

**KETEN TOHUMUNUN (*Linum usitatissimum* L.)
ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI
OLARAK İNCELENMESİ**

Çağlayan AÇIKGÖZ^{1(*)}, Ö. Mete KOÇKAR²

¹Anadolu Üniversitesi Bilecik Meslek Yüksekokulu, Bilecik

²Anadolu Üniversitesi Mim.ve Müh. Fak. Kimya Mühendisliği, Eskişehir

ÖZET

Bu çalışmada, biyokütle adayı olarak sabit yağ bakımından yüksek verim gösteren, ülkemizde tarımı yapılan keten tohumunun (*Linum usitatissimum* L.) farklı koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç farklı reaktörde, yavaş, hızlı ve flash piroliz koşullarında yürütülmüş, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızı gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimleri üzerine etkisi belirlenmiştir. Ayrıca, çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimlerine 550°C piroliz sıcaklığında ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz ortamında ulaşılmıştır. Hızlı piroliz çalışmalarında optimum ısıtma hızı 300 °C/dk olarak belirlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimleri yavaş piroliz ortamında %46, hızlı piroliz ortamında % 59 ve flash piroliz ortamında %69 seviyelerine ulaşmıştır. Yapılan analizler sonucunda, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği görülmüştür.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Keten Tohumu, Biyokütle, Sentetik Yakıt, Piroliz, Hızlı Piroliz, Flash Piroliz

**RESEARCHING OF LINSEED
AS AN ALTERNATIVE ENERGY SOURCES**

ABSTRACT

In this study, the pyrolysis of Linseed (*Linum usitatissimum* L.) which is a oil crop and has been grown in Turkey, have been conducted in different pyrolysis conditions. The experiments were performed in slow, fast and flash pyrolysis conditions to investigate, particularly, the influence of pyrolysis temperature, heating rate, particle size and sweep gas velocity on the pyrolysis product yields. In addition, the pyrolysis oil obtained at the different conditions were characterised by using spectroscopic and chromatographic techniques. The maximum oil yields were obtained at pyrolysis temperature of 550°C and sweeping gas flow rate of 100 cm³/min. The optimum heating rate was investigated as 300 °C/ min at the fast pyrolysis studies. Then maximum oil yields of respectively % 46, % 59 and % 69 were obtained at slow pyrolysis, fast pyrolysis and flash pyrolysis. The chemical characterisation has shown that the oil obtained from linseed can be used as a renewable fuel and chemical feedstock.

KEYWORDS: Linseed, Biomass, Synthetic Fuels Energy, Pyrolysis, Fast Pyrolysis, Flash Pyrolysis

[*cacikgoz@anadolu.edu.tr](mailto:cacikgoz@anadolu.edu.tr)

GİRİŞ

Fosil yakıtla dayalı enerji kullanımı; fosil yakıt dış alımının büyümesi, ithalat giderinin artması gibi bir olumsuzluktan başka çevre kirlenmesini de arttırmaktadır. Aşırı fosil yakıt kullanımının getirdiği çevre kirlenmesi önemlidir. Bugün için dünyanın en önemli çevre sorunu sera etkisinden kaynaklanan global ısınmadır. Bunun kökeninde yanma sonucu ortaya çıkan CO₂ emisyonu yatmaktadır. CO₂ emisyonunun global ısınmadan başka olumsuz etkileri olduğu gibi, yanma reaksiyonunda ortaya çıkan emisyon da yalnızca CO₂ değildir. SO_x ve NO_x gibi diğer zararlı emisyonlar da mevcuttur. Nispeten temiz yakıt denilen doğal gaz kullanımında, yüksek alev sıcaklığında ortaya çıkan NO_x ozon tabakasını tahrip edici özelliğe sahiptir. Fosil yakıt üretim ve tüketiminin doğal bitki örtüsünün yanında, hayvan ve insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuz etkileri bulunmaktadır.

