

FINDIK KABUKLARINDAN HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİYLE SENTETİK SIVI YAKIT ELDESİ

Özlem ONAY¹, Ö. Mete KOÇKAR¹

ÖZET: Bu çalışmada, fındık kabuklarının sabit yataklı borusal reaktörde farklı piroliz koşullarında hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Hızlı piroliz çalışmaları, borusal reaktörde sürükleyici gaz ortamında iki farklı grupta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akım hızının, piroliz ürünlerinin verimine etkisi araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine 300 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ve 550 °C piroliz sıcaklığında, 0,850 < Dp < 1,8 mm parçacık boyutunda, 100 cm³ dk⁻¹ azot akış hızında yaklaşık %30 ile ulaşılmıştır.

Elde edilen sıvı ürünün ısı değeri belirlenmiş ve IR spektrumu alınmıştır. Ayrıca sıvı ürün kolon kromatografisinde alifatikler, aromatikler ve polar olarak fraksiyonlarına ayrılmış, bu fraksiyonların da IR spektrumları alınmıştır. Ayrıca alifatik fraksiyonun gaz kromatogramı alınarak, günümüzde kullanılan dizel ve kerosenle karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Biyokütle, piroliz, hızlı piroliz, fındık kabuğu

PRODUCTION OF LIQUID FUEL FROM NUT SHELL BY FAST PYROLYSIS

ABSTRACT: Nut shell was thermochemically processed by fast pyrolysis under different conditions in a fixed bed tubular reactor. Fast pyrolysis studies were carried out under sweeping gas atmosphere in two groups. In the experiments, the effect of particle size and sweeping gas velocity on pyrolysis yields were determined. The maximum oil yield was obtained as about 30% at pyrolysis temperature of 550 °C, sweep gas flow rate of 100 cm³ min⁻¹ and particle size of 0,850 < Dp < 1,8 mm.

Calorific values and Infrared spectrums of the liquid product were determined prior to fractionation into aliphatic, aromatic and polar fractions by column chromatography. Infrared spectrum of the each fraction was recorded and fraction yields were determined as well. GC chromatography of the alifatic fractions of the oil has been performed to compare with currently utilised transport fuels, kerosene and diesel.

KEY WORDS: Biomass, pyrolysis, flash pyrolysis, hazelnut shell

¹ Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh.Böl., 26470 ESKİŞEHİR

I. GİRİŞ

Toplumsal ve ekonomik kalkınmanın vazgeçilmez unsurlarından biri kuşkusuz enerjidir. Enerji üretimi, özellikle kaynakları kıt ve enerjisinin büyük bölümünü dışarıdan karşılamak zorunda kalan ülkeler için özel bir öneme sahiptir. Bu nedenle, ülke öz kaynaklarını kullanarak enerji üretilebilecek her türlü seçenek dikkatle araştırılmalı ve sonuçları tartışmaya açılmalıdır.

Dünyadaki birincil enerji kaynakları rezervlerinin sınırlı olduğu gerçeği ve bu kaynakların kullanımının sınırlandırılması, toplumda çevre bilincinin giderek artması araştırmacıları, yeni enerji kaynakları araştırmaya ve bu kaynakları en uygun koşullarda kullanma çalışmalarına yöneltmiştir [1].

Birincil enerji kaynaklarından petrol, doğal gaz ve kömürün yerini alabilecek, çevre kirliliğine neden olmayacak, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri durumundaki biyokütle ülkemizde büyük bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir. Ülkemizde, kuru tarımsal atıklar, yaş tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, orman ürünleri ve şehir çöpleri gibi atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 megaton petrole eşdeğer olduğu belirlenmiştir [2].

