



PAMUK TARLA ATIĞININ PİROLİZİ

Zakir POYRAZ

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İki Eylül Kampusu, 26480 Eskişehir, zpoyraz@anadolu.edu.tr

Geliş Tarihi:09.01.2012

Kabul Tarihi:12.06.2012

ÖZET

Bu çalışmada, ülkemiz için büyük bir potansiyele sahip olan pamuk sapları biyokütle adayı olarak seçilmiş ve pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler; yavaş ısıtma hızında ($5^{\circ}\text{C dk}^{-1}$), 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda; 50, 100, $200\text{ cm}^3\text{ dk}^{-1}$ sürükleyici gaz (N_2) akış hızlarında yapılmış olup, piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızlarının piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında ve $100\text{ cm}^3\text{ dk}^{-1}$ azot akış hızında % 26,0 ile ulaşılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünün elementel analizi yapılmış, ısı değeri saptanmış, FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürün, sütun kromatografisinde fraksiyonlandırılmış, bu fraksiyonların FTIR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. n-Pentan fraksiyonunun hidrokarbon dağılımını saptamak için GC kromatografisi çekilmiştir.

Anahtar sözcükler: *Biyokütle, piroliz, enerji, pamuk tarla atığı.*

PYROLYSIS OF COTTON WASTE

ABSTRACT

Cotton stalks that have a great potential for our country as a biomass candidate has been pyrolyzed in a fixed-bed tubular reactor. Experiments have been conducted at pyrolysis temperatures of 400, 500, 550, 700°C with a low heating rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a nitrogen atmosphere with a sweep gas flow rates of 50, 100, $200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ and the effect of pyrolysis temperature and sweep gas flow rates have been investigated. The maximum bio-oil yield of 26.0 % was obtained in N_2 atmosphere ($100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) at a pyrolysis temperature of 550°C . The pyrolysis products were characterized by elemental analysis, FTIR and $^1\text{H-NMR}$ spectrums and calorific values were determined. Bio-oil was then fractionated by using column chromatography. The molar compositions of subfractions were determined by elemental analysis and the hydrocarbon distribution of n-pentane fraction was determined by GC.

Keywords: *Biomass, pyrolysis, energy, cotton waste*

1. GİRİŞ

Günümüzde endüstrideki enerji üretiminde, konutların ısıtılmasında ve ulaşımda kullanılan yakıtların temelini, yenilenemeyen kaynaklar olarak adlandırdığımız fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğal gaz) oluşturmaktadır [1].

Dünya nüfusunun hızla artması, endüstrileşme ve hızlı şehirleşme doğal kaynakların tüketimini de hızla arttırmaktadır [2]. Bu durumda, bilinen kaynakların en akılcı şekilde kullanımı ve yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesinin zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Bunlardan biyokütle; her yerde yetiştirilebilmesi, yenilenebilir olması, çevre korunmasına katkısı, kimyasal madde ve taşıt araçları için sıvı yakıt elde edilebilmesi nedeniyle dünyada önemli bir enerji kaynağı sayılmaktadır [3-5]. Biyokütle kaynakları açısından oldukça zengin bir potansiyele sahip olan ülkemizde, değerlendirilmeyi bekleyen pek çok tarımsal atık oluşmaktadır. Bu atıkların en önemlilerinden olan pamuk sapları, bu çalışmada incelenmek üzere seçilmiştir [6]. Ülkemizde

yaklaşık 6×10^5 hektar alanda pamuk üretilmektedir ve her yıl $3,24 \times 10^6$ ton pamuk sapı yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. GAP ile birlikte bu sahanın yıllık $4,86 \times 10^6$ ton dolayına çıkacağı tahmin edilmektedir [7].

