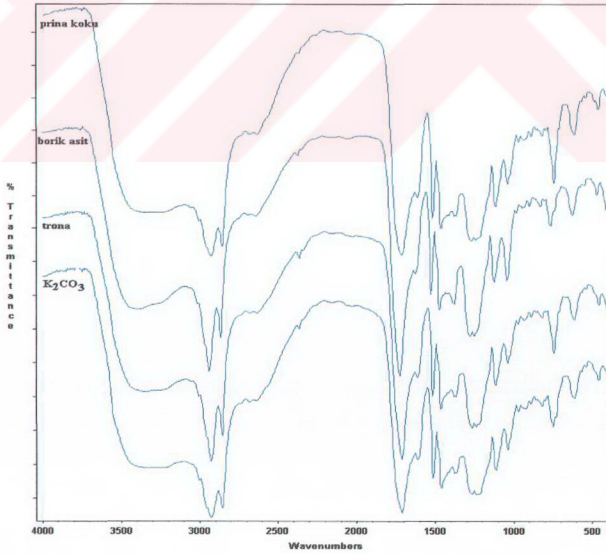
Şekil 4.3 Katalizör kullanımına bağlı olarak zamanla değişen gaz miktarı

Fonksiyonel grupların dağılımı : Şekil 4.4'te ise kullanılan katalizörlere bağlı olarak elde edilen katranların FTIR spektrumları ile ilgili karşılaştırmalar yer almaktadır. Gerçekleştirilen FTIR analizi sonucunda katranın yapısında; hidroksil grubu içeren alkol ve fenollerin, doymuş hidrokarbonların, karbonil grupları içeren keton, aldehit ve olefinlerin bulunduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Sıvı ürünün fonksiyonel gruplarının dağılımı

Dalga sayısı (cm^{-1})	Gruplar	Fonksiyonel gruplar
3200-3400	O-H	Hidroksil grubu içeren alkol ve fenoller
3010-3100	C-H	Aromatik hidrokarbonlar
2800-3000	CH_2 , CH_3	Alifatik yapıyı gösteren alkanlar
1680-1720	C=O	Ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler ve esterler
1450-1600	C=C	Aromatik hidrokarbonlar
1100-1200	C-O	Alkol ve eter
700-850	C-H	Aromatikler

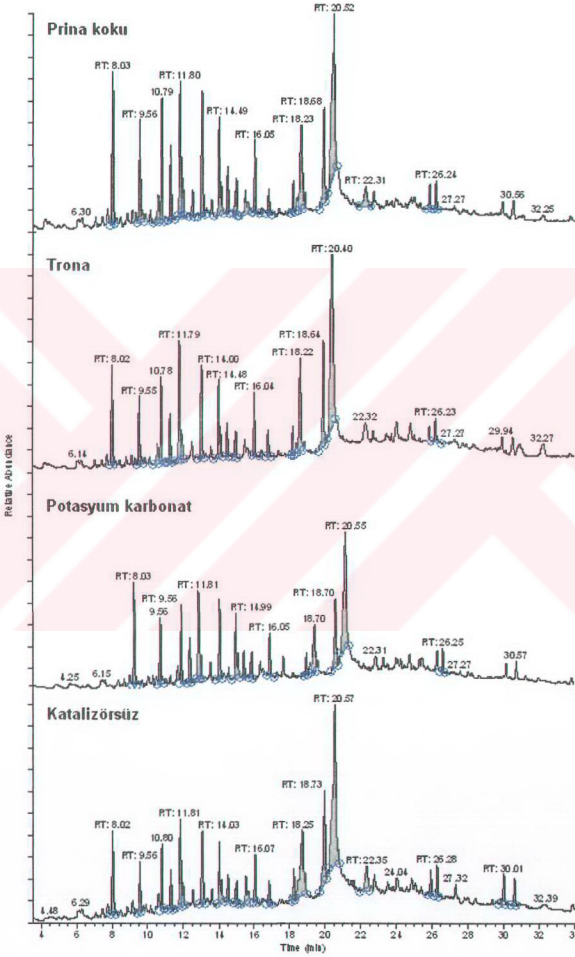
Ülkemizde piroliz konusunda yapılan çalışmalarda elde edilen katranın yakıt özelliği taşıyıp taşımadığı bu tür spektrumlar temel alınarak karara bağlanmasına rağmen Şekil 4.4'den de görüldüğü üzere fonksiyonel grupların dağılımında katalizör kullanımına rağmen çok büyük bir farklılık gözlenmemektedir. Aynı zamanda FTIR tekrarlanabilirlik özelliği taşımayan bir alt yapıya sahip olduğu için bu tür bir karşılaştırmanın sağlıklı olmadığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.4 FTIR spektrumlarının karşılaştırılması