Tüm dünyada CO₂ emisyonu artışının sınırlandırılması sorun olup, çözüm yollarından biri yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının geliştirilmesidir. Sürdürülebilir ekonomik büyüme açısından ithalatın ihracata oranının küçük olmasının önemi kadar, üretim güvenliği olan enerji alt yapısının oluşturulması, enerji sektörünün çevre ile uyumu önemlidir. Bu bağlamda Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmesi gerekmektedir.(1.Enerji Şurası, 1998)

Biyokütle, kökeni fosil olmayan organik madde kütesidir. Son yıllarda, biyokütle enerji yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Söz konusu biyokütle materyaller biyokütle yakıt teknikleri ile işlenerek yakıtlara çevrilir. Yakıtlar odun biriketi ve alkolden, sentetik ham petrole kadar uzanmaktadır.

Piroliz, gaz, sıvı ve katı ürün üretmek amacıyla oksijensiz ortamda organik maddelerin ısıl bozundurulmasıdır. Piroliz süreci; geleneksel, flash, hızlı, hidropiroliz, vakum ve ultra piroliz şeklinde gerçekleştirilebilir. Dünyada piroliz işlemlerinin çoğu, yüksek enerji yoğunluğu ve sıvı yakıt yerine kullanılabilmesinde potansiyel oluşturmaktan dolayı sıvı ürün üzerine yoğunlaşmıştır. Hızlı veya flash piroliz maksimum sıvı ürün elde etmek için uygulanır. Kuru besleme temelinde, laboratuvar ölçeğinde ağırlıkça %70'e kadar sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Flash pirolizde etkileşim zamanı ile birlikte tepkime sıcaklığı da önemli olmaktadır. 400°C'nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon yavaş olmakta ve gaz ile katı ana ürünü oluşturmaktadır. 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda ise, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşmakta ve daha sonra düşüş göstermektedir.(Bridgewater,1992a,1999; Elliot, 1988)

Keten tohumu ile yapılan bu çalışmada piroliz değişkenlerinden piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akım hızının piroliz ürünlerinin verimlerini ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Piroliz deneyleri yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flash piroliz koşullarında olmak üzere üç grupta yürütülmüştür.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün elementel analizi yapılmış ve kalorifik değeri belirlenmiştir. Ayrıca sıvı ürünün IR spektrumu ve ¹H NMR'ı alınıp fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürün adsorpsiyon kromatografisi yöntemi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır. Elde edilen pentan fraksiyonunun gaz kromatografisinde kromatogramı alınmış ve karbon dağılımı standart dizel ile karşılaştırılarak belirlenmiştir. Ayrıca standart dizel yakıt ile benzetimli distilasyon eğrileri karşılaştırılmıştır. Yapılan

analizler sonucunda, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği görülmüştür.

MATERYAL VE METOD

Deneyisel çalışmalarda, Konya yöresinden alınan keten tohumu kullanılmıştır. Öncelikli olarak örnekte bulunan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz, yağ miktar tayinleri yapılmıştır. Ayrıca hammaddenin elementel analizi yapılarak örneğin ısıl değeri belirlenmiştir.

Birinci grup piroliz işlemleri 316 paslanmaz çelikten yapılmış 350 cm³ hacmindeki retort ve bu retortu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırında gerçekleştirilmiştir. Değirmende öğütülerek parçacık boyutu belirlenen keten tohumlarından 10 g tartılarak statik retortda konulmuş, daha sonra retort fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle olan bağlantıları yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama şişelerine toplanan sıvı ürün katran-su karışımından su ayrılmış ve miktarı belirlenmiştir. Katran diklorometan ile yıkanarak alınmış, daha sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak sıvı ürün (tar) verimi, retortda kalan katı ürün (char) tartılarak katı ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürün verimi toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.(Koçkar vd 2000; Beis vd,2002)