Bu çalışmada, pamuk saplarına farklı dört sıcaklık ve sürükleyici gaz akış hızlarında, yavaş ısıtma hızında (5°C dk^{-1}) piroliz işlemi uygulanmış, piroliz ürün verimlerine piroliz sıcaklığı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen sıvı ürünlere değişik spektroskopik ve kromatografik yöntemler uygulanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmada, Eskişehir-Sarıcakaya-Mayıslar dolaylarından alınan pamuk sapları iki aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada örnekte bulunan nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve ham selüloz miktar tayinleri yapılmıştır. Ayrıca hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarının belirlenmesi amacıyla elementel analiz yapılmış ve ısı değeri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise, örneğe sürükleyici gaz ortamında piroliz işlemi uygulanmıştır.

Piroliz işlemlerinde; 3,64 cm iç çapında, 4,73 cm dış çapında, 72,5 cm boyundaki paslanmaz çelikten yapılmış bir borusal reaktör ve ısıtıcı olarak da izole edilmiş fırın kullanılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla fırının üst, orta ve alt kısımlarına ısıl-çiftler yerleştirilmiş, sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Piroliz işleminde kullanılan hammadde, değirmende öğütülmüş, elek analizi yapıldıktan sonra 1,33 mm ortalama parçacık boyutundaki örnekten 10 g tartılarak reaktör içine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılarak deney gerçekleştirilmiştir.

Piroliz işlemi sonucunda, sıvı toplama kaplarında toplanan sıvı ürün (katran)-su karışımından su ayrılmış ve miktarı ölçülmüştür. Katran ise diklorometan ile yıkanarak alınmış ve daha sonra çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak sıvı ürün verimi belirlenmiştir. Reaktörde kalan katı ürün (char) tartılarak; gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Pamuk saplarının pirolizi değişik piroliz koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler, 5°C dk^{-1} ısıtma hızında, 50, 100, 200 $\text{cm}^3 \text{dk}^{-1}$ olmak üzere üç farklı azot akış hızında ve 400, 500, 550, 700 $^\circ\text{C}$ olmak üzere dört farklı piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmiş, azot akış hızı ve piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır [8]. Sonuçlar kuru külsüz temelde, en az üç deneyin sonucunun ortalaması olarak verilmiştir.

Deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünün ısı değeri belirlenmiş, FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır. FTIR spektrumları, KBr paletleri arasına sıvı ürünün doğrudan konulmasıyla, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ise iç standart olarak TMS, çözücü olarak da döterokloroform (CDCl_3) kullanılarak alınmıştır. Daha sonra sıvı ürün sütun kromatografisi yöntemi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu amaçla, sütundan sırasıyla çözücü olarak n-pentan, toluen ve metanol geçirilmiştir [9]. Elde edilen fraksiyonlara elementel analiz uygulanmış, ayrıca n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmıştır. Bu işlem sırasında sürükleyici gaz olarak helyum, HP-5MS adında kapiler bir sütun (30 m x 0,25 mm iç çaplı; 0,25 mm film kalınlığında), HP 5973 model kütle seçici bir dedektör, veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı birimlerini içeren bir sistem kullanılmıştır. Karbon dağılımı belirlendikten sonra, fraksiyonların FTIR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları saptanmıştır [10].