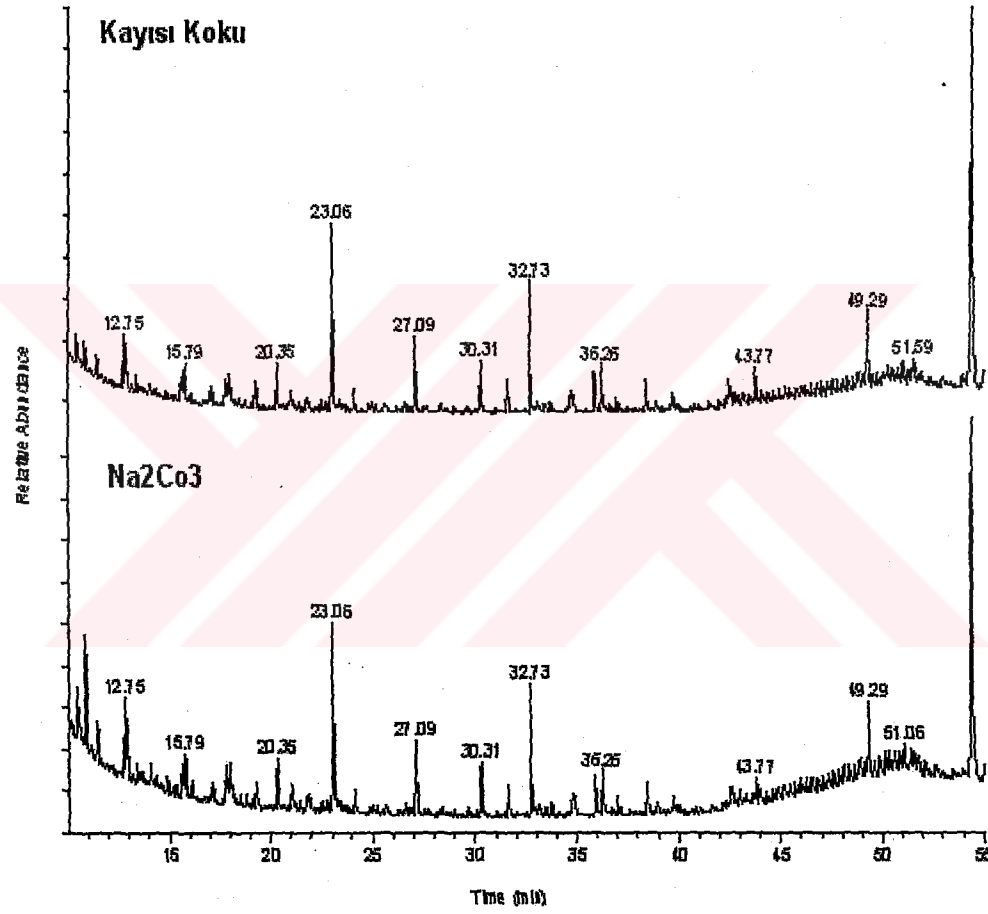
GC-MS analiz sonuçları

Elde edilen kromatogramlar, katranın C₇-C₃₀ arasında değişen bir yapıya sahip olduğunu ve C₁₈ içerikli bileşenin de (6-Octadecenoic acid, methyl ester) maksimum konsantrasyonda elde edildiğini göstermektedir (Şekil 4.5 ve 4.6).



Şekil 4.5 Karşılaştırmalı TIC kromatogramları (ZB-5,30m)

Bu aynı zamanda, piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin katran özelliklerinde iyileştirmeye (katalizörsüz C₇-C₃₂ arası) neden olduğunun da bir göstergesidir. Analiz sonuçlarının tekrarlanabilirliği son derece yüksektir, bu da sonuçların güvenilirliğini desteklemektedir. Ayrıca, katranın katalizör kullanımıyla hem zift içeriğinden hem de partiküllerinden arındırılmış olması numunelerin GC-MS sistemine doğrudan enjekte edilebilmesini sağlamıştır.