Deneyler öncelikle ortalama 0.425-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte düşük ısıtma hızı olan 5 °C/dk 'da, 100 cm³/dk azot akış hızında, 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yavaş piroliz ortamında gerçekleştirilmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Daha sonra piroliz deneyleri 550 °C piroliz sıcaklığı sabit tutularak 5°C/dk düşük ısıtma hızında $D_p < 0.425$, $0.425 < D_p < 0.85$, $0.85 < D_p < 1.25$ ve $1.25 < D_p < 1.8$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda çalışılarak, parçacık boyutunun sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Sıvı ürün verimini artırılabilmesi amacı ile deneyler sürükleyici gaz (N₂) ortamında sürdürülmüştür. Bu gruptaki deneylerde ısıtma hızı 5°C/dk, piroliz sıcaklığı 550°C ve parçacık boyutu $0.425 < D_p < 1.8$ mm olarak alınmış ve çalışmalar 50,100, 200, 400 cm³/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

İkinci piroliz çalışmaları 0.8 cm. iç çapında, 80 cm. boyunda 316 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtmalı bir borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı parçacık boyutunda olan numuneden 2 g tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılmıştır(Onay vd,2001). Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Piroliz işlemi sonunda, spiral soğutmalı tuzaklarda birikmiş olan katran-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmıştır. Deneyler öncelikle 400, 500, 550, 600, ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, 300 °C/dk ısıtma hızı, 100 cm³/dk azot akış hızında farklı partikül boyutlarındaki keten tohumlarına uygulanmış ve en yüksek sıvı ürün veriminin oluştuğu sıcaklık ve partikül boyutu araştırılmıştır. Sonra 550 °C piroliz sıcaklığı ve 100 cm³/dk azot akış hızı sabit tutularak farklı partikül boyutlarında 100 °C/dk ısıtma hızında ve 800 °C/dk ısıtma hızında çalışmalar yapılarak ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisi incelenmiştir. Daha sonra 550°C piroliz sıcaklığında, ortalama partikül boyutunda, 300 °C/dk ısıtma hızında 50 cm³/dk, 200 cm³/dk, ve 400 cm³/dk azot akış hızlarında deneyler yapılarak azot akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

Üçüncü grup çalışmada, piroliz işlemleri 1,2 cm iç çapında ve 70 cm boyundaki paslanmaz çelikten yapılan borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemlerinin gerçekleştiği borusal reaktörün üst kısmına, numune besleme ünitesi monte edilmiştir. Isıtıcı olarak, izolasyonu yapılmış fırın kullanılmıştır. Fırının iç çapı 9,55 cm, yüksekliği 61,5 cm olup çevresi 12 cm kalınlığında asbest ile yalıtılmıştır. Deneylede, borusal reaktör fırın içine yerleştirilmiş ve piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle bağlantıları yapılmıştır. Daha sonra kontrol panelinde istenilen piroliz sıcaklığı ayarlanarak, reaktörün istenilen piroliz sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. İstenilen piroliz sıcaklığı sağlandıktan sonra stoklanmış ve partikül boyutu belirlenmiş keten tohumundan 3 gr tartılarak numune besleme ünitesine konulmuştur. İstenilen sürükleyici gaz (N₂) debisi, akış ölçer ile sağlandıktan sonra numune, piroliz sıcaklığındaki reaktöre beslenmiştir. Besleme bittikten sonra deneye son verilmiştir. Sıvı toplama şişelerinde toplanan katran diğer çalışmalardaki yöntemlerle toplanmıştır. Flash piroliz deneyleri 400, 500, 550, 600, ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, 100 cm³/dk azot akış hızında 0.425<Dp<1.8mm ortalama parçacık boyutunda yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin incelenmesi amacıyla değişik kromatografik spektroskopik yöntemler kullanmış, ayrıca elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Piroliz katranın fonksiyonel gruplarının belirlenebilmesi amacıyla IR spektrumları Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazında, katranının içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarını belirlemek üzere Fisons EA 1108 elementel analiz cihazı ile elementel analizleri farklı kimyasal yapılardaki hidrojen ve karbon bağlarını belirlemek amacı ile ¹H NMR spektrumları Jeol JNM-EX90A FT NMR sistem cihazı ile alınmıştır.