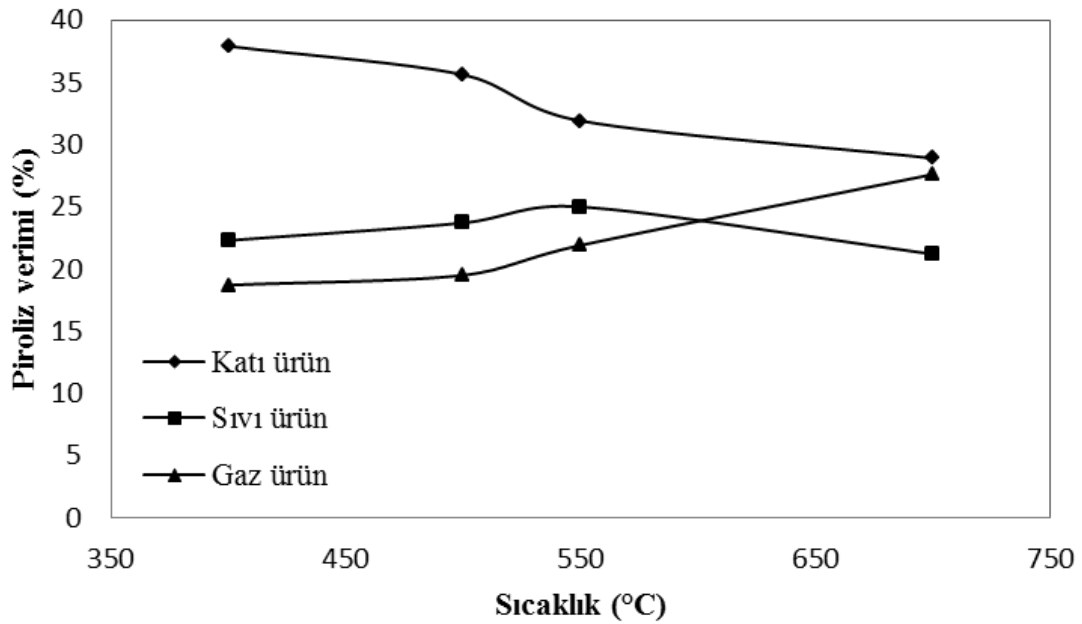
3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Hammaddeye yapılan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül ve ham selüloz miktar tayinleri ile hammaddenin elementel analizi ve ısı değeri ile piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünün ısı değeri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi, piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün ısı değerinin ($21,31 \text{ MJ kg}^{-1}$) hammaddenin ısı değerinden ($15,98 \text{ MJ kg}^{-1}$) oldukça yüksek olması, ayrıca piroliz sıvı ürününün oksijen içeriğinin (% 36,90) hammaddenin oksijen içeriğinden (% 44,70) düşük olması ve hammaddeye (1,28) kıyasla piroliz sıvı ürününün (1,38) H/C oranındaki artış elde edilen sıvı ürünün petrole eşdeğer bir yakıt olarak kullanılabilmesini göstermektedir.

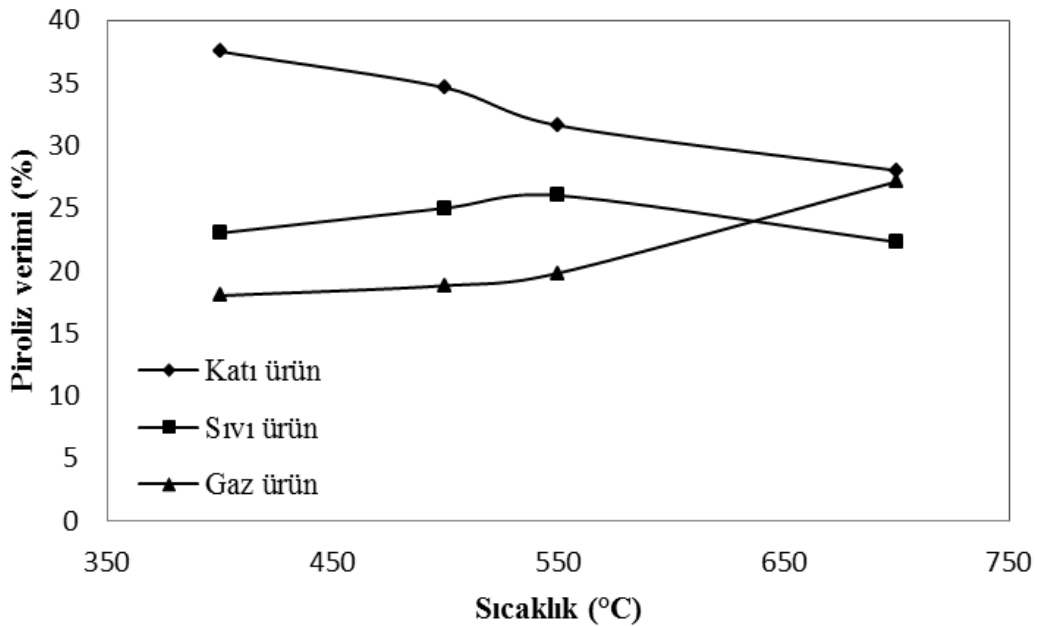
Çizelge 1. Pamuk saplarının ön analiz, elementel analizi ve ısıl değer sonuçları

