# YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KAYISI PULP'ININ DEĞERLENDİRİLMESİ

**Nurgül Özbay*** **Başak Burcu Uzun**** **Esin Apaydın**** **Ayşe Eren Pütün****

***Anadolu Üniversitesi Bozuyük Meslek Yüksekokulu Bozuyük.BİLECİK**
**nozbay@anadolu.edu.tr**

****Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Müh. Bölümü ESKİŞEHİR**

**bbuzun@anadolu.edu.tr** **eapaydin@anadolu.edu.tr** **aepütün@anadolu.edu.tr**

## ÖZET

*Bu çalışmada biyokütle adayı olarak kayısı pulp ı hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz çalışmaları statik ve sürükleyici gaz ortamı olmak üzere iki aşamada yapılmıştır. Deneylerde piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akış hızlarının piroliz dönüşüm verimleriyle sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu alınmış, sütun kromatografisinde fraksiyonlandırılarak bu fraksiyonların FTIR spektrumları ve n-pentan eluatının gaz kromatogramı alınarak hidrokarbon dağılımı saptanmıştır.*

***Anahtar Kelimeler:*** *Biyokütle; Yapay yakıt, Kayısı pulp, Piroliz*

## GİRİŞ

Hızla artan nüfusun, teknolojik yeniliklere bağlı olarak gelişen endüstrinin, enerji gereksinimi karşısında geleneksel enerji kaynaklarının yerine geçebilecek yeni ve yenilenebilir doğal kaynakların araştırılması, bulunması ve bunlardan yararlanılması konusunda dünyada ve ülkemizde önemli çalışmalar yapılmaktadır

Tarih boyunca biyokütle atıkları enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ağaç endüstrisi, orman, gıda, kağıt üretiminden kaynaklanan atıklar özel olarak yetiştirilen enerji bitki türleri yenilenebilir kaynaklardır ve fosil yakıtlara bir alternatif oluşturmaktadır[1].

Dünya da fosil yakıtlar(kömür ve petrol) özellikle fiyatlarının düşük olması, kolay bulunabilir ve yüksek enerji içeriğinden dolayı enerji ihtiyacını karşılanmasında tercih nedeni olmuştur. Ancak 1970'lerde başlayan enerji kriziyle, petrol kaynaklarına olan politik ilgi, rekabeti yaratmış ve bunun sonucunda fiyatlar artmıştır. Dünyada çevre bilincinin yaygınlaşması, çevreye zararı olmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi sağlamıştır. Çünkü fosil kaynakların kullanımı sonucu, baca gazından çıkan gazlar çevre kirliliğine neden olmaktadır[2,3].

Biyokütleden yakıt ve bazı değerli kimyasallar üretmek için ısıl dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Bu süreçlerin en ekonomik ve verimlisi olan piroliz, biyokütleden sıvı hidrokarbon üretimi için en uygun olanıdır[4] Dünya yaş ve kuru kayısı üretiminde birinci sırada olan ülkemiz, gerek kayısı gen kaynakları ve gerekse ekolojik şartlar nedeniyle büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde ağaç sayısı ve üretim miktarları sürekli olarak artış göstermektedir [5]

## DENEYSEL

Bu çalışmada kullanılan kayısı pulp'ı Bursa Aroma Meyve Suyu fabrikasından alınmıştır. Bu amaçla; öncelikle kayısı pulp'ının içerdiği nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, selüloz ,ekstraktif ve lignin miktarları belirlenmiştir. Daha sonra örneğe sabit yataklı Heinze reaktöründe statik ve sürükleyici gaz ortamında piroliz işlemi uygulanmıştır.Sıvı ürün verimleri dikkate alınarak en uygun piroliz koşulları saptanmıştır.

Hammaddenin pirolizi 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400cm$^3$ hacme sahip reaktör ve bunu çevreleyen 2000watt ısıtıcı ve rezistanslı bir fırında yapılmıştır. Numuneden 10 g tartılarak reaktöre koyulmuş ve daha sonra reaktör fırın içine yerleştirilerek düzeneğin diğer birimleri ile bağlantıları yapılmıştır.

Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst tarafından sisteme ısıl–çift (thermocouple) yerleştirilmiştir. Isıl çiftten alınan sıcaklık ölçüm değerleri denetleme panelinde bulunan sayısal gösterge ile izlenmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantılı elemanlarıdır

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün(katran-su) karışımı, diklorometan ile yıkanarak alınmış ve su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün(katran) ise $Na_2SO_4$ dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün(char), doğrudan tartılarak verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için yarım saat daha bu sıcaklıkta beklenilmiştir.