Biyokütleye uygulanan termal dönüşüm yöntemleriyle, özellikle hammaddenin oksijensiz ortamda ısıl bozunması olan piroliz yöntemiyle, elde edilen sıvı ürün, yüksek ısıl değere sahip, ölçülebilir, taşınabilir ve depolanabilir özellikleriyle, petrol türevi sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstrisi girdisi için bir seçenek oluşturmaktadır [3]. Piroliz çalışmalarında elde edilen, sıvı, katı, gaz ürün verimlerine etkiyen başlıca parametreler ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, partikül çapı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutudur. Bunun yanında, ısıtma hızının $100\text{ }^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ 'in üzerinde gerçekleştiği, hızlı piroliz ile statik retortlama şartlarında ortaya çıkan ve sıvı ürün verimini ve kalitesini sınırlayan ikincil reaksiyonların etkisi azaltılmakta ve yüksek verimde sıvı ürün elde edilmesine olanak sağlanmaktadır [4-7].

Fındık bitkisinin ağırlıkça %50'sini oluşturan fındık kabukları, yonga levha yapımı ve doğrudan yakma gibi bilinen yoğun kullanım alanları dışında herhangi bir şekilde değerlendirilmemektedir. Bu araştırmada biyokütle enerji kaynağı olarak, dünya üretim ve dış satımında %75 oranında paya sahip olduğumuz fındık bitkisinin, gıda endüstrisi atığı olan kabukları seçilmiştir.

Fındık kabuklarından hızlı piroliz yöntemi kullanılarak sıvı ürün üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla fındık kabuklarının sabit yatak borusal reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde piroliz sıcaklığının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akım hızlarının, piroliz dönüşüm verimine, katı, sıvı, gaz ürün verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş, enerji ve sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

II. DENEYSEL

DeneySEL çalışmada, Giresun yöresinden alınan fındık kabuklarının incelenmesi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada örnekte bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz miktar tayinleri yapılmıştır. Ayrıca hammaddenin elementel analizi yapılarak örneğin özellikleri ve ısı değeri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, örneğe sabit yataklı borusal reaktörde sürükleyici gaz ortamında hızlı piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz çalışmaları iki ayrı grupta yürütülmüştür. Çalışmaların birinci grubunda parçacık boyutu ve piroliz sıcaklığının, ikinci grubunda ise sürükleyici gaz akım hızının piroliz ürünlerinin verimlerine etkisi belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz işlemleri 0,8 cm iç çapında 80 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtmalı bir borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacı ile, borusal reaktörün ortasında bulunan ısıl-çift ile yatağın hemen üstünde sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Piroliz işleminde kullanılan hammadde, değirmende öğütülmüş ve belli parçacık boyutunda olan numuneden 3 g tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantılar yapılarak deney gerçekleştirilmiştir.

Piroliz işlemi sonucunda, soğutma kaplarında toplanan sıvı ürün (katran)-su karışımından su ayrılmış ve miktarı ölçülmüştür. Katran diklorometan ile yıkanarak alınmış, daha sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak sıvı ürün verimi, retortda kalan katı ürün (char) tartılarak katı ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürün verimi toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Fındık kabuğunun hızlı pirolizi değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncelikle, 300 °C dk⁻¹ ısıtma hızı ve 100 cm³ dk⁻¹ azot akış hızında, 400, 500, 550,

700 °C olmak üzere dört farklı piroliz sıcaklığında ve $D_p < 0,425$, $0,425 < D_p < 0,850$, $0,850 < D_p < 1,8$ ve $D_p > 1,8$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda gerçekleştirilmiş, parçacık boyutu ve piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

Daha sonra çalışmalar, sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu parametreler göz önüne alınarak, sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürün verimine etkisini incelemek amacı ile, 300 °C dk^{-1} ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, $0,850 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda, 50, 100, 200, 400, 800 $cm^3 dk^{-1}$ azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar kuru külsüz temelde, en az üç deneyin sonucu olarak verilmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri belirlenmiş ve IR spektrumu alınmıştır. Daha sonra sıvı ürün adsorpsiyon kromatografisi yöntemi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu amaçla, kolondan çözücü olarak sırasıyla n-pentan, toluen ve metanol geçirilmiştir (ASTM 2549). Elde edilen pentan eluatının gaz kromatogramı alınmış ve karbon dağılımı standart dizel ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Ayrıca eluatların IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir.