| <i>Analiz</i> | <i>Ağırlık (%)</i> | |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Nem | 7,37 | |
| Uçucu madde | 70,10 | |
| Sabit karbon | 17,80 | |
| Kül | 4,68 | |
| Ham selüloz | 36,20 | |
| <i>Bileşen</i> | <i>Hammadde (%)</i> | <i>Piroliz sıvı ürünü (%)</i> |
| C | 48,90 | 55,50 |
| H | 5,21 | 6,36 |
| N | 1,19 | 1,24 |
| O | 44,70 | 36,90 |
| H/C | 1,28 | 1,38 |
| Isıl değer (Mj kg ⁻¹) | 15,98 | 21,31 |

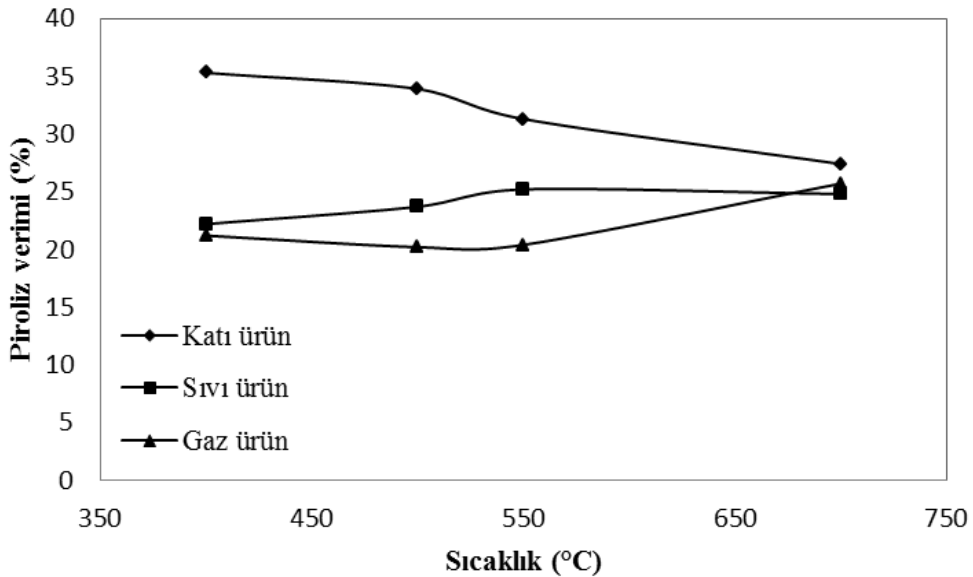
Şekil 1-3'de pamuk saplarının 5°C dk⁻¹ ısıtma hızında, üç farklı azot akış hızında (50, 100, 200 cm³ dk⁻¹) ve dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 500, 550, 700°C) elde edilen deney sonuçları verilmiştir.