Keten tohumlarının piroliz katranında içerdiği hidrokarbon gruplarını belirlemek amacı ile sütun kromatografisi uygulanmıştır. Piroliz katranından 1 g örnek hassas olarak tartılmış ve n-pentanda çözünebilir kısım tamamen çözünerek çözülmeyen kısmı ayrılmıştır. Çözünen kısmın çözücüsü uçurularak kalan kısmı tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra silikajelle karıştırılarak önceden hazırlanmış sütuna yüklenmiştir. Sütun kromatografisi uygulanarak alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılması sağlanmıştır. Bu ayırma işleminde n-pentan, toluen ve metanol çözücülerini kullanılmıştır.

Piroliz katranının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatografisi HP 5890 Series II gaz kromatografisinde kromatogramı alınmıştır.

SONUÇLAR

Keten tohumunda yapılan nem, uçucu madde, sabit karbon, toplam kül, ham selüloz ve yağ tayinlerinin sonuçları ve gerçekleştirilen elementel analiz ile ısı değer sonuçları kuru külsüz baz üzerinden sırası ile Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Keten tohumunun analiz sonuçları

Analizler	Keten tohumu
Yağ ^a (%)	42.2
Selüloz ^a (%)	14.1
Protein ^a (%)	14.4
Yaklaşık analiz^b (%)	
Nem	6.7
Uçucu madde	77.0
Sabit karbon	10.7
Kül	5.6
Elementel analiz^a (%)	
Karbon	61.0
Hidrojen	8.5
Azot	2.3
Oksijen ^c	28.2
Basit formülü	CH _{1.7} O _{0.35} N _{0.03}
H/C mol oranı	1.67
O/C mol oranı	0.35
Isıl değeri (MJ/ kg)	28.05

^a Kuru külsüz bazda

^b Alındığı gibi

^c Farktan

Ortalama 0.425-1.8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekte düşük ısıtma hızı olan 5 °C/dk da, 100 cm³/dk azot akış hızında, 400, 500, 550, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yavaş piroliz ortamında gerçekleştirilen ve böylece piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Çizelge2, sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürün verimine etkisinin incelenmesi amacı ile 50,100, 200, 400 cm³/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilen deney sonuçları da Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 2. Düşük ısıtma hızında azot ortamında yapılan çalışmaların sonuçları

Isıtma hızı : 5°C/dk Partikül boyutu : 0.425<Dp<1.8 mm Azot akış hızı : 100cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı °C	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	79,1	21	36	24,3	18,7
500	81,6	18,3	38,3	18,2	23,7
550	81,8	18,2	46,1	22,1	14,4
600	82,4	17,6	40,6	31,2	10,7
700	83,6	16,4	42,4	28,9	11,9

Çizelge 3. Farklı sürükleyici gaz akış hızında piroliz deney sonuçları

Piroliz sıcaklığı : 550°C Isıtma hızı : 5°C/dk Partikül boyutu : 0.425<Dp<1.8mm					
Azot akış hızı (cm ³ /dk)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	81,3	18,7	40,4	14,2	26,7
100	81,7	18,3	46,4	14,1	21,2
200	81,8	18,2	43,2	14,2	24,4
400	81,8	18,2	40,1	12,6	29,1

Keten tohumunun pirolizi için 300⁰C/dk ısıtma hızında 100 cm³/dk azot gazı akış hızında yapılan ikinci grup deney sonuçları Çizelge 4'te gösterilmiştir. Sıcaklık 550⁰C ve azot akış hızı 100 cm³/dk sabit tutularak ısıtma hızı 100⁰C/dk ve 800⁰C/dk altı farklı partikül boyutunda yapılan deney sonuçları Çizelge 5 ve 6'da verilmiştir. Yapılan çalışmalara göre partikül boyutunun sıvı verimini çok fazla etkilememesi nedeniyle azot akış hızının sıvı verimine etkisi 0,425<Dp<1,8 ortalama partikül boyutu için 550⁰C de 300 cm³/dk ısıtma hızında 50 cm³/dk , 100 cm³/dk, 200 cm³/dk, 400 cm³/dk akış hızları için denenmiş elde edilen sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge4. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçları

Isıtma hızı: 300 ⁰ C/dk Partikül boyutu:0,425<Dp<1,8 mm Azot akış hızı:100 cm ³ /dk					
Piroliz sıcaklığı (C ^o)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	62,4	37,6	27,2	3,8	31,5
500	80,9	19	55,9	3,8	28,6
550	85,6	14,5	57,7	3,8	24,1
600	86,4	13,2	55,2	9,5	22,3
700	86,4	13,6	54,3	9,5	22,6

Çizelge 5. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı: 100 °C/dk Piroliz sıcaklığı : 550°C Azot akış hızı:100 cm ³ /dk					
Partikül boyutu (mm)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
Dp>1,8	88,4	11,6	56,3	3,8	28,4
1,25<Dp<1,8	88,2	12,8	54,6	3,8	28,9
0,85<Dp<1,25	83,5	16,5	55,7	3,8	25,77
0,6<Dp<0,85	82,7	17,3	55,7	3,8	23,2
0,425<Dp<0,6	81,3	18,2	55,7	3,8	22,4
Dp<0,425	83,1	17	54,3	3,8	22,4

Çizelge 6. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sonuçlar

Isıtma hızı :800 °C/dk Piroliz sıcaklığı: 550°C Azot akış hızı:100 cm ³ /dk					
Partikül boyutu (mm)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
Dp>1,8	90,4	9,6	54	3,8	32,6
1,25<Dp<1,8	88,1	11,9	54,9	3,8	29,4
0,85<Dp<1,25	87,0	13	53,4	3,8	30
0,6<Dp<0,85	83,7	15,3	53,1	3,8	27,8
0,425<Dp<0,6	83,8	16,2	53,4	3,8	26,5
Dp<0,425	83,0	16,0	52,8	3,8	25,8

Çizelge 7. Hızlı piroliz ortamında farklı azot akış hızlarında elde edilen sonuçlar

Piroliz Sıcaklığı: 550 °C Isıtma Hızı: 300°C/dk Partikül Boyutu: 0,6<Dp<1,8 mm					
Azot Akış Hızı (cm ³ /dk)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	87,3	12,7	55,7	3,8	27,8
100	85,6	14,5	57,7	3,8	24,1
200	87,8	12,2	46,9	3,8	37,2
400	87,5	12,5	48	3,8	35,8

0,425<Dp<1,8 mm partikül aralığında, farklı piroliz sıcaklıklarında ve 100 cm³/dk azot akış hızında yapılan flash piroliz çalışmalarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Flash piroliz ortamında yapılan deney sonuçları

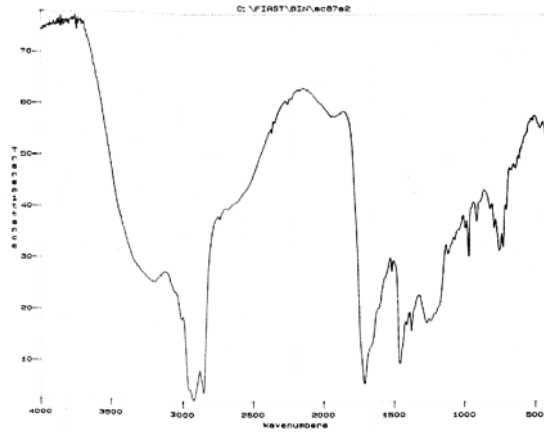
Isıtma hızı: flash Partikül boyutu $0.425 < D_p < 1.8$ mm Azot akış hızı: $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$					
Piroliz sıcaklığı (C°)	Piroliz dönüşüm verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	53,5	46,5	31,2	15,2	7,2
500	88,1	11,9	65,9	7,6	14,6
550	88,5	11,5	68,8	15,2	4,5
600	89,1	10,9	64,2	7,6	17,2
700	89,0	10,5	62,2	7,6	19,7