III. SONUÇLAR

Hammadde üzerine yapılan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz miktar tayinleri Çizelge 1'de, hammaddenin elementel analizi ve ısı değeri ile, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri Çizelge 2'de verilmiştir.

300 °C dk^{-1} ısıtma hızı ve 100 $cm^3 dk^{-1}$ azot akış hızında, dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 500, 550, 700 °C) ve dört farklı parçacık boyutunda ($D_p < 0,425$, $0,425 < D_p < 0,850$, $0,850 < D_p < 1,8$ ve $D_p > 1,8$ mm) yapılan çalışma sonuçları Çizelge 3,4, 5 ve 6'de verilmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürün verimine etkisini incelemek amacı ile 300 °C dk^{-1} ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, $0,850 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda, beş farklı azot akış hızında (50, 100, 200, 400, 800 $cm^3 dk^{-1}$) yapılan hızlı piroliz çalışma sonuçları Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 1. Fındık kabuğu analiz sonuçları

Analiz	%Ağırlık(alındığı gibi)
Nem	7
Uçucu madde	75
Sabit karbon	17,3
Kül	0,7
Ham selüloz miktarı	63,5

Çizelge 2. Isıl değer sonuçları ve fındık kabuğunun elementel analizi

Isıl değer	kcal kg ⁻¹
Hammadde	4900
Katran	6300
Bileşen	%Ağırlık (kkt)
C	51,25
H	4,99
N	0,54
O	43,22

Çizelge 3. Farklı piroliz sıcaklıklarında Dp<0,425 mm parçacık boyutunda hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 300°C dk⁻¹
Azot akış hızı: 100 cm³ dk⁻¹

Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	53,08	46,92	18,42	14,08	20,58
500	64,46	35,54	21,89	14,47	28,10
550	66,41	33,59	25,55	15,88	24,98
700	70,42	29,58	22,95	14,08	33,39

Çizelge 4. Farklı piroliz sıcaklıklarında 0,425<Dp<0,85 mm parçacık boyutunda hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 300°C dk⁻¹
Azot akış hızı: 100 cm³ dk⁻¹

Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	55,08	44,92	21,30	17,29	16,49
500	65,97	34,03	25,49	18,30	22,18
550	68,25	31,75	28,16	17,69	22,40
700	70,79	29,21	26,90	17,20	26,69

Çizelge 5. Farklı piroliz sıcaklıklarında $0,85 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: $300^{\circ}\text{C dk}^{-1}$
Azot akış hızı: $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$

Piroliz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	55,35	44,65	22,93	8,06	24,36
500	69,52	30,48	28,73	9,20	31,59
550	72,11	27,89	29,85	10,49	31,77
700	73,31	26,69	27,08	14,08	32,15

Çizelge 6. Farklı piroliz sıcaklıklarında $D_p > 1,8$ mm parçacık boyutunda hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: $300^{\circ}\text{C dk}^{-1}$
Azot akış hızı: $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$

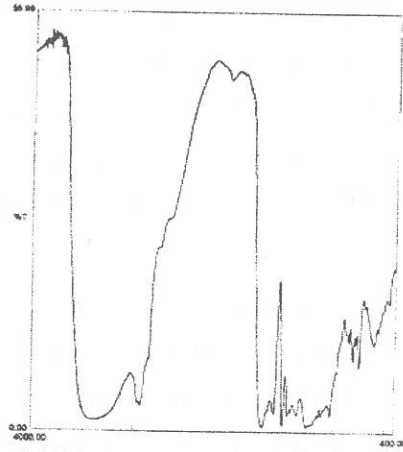
Piroliz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	54,98	45,02	19,86	10,47	24,65
500	67,72	32,28	24,37	14,08	29,27
550	70,42	29,58	26,90	12,31	31,21
700	71,12	28,88	24,95	14,08	32,09