Şekil1. Farklı sıcaklıklarda, 50 cm³ dk⁻¹ azot gazı akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda, $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ azot gazı akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları



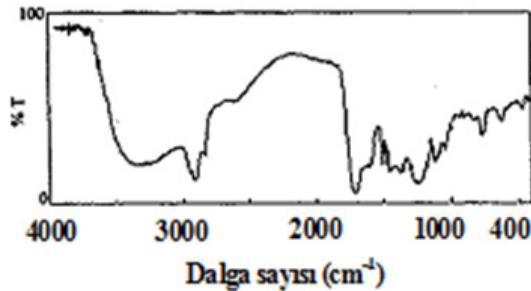
Şekil 3. Farklı sıcaklıklarda, $200 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ azot gazı akış hızında yapılan piroliz deney sonuçları

En yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ azot akış hızında % 26,0 ile ulaşılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi aynı akış hızında, 400°C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün verimi (% 23,0) ile karşılaştırıldığında, 550°C sıcaklıktaki verim diğerine göre % 13,0'lük bir artış göstermiştir. 700°C 'deki sıvı ürün verimlerinde gözlenen azalmanın nedeni ise, yüksek sıcaklıkta etkin olan gazlaşma tepkimeleridir. Beklendiği gibi katı ürün veriminde artan sıcaklık ve artan azot akış hızıyla birlikte bir azalma gözlenmiştir.

Yapılan bu yavaş piroliz (5°C dk^{-1}) ortalama 1,33 mm parçacık boyutundaki pamuk sapsarı için en uygun piroliz koşullarının 550°C sıcaklık, $100 \text{ cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ azot gaz akış hızı olduğu sonucuna varılmıştır.

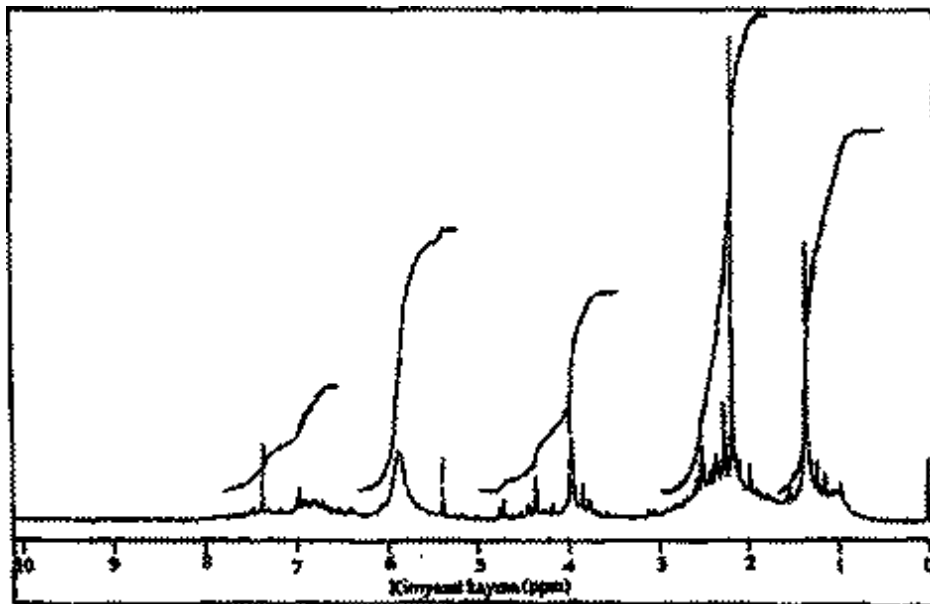
Bu koşullarda (550°C sıcaklık ve $100\text{ cm}^3\text{ dk}^{-1}$ azot gaz akış hızında) elde edilen sıvı ürünün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucunda % 15,5 alifatik, % 27,8 aromatik ve % 56,7 polar bileşikler içerdiği bulunmuştur.

Optimum piroliz koşullarında (550°C sıcaklık ve $100\text{ cm}^3\text{ dk}^{-1}$ azot gaz akış hızında) elde edilen sıvı ürünün fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla çekilen FTIR spektrumu Şekil 4'de, $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 5'de verilmiştir. Aynı sıvı ürünün sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 6'da ve pentan, toluen ve metanol fraksiyonlarının FTIR spektrumları ise Şekil 7'de verilmiştir.