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir

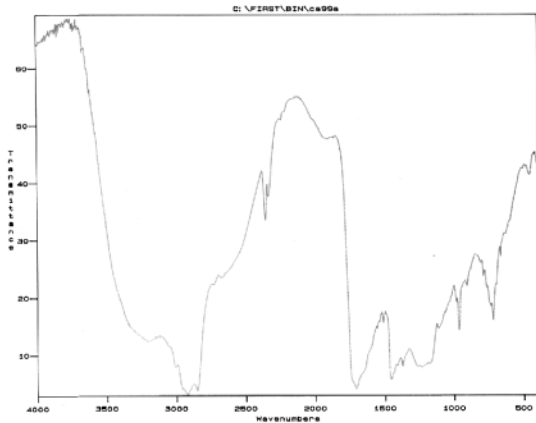
Çizelge 9 . Yavaş, hızlı ve flash piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Bileşen	% Miktar (Yavaş piroliz)	% Miktar (Hızlı piroliz)	% Miktar (Flash piroliz)
C	74,2	75,4	75,3
H	10,5	10,,3	10,8
N	1,5	1,5	3,2
O	13,8	13,8	10,8
Molar gösterimi	$C H_{1,69} O_{0,15} N_{0,02}$	$C H_{1,64} O_{0,11} N_{0,033}$	$C H_{0,7} O_{0,4} N_{0,04}$
H/C mol oranı	1,69	1,64	1,72
Isıl değer (MJ/kg)	38,7	38,0	39,5

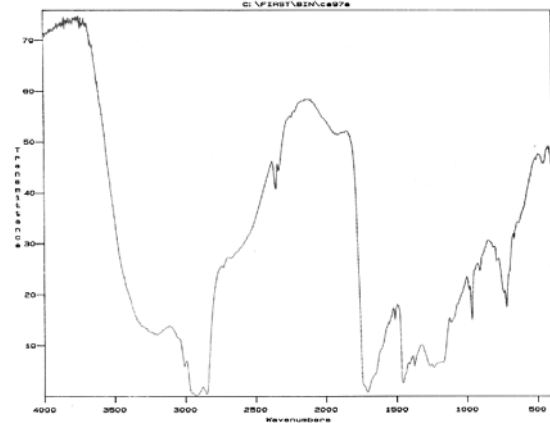
Keten tohumunun; yavaş, hızlı ve flash pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR spektrumları, Şekil 1, 2, 3.' de verilmiştir. Spektrumlar tamamen benzerlik göstermektedir.



Şekil 1. Keten tohumunun(sürükleyici gaz ortamında) yavaş pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu



Şekil 2. Keten tohumunun hızlı pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu



Şekil 3. Keten tohumunun flash pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün spektrumu

Spektrumlarda $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ dolaylarında görülen O-H hidroksil grubu polar yapıda olan fenol, alkol ve asidik yapıyı göstermektedir. $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında ve $1350-1475\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen bandın alkan varlığını gösteren C-H bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. C=O bağları ise $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ arasında görülmekte ve keton, aldehit ve asit varlığını göstermektedir. $1575-1675\text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon pikleri ise alken ve aromatikleri belirleyen C=C bağlarına ait olduğu anlaşılmaktadır.(Silverstein et al., 1974)

Keten tohumundan elde edilen yavaş, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ve hidrojen türleri Çizelge 10'da verilmiştir

Çizelge 10. Statik (sürükleyici gaz), hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin ¹H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