Şekil 4.6 Karşılaştırmalı TIC kromatogramları (ZB-5,60m)

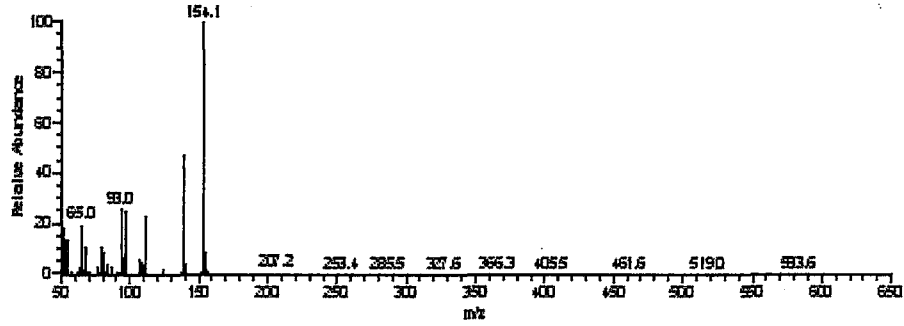
Şekil 4.6, kullanılan kapiler kolon özelliklerinin elde edilen kromatogramlar üzerindeki etkisini de açıkça göstermektedir. Kolon uzunluğu arttıkça, kromatogramlar daha iyi bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Bu şekilde miktar tayini çalışmalarında çok daha iyi sonuçların alınabilmesi mümkündür.

Kromatogramdaki her bir pikin kütüphane taraması yapılmış ve sonuçlardan yola çıkılarak değerlendirme işlemine geçilmiştir. Şekil 4.7, yapılan kütüphane taramasına ait bir örneği

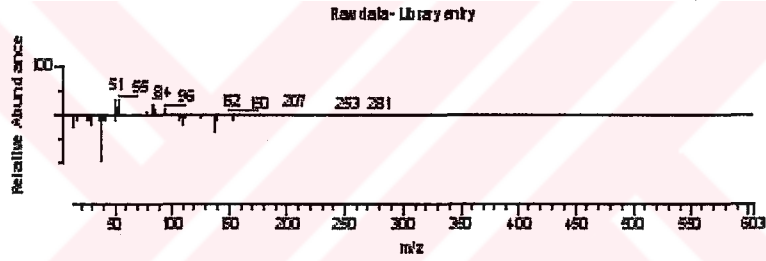
göstermektedir. Kütüphane taramasında elde edilmiş olan bu spektrumlar, sistemin kütüphanesinde bulunan spektrumlar ile otomatik olarak eşleştirilmekte ve benzerliğine bağlı olarak sıralanmaktadır.

Spectrum of Raw Data

raw002#1117 RT:3273 AV:1 NL:18085
T: + c Full ms [30.00-630.00]



Difference Spectrum



Library Spectrum of Most Probable Hit

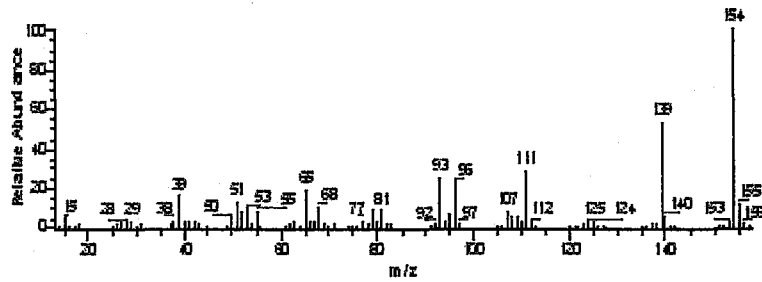


Table of Results

RT	Scan #	Probability (%)	Name	SI	RSI	Cas #
32.73	1117	74.52	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS)	892	909	91-10-1
32.73	1117	74.52	Phenol, 2,6-dimethoxy-	889	902	91-10-1
32.73	1117	74.52	Phenol, 2,6-dimethoxy-	867	879	91-10-1