Çizelge 7. Farklı sürükleyici gaz akış hızında $0,85 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda, 550°C piroliz sıcaklığında hızlı piroliz deney sonuçları

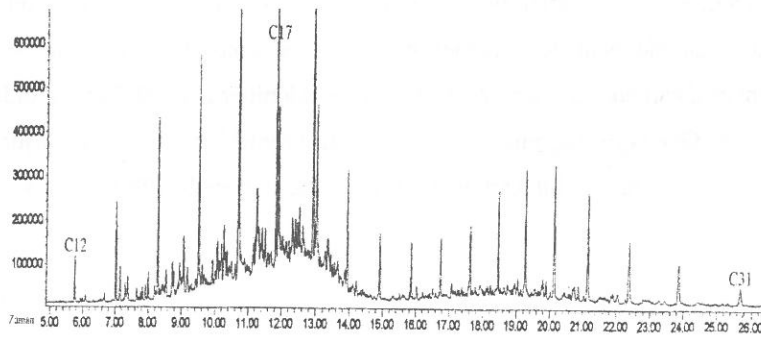
Isıtma hızı: $300^{\circ}\text{C dk}^{-1}$

Azot akış hızı ($\text{cm}^3 \text{ dk}^{-1}$)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	70,42	29,58	28,89	12,28	29,25
100	72,11	27,89	29,85	10,49	31,77
200	71,33	28,67	29,61	12,31	29,41
400	70,96	29,04	29,06	11,18	30,72
800	71,33	28,67	25,82	12,28	33,23

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün ısı değeri belirlenmiştir. Sıvı ürünün fonksiyonel gruplarını belirlemek amacı ile çekilen IR spektrumu Şekil 1'de, sıvı ürünün adsorpsiyon kromatografisinden elde edilen pentan eluatının gaz kromatogramı Şekil 2'de ve pentan ve toluen eluatların IR spektrumu Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 1. Sıvı ürün IR spektrumu.



Şekil 2. Sıvı ürün pentan eluatının gaz kromatogramı.

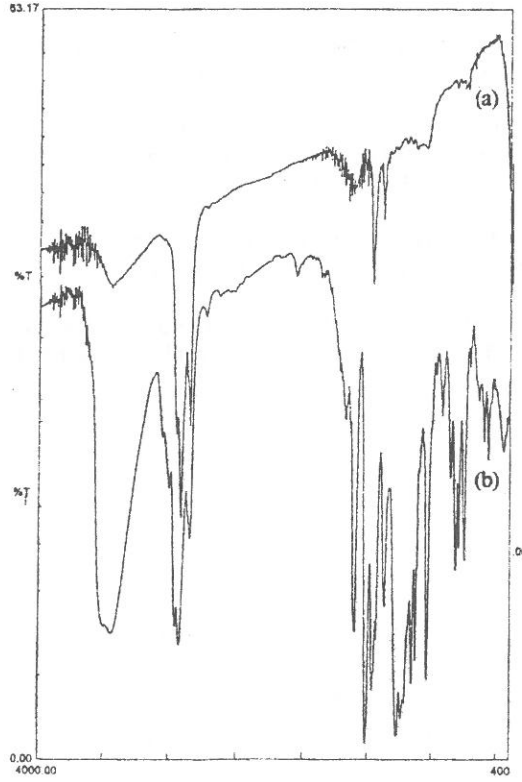
Yapılan çalışmada ülkemizde oldukça büyük bir potansiyele sahip olan fındık endüstrisinin yan ürünü fındık kabuklarının borsal reaktörde değişik piroliz koşullarında pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Borsal reaktörde yapılan hızlı piroliz çalışmalarında, piroliz sıcaklığı ve parçacık boyutunun etkisi incelendiğinde, tüm partikül boyutundaki örnekler için artan piroliz sıcaklığı ile piroliz dönüşümünde bir artış görülmüş ve en yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C piroliz sıcaklığında $0,85 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda %73,31 ile

ulaşmıştır. Artan piroliz sıcaklığı ile piroliz dönüşümünde artış görülmesine karşın daha düşük bir sıvı ürün verimi ortaya çıkmış ve en yüksek sıvı ürün verimine 550 °C piroliz sıcaklığında $0,85 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda %29,85 ile ulaşılmıştır. Hızlı pirolizde yüksek piroliz sıcaklığında piroliz dönüşümünün gazlaşmaya doğru olduğu ortaya konmuş ve sıvı ürün verimi göz önüne alındığında piroliz sıcaklığı 550 °C olarak seçilmiştir.