Sürükleyici gaz ortamındaki deneyler, ortalama (1,12mm) parçacık boyutunda, 5˚C/dk ısıtma hızında, 550˚C piroliz sıcaklığında, 50, 100, 200, 400cm$^3$/dk sürükleyici gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir.örnekten 10 g tartılarak, sabit yataklı reaktöre yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılmıştır. Sürükleyici gaz ortamı deneylerinde, örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı, sabun köpüğü akış ölçeri ile ayarlanmıştır.

Deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu alınmıştır. Sıvı ürünler sütün kromatografisinde n-pentan, toluen metanol ile yıkanarak alifatikler, aromatikler ve polarlar olmak üzere farklı alt fraksiyonlara ayrılmış, bu fraksiyonların FTIR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiş n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmıştır.

## SONUÇLAR.

Piroliz işlemi uygulanacak kayısı pulpı havada kurutulmuş, öğütülmüş, 6 farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Örneğin yığın yoğunluğu 0,4115g/cm$^3$ olarak belirlenmiştir. Ortalama parçacık boyutunda kayısı pulp alınarak çeşitli analizler uygulanmıştır. Hammadde üzerinde yapılan nem, kül, uçucu madde sabit karbon, ham selüloz, yağ miktarları Çizelge 1 de, elementel analiz ve ısıl değer sonuçları Çizelge 2 de verilmiştir.

Çizelge 1. Kayısı pulp analiz sonuçları(% ağırlıkça)

| Bileşen | Ağırlık(%) |
|---|---|
| Nem | 10,31 |
| Kül | 4,70 |
| Uçucu Madde | 71,95 |
| Sabit Karbon | 13,04 |
| Ham Selüloz | 23,58 |
| Lignin | 3,76 |
| Ekstraktif | 34,50 |

Çizelge 2. Kayısı pulp elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

| Bileşen | Ağırlık(%) |
|---|---|
| C | 51,65 |
| H | 7,14 |
| N | 2,05 |
| O | 39,02 |
| H/C | 1,66 |
| Isıl Değer(Kcal/kg) | 3457,43 |

Hammadde nin düşük ısıtma hızında(5°C/dk) ve altı farklı piroliz sıcaklığında yapılan deney sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisi

| Piroliz Sıcaklığı(C°) | Piroliz dönüşümü(%) | Katı ürün verimi(%) | Sıvı ürün verimi(%) | Oluşan su verimi(%) | Gaz ürün verimi(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 300 | 68,60 | 31,40 | 18,63 | 23,40 | 26,57 |
| 400 | 71,78 | 28,22 | 19,09 | 25,26 | 27,43 |
| 450 | 73,74 | 26,26 | 20,25 | 25,76 | 27,73 |
| 500 | 75,40 | 24,60 | 21,30 | 26,26 | 27,84 |
| 550 | 75,81 | 24,19 | 22,41 | 26,93 | 26,47 |
| 700 | 77,38 | 22,62 | 18,86 | 28,10 | 30,42 |

Çizelge 3 den de görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının artması ile piroliz dönüşümü ve gaz ürün verimi artmaktadır. 300°C % 68,60 olan piroliz dönüşümü sıcaklığın 700°C ya yükselmesi ile % 77,38 e ulaşmış, düşük sıcaklık değeri ile karşılaştırıldığında piroliz dönüşümde %12,80 gibi bir artış saptanmıştır. Yüksek piroliz sıcaklığında oluşan yüksek dönüşüm, gaz ürün veriminde artışa neden olmuştur. 300°C de %18,63 olan sıvı ürün verimi piroliz sıcaklığı 550°C ye çıkarıldığında %22,41 e yükselmiş ve %20,29 luk artış gerçekleşmiştir. Sıcaklık 700°C çıkarıldığında sıvı ürün verimi18,86 ya düşmüştür. Bu durumda en yüksek sıvı ürün verimi 550°C piroliz sıcaklığında elde dilmiştir.

Sürükleyici gaz hızının sıvı ürün verimine etkisini incelemek amacı ile 550°C piroliz sıcaklığında, 50, 100,200,400 $cm^3$/dk azot akış hızında gerçekleştirilen piroliz sonuçları Çizelge 4 de verilmiştir

Çizelge 4. Sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimine etkisi

| Azot akış hızı($cm^3$/dk) | Piroliz dönüşümü(%) | Katı ürün verimi(%) | Sıvı ürün verimi(%) | Oluşan su verimi(%) | Gaz ürün verimi(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 75,40 | 24,60 | 22,46 | 26,04 | 26,90 |
| 100 | 75,87 | 24,13 | 23,28 | 25,67 | 26,92 |
| 200 | 75,87 | 24,13 | 22,58 | 26,36 | 26,93 |
| 400 | 74,71 | 25,29 | 21,65 | 28,46 | 24,60 |

Azot akış hızı 50$cm^3$/dk olduğunda, sıvı ürün verimi %22,46 iken, akış hızı 100$cm^3$/dk ya çıkarıldığında verm%23,28 e yükselmiştir. Akış hızı 400$cm^3$/dk ya çıkarıldığında ise sıvı ürün verimi %21,65 e düşmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi 100$cm^3$/dk azot akış hızında gerçekleşmiş, aynı sıcaklıktaki statik ortama göre %3,88 lik artış bir artış olmuştur. Azot akış hızının artması ile piroliz dönüşümlerinde önemli bir değişiklik görülmemiştir.