Şekil 4.7 Kütüphane taraması

5.SONUÇLAR

Biyokütle kaynaklarının enerji amaçlı kullanımına yönelik araştırmalarda, dönüşüm proseslerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar, özellikle katalizör geliştirme konusunda büyük bir ivme kazanmış olmasına rağmen ülkemizde halen daha atıkları “yak”, yakamıyorsan “göm” kuralı geçerlidir. Bu nedenle bu çalışma, yakma dışında bir yöntemin işlerlik kazanması üzerine odaklanmıştır. Piroliz, bu noktada, sistem üzerinde etkili olan parametrelerin çokluğuna rağmen atıksız bir teknoloji olması nedeniyle tercih edilmiştir. Bu yöntemle elde edilen katı, sıvı ve gaz türü tüm ürünler, ayrı ayrı değerlendirilebilir nitelikte olup kokun içerdiği kül miktarı dışında (yaklaşık %3) herhangi bir atık oluşmamaktadır.

Bu çalışmada, ülkemizde büyük bir potansiyele sahip olan “prina” hammadde kaynağı olarak seçilmiştir. Piroliz, sistemin izin verdiği en düşük sıcaklıkta (450°C), ısı-kütle aktarımı adına zorlayıcı şartlarda (2000 µm), debi etkisinden uzakta (200cm³/dk), sabit ısıtma hızında (30°C/dk) gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu elde edilecek katranın özelliklerinin iyileştirilmesi adına ise işletmelerin yan ürünleri veya atıklarından oluşan hammaddelerin katalizör olarak kullanımları amaçlanmıştır. Gerek katalizör olarak kullanılacak maddelerin seçimi, gerekse katalizörün metalik filtre içerisine yerleştirilerek sisteme konulması ve olayın tek kademede gerçekleştirilmesinin sağlanması, bu çalışmanın literatürden farkını ortaya koymaktadır. Bir diğer farklılık ise elde edilen katranın “yakıt” özellikleri ile ilgili kararın, ülkemizde bu amaç için pek fazla kullanılmayan GC-MS sisteminden yararlanılarak verilmiş olmasıdır. Sıvı ürünün miktarı üzerine bu tip katalizörlerin kullanılmasının pek fazla etkisi olmamasına rağmen GC-MS analizleri sonucunda elde edilen veriler, katranın kalitesindeki iyileşmeyi göstermektedir.

Sonuç olarak söylemek gerekirse, piroliz koşulları ne kadar zorlayıcı olursa olsun katranın özellikleri, tek kademede (reaktörün içerisinde) ve sadece %10 katalizör kullanılarak iyileştirilmiştir hatta trona kullanıldığında katran miktarında artma (%28.7'ye karşılık %34.63) bile gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

Abu-Quadis, M., (1996), *Energy* 21,173

Abu-Quadis, M., Okasha, G., (1996), *Appl. Energy* 54, 315

Alkamis, T.M. ve Kablan, M.M. (1999a), "Olive Cake as an Energy Source and Catalyst for Oil Shale Production of Energy and Its Impact on the Environment", *Energy Conversion and Management*, 40:1863-1870.

Alkamis, T.M. ve Kablan, M.M. (1999b), "A Process for Producing Carbonaceous Matter from Tar Sand, Oil Shale and Olive Cake", *Energy*, 24:873-881.

Arvelakis, S. ve Koukios, E.G. (2002a), "Physicochemical Upgrading of Agroresidues as Feedstocks for Energy Production via Thermochemical Conversion Methods", *Biomass and Bioenergy*, 22:331-348.

Arvelakis, S., Gehrman, H., Beckmann, M. ve Koukios, E.G. (2002b), "Effect of Leaching on the Ash Behavior of Olive Residue during Fluidized Bed Gasification", *Biomass and Bioenergy*, 22:55-69.

Beis, S.H., Onay, Ö., Koçkar, Ö. M. (2002), "Fixed-bed Pyrolysis of Safflower Seed: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions", *Renewable Energy*, 26:21-32.

Bridgwater, A.V. ve Grassi, G. (1991), *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*, Elsevier Applied Science, 12-30, Londra-İngiltere.

Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D. (1999), "An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass", *Organic Geochemistry*, 30:1479-1493.