Sürükleyici gaz akış hızının etkisinin incelemek amacı ile en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan 550 °C piroliz sıcaklığı ve $0,85 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutunda beş farklı azot akış hızında yapılan hızlı piroliz çalışmaları sonucunda $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ akım hızının fındık kabuklarının pirolizinde bir sıvı ürün artışına neden olduğu ve hızlı piroliz (ısıtma hızı: $300 \text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$) için $0,85 < D_p < 1,8$ mm parçacık boyutu aralığının, 550 °C piroliz sıcaklığının ve $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ akım hızının en uygun piroliz koşulları olduğu belirlenmiştir.

Kolon kromatografisi sonucundan elde edilen bilgiler ışığında, katranın %22,7 alifatik, %40,9 aromatik ve %36,4 polar bileşikler içerdiği belirlenmiştir. IR spektrumu sıvı ürünün yapısında hidroksil fonksiyonel grubu içeren alkol ve fenollerin, doymuş hidrokarbonların, karbonil grupları içeren keton ve aldehitlerin ve olefinlerin olduğunu göstermektedir. Gaz kromatogramının ise dizel gaz kromatogramı ile karşılaştırılması sonucunda C_{12} - C_{31} arasında bir karbon dağılımı gösterdiği ve büyük benzerlik olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 3. Sıvı ürün IR spektrumları (a) pentan eluatu, (b) toluen eluatu.

Sonuç olarak, biyokütle adayı fındık kabuklarının hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünün incelenmesiyle, gerek yüksek ısı değeri ve gerekse kimyasal içeriğiyle, enerji kaynağı ve petrokimya endüstrisi için bir girdi olabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] M. Altaş, H. Fikret ve H. Çelebi, "Türkiye Enerji Sektörünün Gelişimi ve Arz Talep Projeksiyonları (1970-2010)", Türkiye 6. Enerji Kongresi, 17-22 Ekim 1994, İzmir, Bildiri kitabı, ss.3-121.

[2] E. Taşdemiroğlu, "Biomass Energy Potential in Turkey", Proc. of The 1986 Int. Cong. On Renew. Energy Sour., 1986, Spain, pp.148-165.

- [3] E.J. Soltes, "Pyrolysis Oils from Biomass Producing, Analysing and Upgrading" J.E. Soltes, T.A.Milne (Ed), In ACS Symposium Series 376, 1988, Washington, D. C., p.356.
- [4] B.M.Jenkins and H. R. Sumner, "Harvesting and Handling Agricultural Residues for Energy" *Transactions of the ASAE*, vol.29, No. 3, pp.824-836, 1986.
- [5] A. E. Pütün, Ö. M. Koçkar, S. Yorgun, H. F. Gerçel, J.Andersen, C. E. Snape, E. Pütün, "Fixed-Bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Sunflower Baggasse: Product Yields and Compositions", *Fuel Process. Technol.*, Vol. 46, pp. 49-62,1996.
- [6] A. E. Pütün, N. Özbay, Ö. M. Koçkar, E.Pütün, "Fixed-Bed Pyrolysis of Cottonseed Cake: Product Yields and Compositions", *Energy Sources*, pp. 905-915, 1997
- [7] Ö. Ç. Onay, A. E. Pütün, Ö. M. Koçkar, E. Pütün, "Fındık Kabuğundan Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi" İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 9-13 Eylül 1996, İstanbul, Bildiri Kitabı, ss.1275-1280.