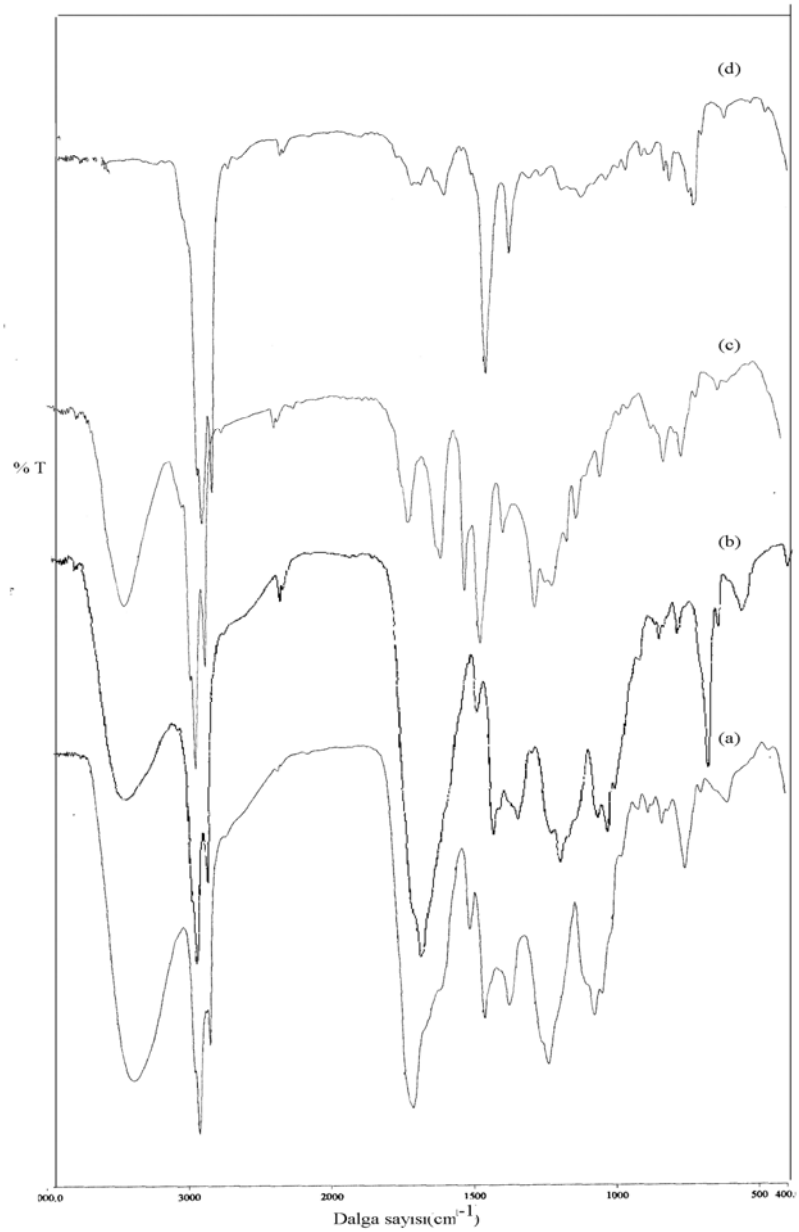
Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 5 de verilmiştir.

Çizelge 5. Sıvı ürünün sütun kromatografisi sonuçları(% ağırlıkça).