Bridgwater, A.V. (1999), "Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Elsevier Applied Science, 51:3-22.

Bridgwater, A.V. (2002), *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, 2, CPL Press, Great Britain.

Bridgwater, A.V. (2003), "Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass", *Chemical Engineering Journal*, 91:87-102.

Cao, Q., Xie, K., Bao, W. ve Shen, S. (2004), "Pyrolytic Behavior of Waste Corn Cob", *Bioresource Technology*, 94:1:83-89.

Chen, G., Andries, J., Luo, Z. ve Spliethoff, H. (2003), "Biomass Pyrolysis/Gasification for Product Gas Production: The Overall Investigation of Parametric Effects", *Energy Conversion and Management*, 44:1875-1884.

Dandik, L. (1996), "Kullanılmış Yağların Pirolyzi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi", Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Demirbaş, A. (2001), "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", *Energy Conversion and Management*, 42:1357-1378.
- Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C. ve Rea, G. (1999), "Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 38: 2216-2224.
- Douglas, C.E., Gary,F.S., (1989), "Liquid Hydrocarbon Fuels from Biomass", *Amer. Chem.Soc.*, 1160-1166
- Encinar, J.M., Beltrán, F.J., Ramiro, A. ve González, J.F. (1998), "Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables", *Fuel Processing Technology*, 55:219-233.
- Fedeli, E., "Yağ Üretimi ve Depolama Teknolojisi", *Dünya Zeytin Ansiklopedisi, Uluslararası Zeytinyağı Konseyi*, 1998, 253-294, Madrid- İspanya.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. ve Kellogg, D. (2001), "Pyrolysis Behaviour and Kinetics of Biomass Derived Materials", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62:2:331-349.
- García-Ibañez, P., Cabanillas, A. ve Sánchez, J.M. (2004), "Gasification of Leached Orujillo (Olive Oil Waste) in A Pilot Plant Circulating Fluidised Bed Reactor", *Biomass and Bioenergy*, 27:183-194.
- Görel, Ö., (2004), "Prinadan Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karaosmanoğlu, F., Tetik, E. ve Göllü, E. (1999), "Biofuel Production Using Slow Pyrolysis of The Straw and Stalk of The Rapeseed Plant", *Fuel Processing Technology*, 59:1:1-12.
- Kavalcı, D. (2001), Bazı Bitkisel Kökenli Alternatif Yakıtların Dizel Motorlarda Kullanılma Olanakları Üzerine Bir Araştırma, Tarım Makinaları Anabilim Dalı.
- Klass, L.D. (1998), *Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals*, Academic Press, 225-270, ABD.
- Kurtuluş, E. ve Günerhan H., "Prinanın Yakıt Olarak Kullanımı ve Eldesi", 2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 15-18 Ekim 2003, İzmir.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K. (2004), "Research on Biomass Fast Pyrolysis for Liquid Fuel", *Biomass and Bioenergy*, 26: 455- 462.
- McKendry, P. (2002b), "Energy Production From Biomass (Part 3): Gasification Technologies", *Bioresource Technology*, 83:55-63.
- Mullaney, H., LaClaire, C., Bamett, C., (2002), "Technical, Environmental and Economic Feasibility of Bio-Oil in New Hampshire's North Country", *New Hampshire Industrial Research Center*, 14B316.
- Özçimen, D. ve Karaosmanoğlu, F. (2004), "Production and Characterization of Bio-oil and Biochar from Rapeseed Cake", *Renewable Energy*, 29:779-787.

Pütün, A.E., Özcan, A. ve Pütün, E. (1999), "Pyrolysis of Hazelnut Shells in a Fixed-bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-oil", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 52:33-49.

Sutton, D., Kelleher, B. ve Ross, J.R.H. (2001), "Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification", Fuel Processing Technology, 73:3:155-173.

Şensöz, S., (2003), "Slow Pyrolysis of Wood Barks from *Pinus brutia Ten.* and Product Compositions", Bioresource Technology, 89:307-311.

Vitolo, S., Petarca, L. ve Bresci, B. (1999), "Treatment of Olive Oil Industry Wastes", Bioresource Technology, 67:129-137.

Wilson, N. G. ve Williams, P. T." Internationd Journal of Energy Research", 2003, 27,(2), 131-143.