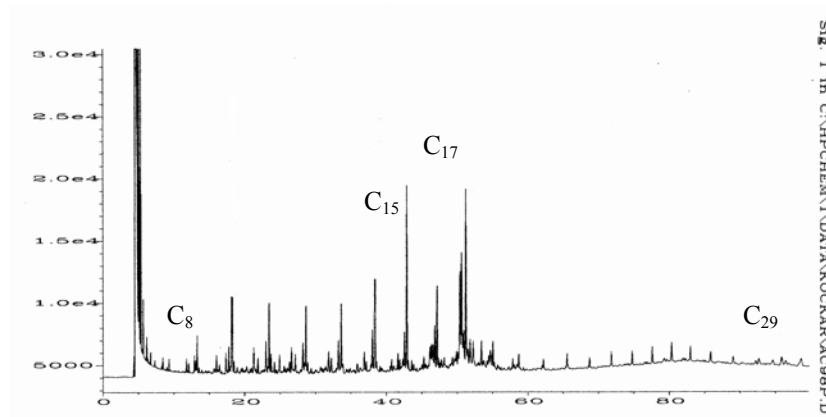
Hidrojen tipi	Kimyasal kayma	Statik(azotlu) piroliz ortamı	Hızlı piroliz ortamı	Flash piroliz ortamı
Aromatik/ alken grupları	5,5 ve üstü	7,47	11,89	6,18
Oksijene bağlı alifatikler	3,3-4,5	3,93	1,38	7,35
Aromatikler/Alken gruplarına bağlı alifatikler	1,8-3,3	12,32	26,25	14,22
Diğer alifatikler	0,4-1,8	76,28	60,48	72,25

Keten tohumunun yavaş, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerine ayrı ayrı sütun kromatografisi uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdesi belirlenmiştir. Sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 11’ de verilmiştir.

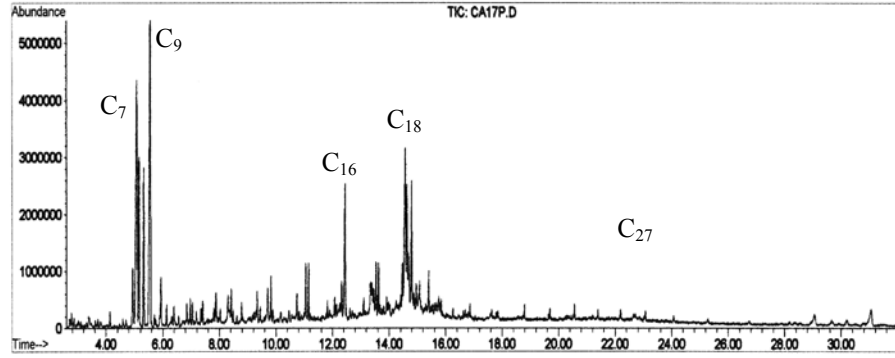
Çizelge 11. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Piroliz katranı	n-pentanda çözünen kısım (%)	Asfaltenler (%)	% Verim		
			n-Pentan eluatı	Toluen eluatı	Metanol eluatı
Yavaş piroliz ortamı (azotlu)	88	12	30	34	36
Hızlı piroliz ortamı	80	20	8,75	28,75	62,5
Flash piroliz ortamı	79,81	20,19	8,43	21,69	69,88

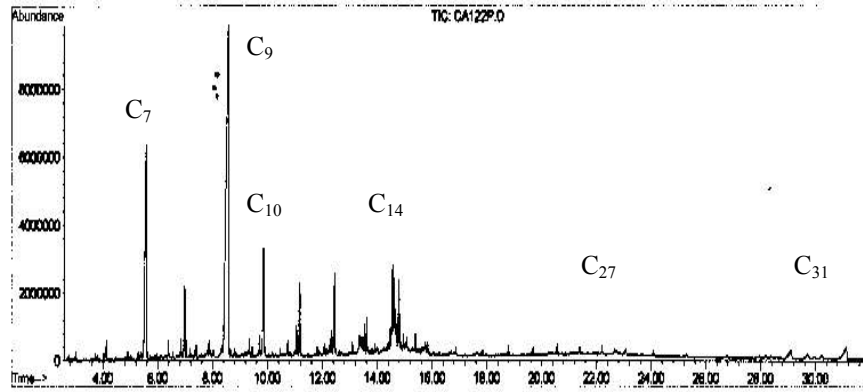
Yavaş, hızlı ve flash piroliz ortamlarında elde edilen katranların sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan eluatlarının gaz kromatogramları şekil 4, şekil 5 ve şekil 6’ da verilmiştir.