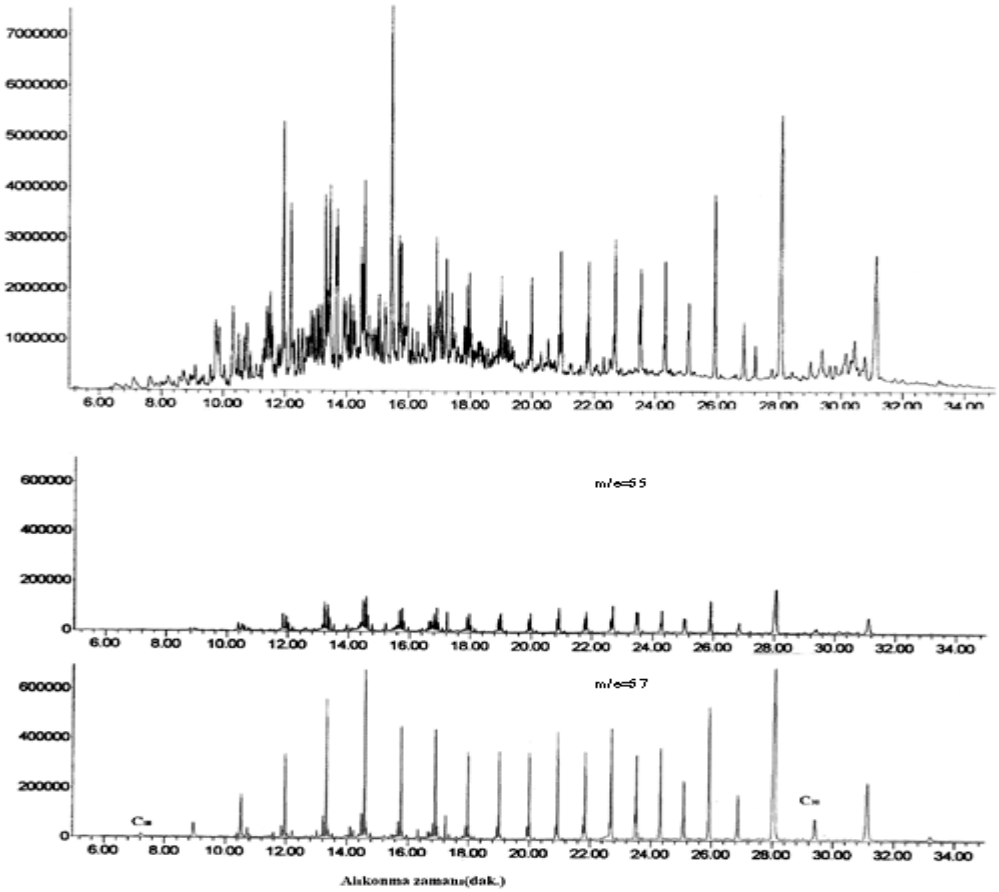
| Sıvı Ürün | Asfalten | Pentanda Çözünen Kısım | Pentan | Toluen | Metanol |
|---|---|---|---|---|---|
| Statik | 55,82 | 44,18 | 23,48 | 15,82 | 60,70 |
| Azot | 48,42 | 51,58 | 25,21 | 17,49 | 57,00 |

Deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünün ve fraksiyonların FTIR spektrumları Şekil 1 sütün kromatografisinden elde edilen pentan fraksiyonunu gaz kromatogramı Şekil 2 de verilmiştir.

Şekil 1 den de görüldüğü gibi 3400-3200$cm^{-1}$ dolaylarında merkezlenen yayvan O-H titreşimi gözlenmiş, bu bant fenolik O-H dan dolayı yayvanlaşmıştır. 2900-2800 $cm^{-1}$ alifatik $CH_3$ ve $CH_2$ gruplarının simetrik ve asimetrik C-H titreşim bantları, 1720-1680$cm^{-1}$ de ketonun karbonil titreşim bandı, 1605 $cm^{-1}$ de zayıf alken(C=C)titreşim bandı gözlenmiştir. n-Pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda sıvı üründe gözlenen oksijen içeren fonksiyonel gruplara ait bantların kaybolduğu düz zincirli hidrokarbonlara ait bantların arttığı saptanmıştır.




Şekil 1. FTIR spektrumları ,(a) sıvı ürün, (b) polar fraksiyon, (c) aromatik fraksiyon, (d) alifatik fraksiyon




Şekil 2. Statik ortamda elde edilen sıvı ürünün n-pentan eluatı gaz kromatogramı((a) toplam iyon kromatogramı,(b) seçici iyon kromatogramı m/e=55, (c) seçici iyon kromatogramı m/e=57

n-Pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramında ise hidrokarbon dağılımı $C_{10}$-$C_{30}$ arasında olduğu gözlenmiş olup, $C_{10}$-$C_{14}$arasında ise daha yoğun hidrokarbon dağılımının olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak piroliz ürünlerini verimi, spektroskopik ve kromatografik analizleri elde edilen sıvı ürünlerin alternatif yakıt olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

**KAYNAKLAR**

[1] Altın, V., Yeni Ufuklara Enerji, Bilim Ve Teknik Dergisi, Tübitak Yayınları, Ankara Türkiye, 2002

[2] Güney İ Ve Gökmen G Elektrik Enerjisinin Ve Üretim Teknolojileri Ve İklim Değişikliğine Etkisi, 2. Çevre Ve Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed:Şahin H)TMMOB Makine Mühensileri Odası Yayınları, İstanbul Türkiye No: E/ 2001/289, 53-59, 2001

[3] White L.G. Plaskett, Biomass As A Fuel 211p Academic Perss, London,1981

[4] Bridgwater ve Grassi, 1991, *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation,* Elsevier Applied Science, England (1991).

[5] http://www.kaum.inonü.edu.tr