Yılmaz, M. (2001), "Farklı Bir Yakıt: Prina", Ecogeneration World, 5.

Zabaniotou, A.A., Kalogiannis, G., Kappas, E. ve Karabelas, A.J. (2000), "Olive Residues (cuttings and kernels) Rapid Pyrolysis Product Yields and Kinetics, Biomass and Bioenergy, 18:411-420.

Zanzi, R., Sjöström K. ve Björnbom, E. (1995), "Rapid Pyrolysis of Bagasse at High Temperature", 3. Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, 1:211-215, 11-15 Aralık 1995, Hong Kong.

Zanzi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E. (1996), "Rapid High-Temperature Pyrolysis of Biomass in a Free-Fall Reactor", Fuel, 75:5:545-550.

Zhang, S., Yan, Y., Li, T. ve Ren, Z. (2004), "Upgrading of Liquid Fuel From The Pyrolysis of Biomass", Bioresource Technology , 96:545-550

İNTERNET SİTELERİ

- [1] www.cceeta.pt/downloads/pdf/Biyom
- [2] nh.gov/oep/programs/energy/document
- [3] www.ensyn.com
- [4] www.kwangwoon.ac.kr/english
- [5] www.thermo.com/
- [6] www.mta.gov.tr
- [7] www.khgm.gov.tr/kutuphane/trcoraklik/4.htm

EKLER

EK 1 Kullanılan Katalizörler

EK 2 Kütüphane Taraması Konusunda Bir Örnek



EK 1 Kullanılan Katalizörler

Dolomit: Kireçtaşında (CaCO_3) Ca ile beraber Mg'un yer alması ile oluşan bir mineraldir. Fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak dolomitin otuzdan fazla kullanım alanı vardır. Fiziksel özellikleri nedeniyle daha çok yol inşaatlarında (karayolu, demiryolu) ve beton yapımında kullanılırken kimyasal özellikleri nedeniyle çok daha geniş bir kullanım alanı bulur. Örneğin, içerdiği MgO'den dolayı ziraat alanında (gübre yapımında, toprak ıslahında), tuğla, çimento, dolomitik sönmemiş kireç, cam ve soda üretiminde kullanılır. Başta boya olmak üzere pek çok kimya sanayinde dolgu maddesi ve beyazlatıcı olarak önemli bir hammadde kaynağıdır. Ayrıca filtrasyon işlemlerinde, alkali ve ferrosilikon üretiminde kullanılır. Asıl önemli tüketim alanı ise demir-çelik sektörüdür. Bu sektörde, refrakter malzeme imalinde ve cüruf yapıcı olarak kullanılmaktadır [6].

Trona: Kimyasal bileşimi $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olan trona, kurak iklim bölgelerindeki tuz göllerinde bulunur. Sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat çifte tuzu olan trona suda kolayca çözülür. Trona, sanayide çok amaçlı olarak kullanılmaktadır, örneğin, soda külü elde etmede, su tasfiyesinde, baca gazından kükürt gidermede, selüloz ve kağıt sanayinde, alümina üretiminde, sondaj çamurlarında, galvaniz kaplama banyolarında, kurşun rafinasyonunda, bakır flotasyon konsantrelerinden telleryumun geri kazanılmasında, rafine edilmiş diatomit üretiminde, fotoğrafçılıkta, bromür üretiminde, ziftin destilasyonunda, hidrojen sülfidün geri kazanılmasında, döküm kumlarında vb. [6].

Sodyum karbonat (Na_2CO_3) : Na_2CO_3 , doğada, sodalı göllerde bulunur, genellikle de yapay olarak üretilir. Yaygın olarak cam, sabun, kağıt, kimyasal madde üretiminde ve suyun yumuşatılmasında kullanılır. Çözünürlüğü oldukça yüksektir (178 g/L , 20°C). Hidroliz olduğunda, toprakta alkalileşmeye (toprak pH'ı 12'ye kadar çıkabilir) neden olacağından bitkiler için oldukça toksik olan bir tuzdur [7].