Şekil 4. Yavaş piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

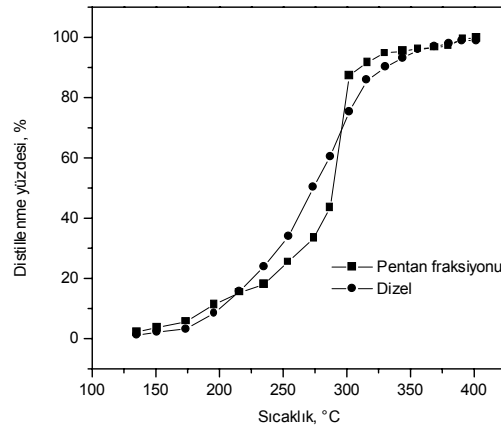


Şekil 5. Hızlı piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı



Şekil 6. Flash piroliz ortamında elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi n- Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

Şekil 7’de n-pentan fraksiyonunun standart dizel yakıtla benzetimli distilasyon eğrilerinin karşılaştırılması görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi oldukça iyi sayılabilecek bir uyum gözlenmektedir.



Şekil 7. Benzetimli distilasyon eğrileri

TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarda en yüksek sıvı ürün verimlerine 550°C piroliz sıcaklığında ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz ortamında ulaşılmıştır. Hızlı piroliz çalışmalarında optimum ısıtma hızı 300 °C/dk olarak belirlenmiştir. Maksimum sıvı ürün verimleri yavaş piroliz ortamında %46, hızlı piroliz ortamında % 59 ve flash piroliz ortamında %69 seviyelerine ulaşmıştır. Hızlı ve ani piroliz koşullarında elde edilen sıvı ürünün daha fazla polar yapıda olduğu, oksijenli bileşikler içerdiği belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisinde fraksiyonlanmaları sonucundan da yavaş piroliz koşullarında %36 düzeyinde görülen polar bileşiklerin alındığı metanol fraksiyonu, hızlı ve flash piroliz %60-70 değerini almıştır. Tüm sıvı ürünlerin n-pentanda çözünen fraksiyonlarının %80-90 civarında olması sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi açısından önemli bir gösterge sayılabilir. Pentan fraksiyonu gaz kromatogramı sıvı ürünün karbon dağılımının C₇-C₃₁ aralığında olduğunu, ayrıca C₁₀-C₁₈ aralığında büyük bir yoğunluğun bulunduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada keten tohumlarının pirolizinde sıvı ürün veriminin artırılması için pirolizde etkili parametreler laboratuvar ölçekte incelenmiş ve en uygun koşullar ortaya konmuştur. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçların biyokütle pirolizi için uygun koşulların belirlenmesinin yanısıra daha sonra yapılacak sistemli, tutarlı, sonuçları güvenilir piroliz çalışmaları için bir katkı yapacağı düşünülmektedir. Ayrıca bütün bu çalışmaların ekonomikliğinin belirlenebilmesi ve endüstriye uygulanabilmesi için daha sonraki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemlerinin tasarlanıp uygulanması zorunludur.

KAYNAKLAR

Türkiye 1. Enerji Şurası , Enerji ve Çevre Komisyonu Özet Raporu, *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı*, Alt Komisyon Raporları Cilt 1, İstanbul, 91 (1998)

Bridgewater, A.V. and Cottam, L.M., Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Energy & Fuels*, 6, 113-120 (1992a).

Bridgewater, A.V., Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1999) 3-22

Elliott, D.C. in: Soltes, E.J. , Milne, T.A., Pyrolysis Oils From Biomass, Producing, Analysing and Upgrading, *ACS Symposium Series 376*, Washington DC, 1988

Kockar, O.M., Onay O., Pütün, A. E., Pütün, E. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut shell: a study on mass transfer limitations on product yields and characterization of pyrolysis oil, *Energy Sources*, 22(2000)913-924.

Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M., Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed- bed reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 58-59(2001) 995-1007

Beis, S.H., O.Onay, O.M. Kockar, Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameter on product yields and compositions, *Renewable Energy* 26(2002)21-32

R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 3 Wiley, New York, 1974, p.85.