Prina ve kayısı kabuğu koku: Prina ve kayısı kabuk koklarının aktif karbon üretiminde kullanıldığına dair örnekler bulunması nedeniyle bu çalışma kapsamında da farklı bir piroliz çalışmasında elde edilen koklar, hiçbir özel işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

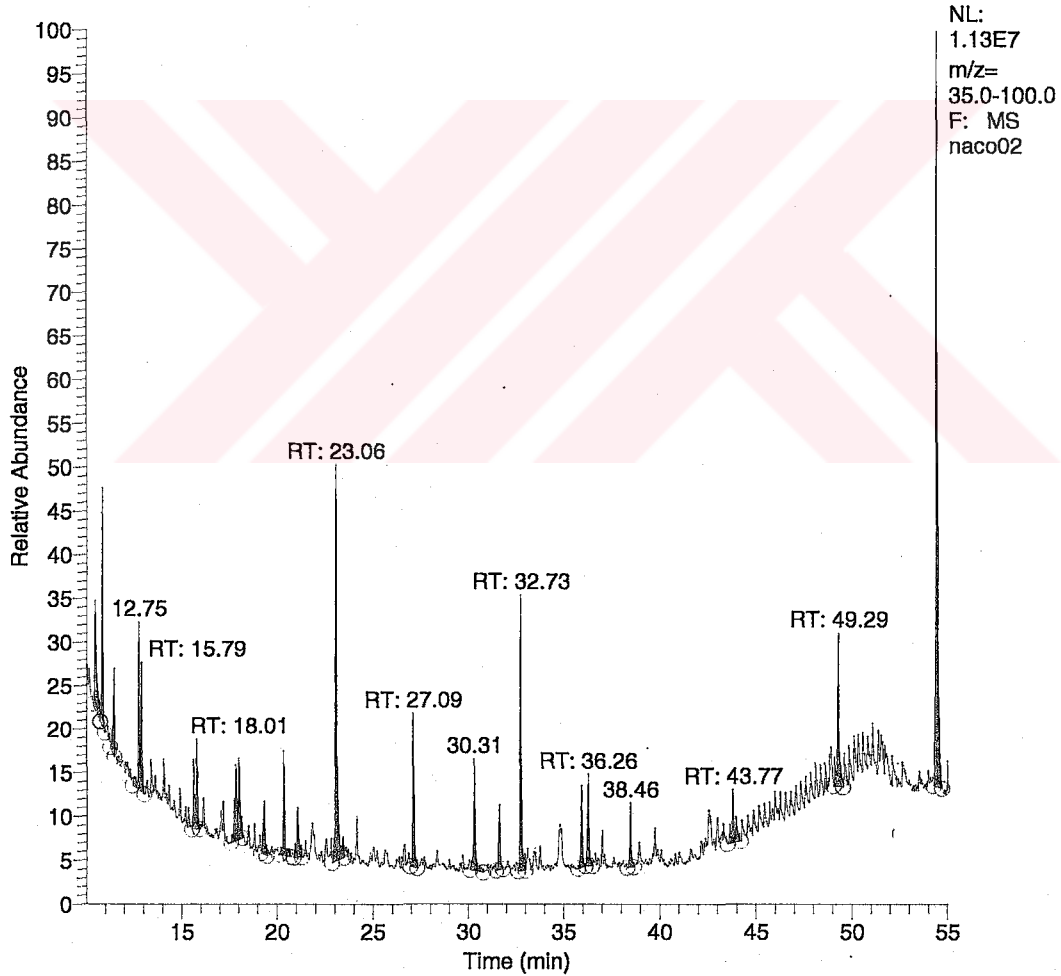
Odun külü : Odun, dünyada bilinen en eski ve en çok kullanılan bir biyokütle kaynağı olup odunun yakılmasından arta kalan külü ise ülkemizde hiçbir amaçla kullanılmamaktadır. Özellikle kış aylarında belediye tarafından toplanan çöp miktarının artmasına neden olan küller, eskiden köylerde çamaşırlardan kirlerin uzaklaştırılması için kullanılmış oldukları için bu çalışma kapsamında renk ağartma adına dikkate alınmıştır.



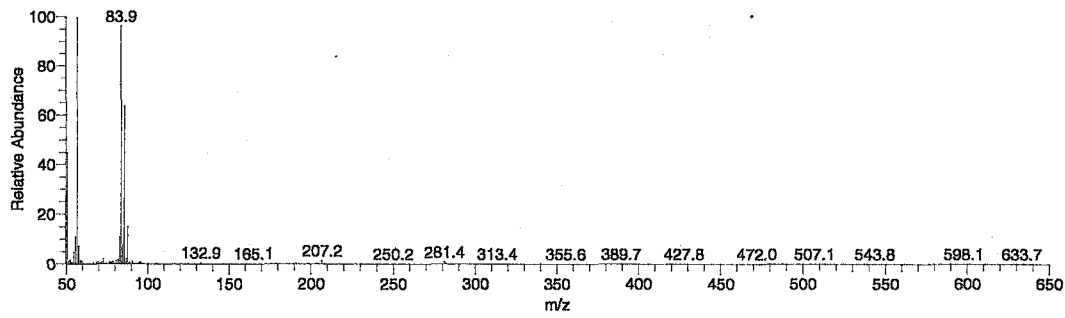
EK 2 Kütüphane Taraması Konusunda Bir Örnek

Data File: naco02
Data Path: naco02-1.RAW
Acquisition: 12/29/2004 05:31:03 Run Time (min): 45.04
Date: PM
Operator: Gokhanb
Comments:
Vial: 3 Inj Vol (μ L): 1.00
Samp Vol: 0.00 Sample Wt: 0.00
Scans: 2212 Dil Factor: 1.00
Cal Level: ISTD Amt: 0.000
Low Mass: 50.00 High Mass: 650.00
(m/z): (m/z):
Inst Method: C:\Xcalibur\methods\fames db5.meth
Proc Method: None

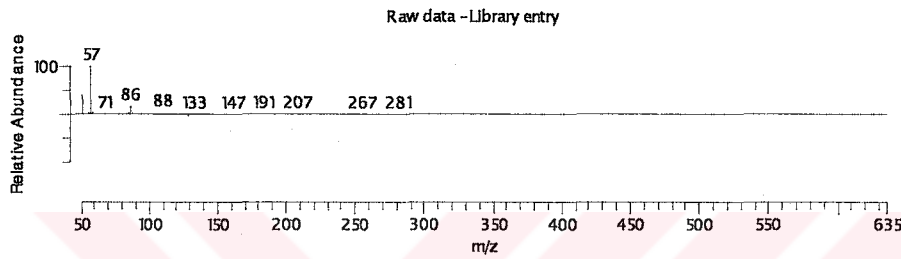
RT: 10.00 - 55.04 SM: 1G

**Spectrum of Raw Data**

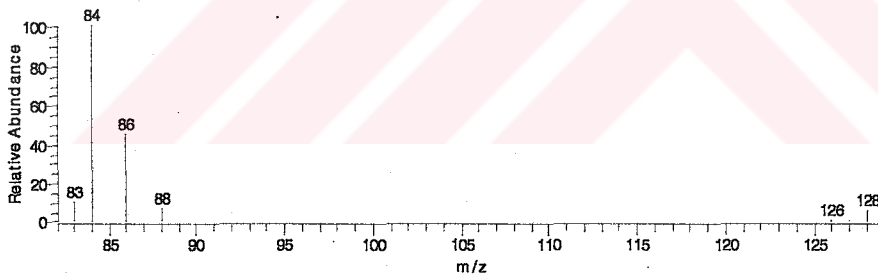
naco02 #23 RT: 10.45 AV: 1 NL: 1.00E6
T: + c Full ms [50.00-650.00]



Difference Spectrum



Library Spectrum of Most Probable Hit



RT	Scan #	Probability (%)	Name	SI	RSI	Cas #
10.84	42	58.65	2-Butanone, 3,3-dimethyl-1-(methylsulfonyl)-, O-[(methylamino)carbonyl]oxime (CAS)	960	983	39184-59-3
10.84	42	11.93	1-BENZYL OXYMETHYL-1-HYDROXY METHYL-2,5-CYCLOHEXADIENE	910	949	74269-63-9
10.84	42	6.87	3-Benzyloxy-1-bromopropane	894	933	54314-84-0

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	27.04.1979	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-1996	Özel Ahmet Şimşek Fen Lisesi
Lisans	1996-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2003-Devam ediyor Dolunay Teknik Cihazlar