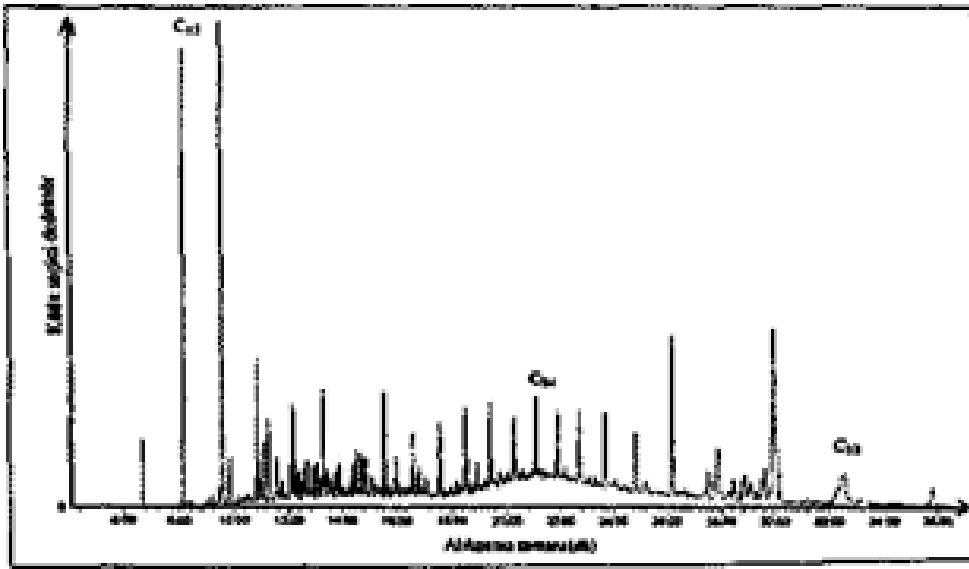
Şekil 4. Sıvı ürün FTIR spektrumu

En uygun piroliz koşullarında (550°C sıcaklık ve $100\text{ cm}^3\text{ dk}^{-1}$ azot gaz akış hızında) elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumunda (Şekil 4), -OH gerilim titreşim bandları 3356 cm^{-1} de merkezlenmiş, alifatik CH_3 ve CH_2 bandları $2852\text{-}2927\text{ cm}^{-1}$ arasında ve bu bandlarla ilgili bükülme titreşim bandları $1377\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ arasında, karbonil titreşim bandı 1714 cm^{-1} 'de, karbon-karbon çift bağ gerilim titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de, eter bandı ise 1240 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



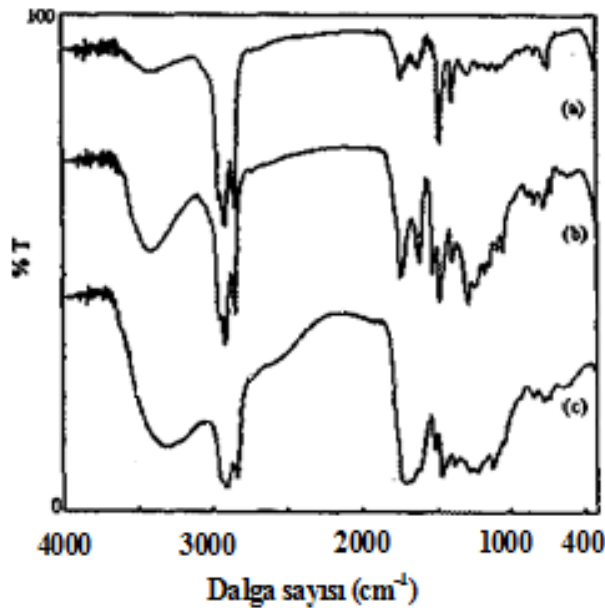
Şekil 5. Sıvı ürün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Optimum piroliz koşullarında (550°C sıcaklık ve $100\text{ cm}^3\text{ dk}^{-1}$ azot gaz akış hızında) elde edilen sıvı ürünün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (Şekil 5) ise, 2,0-3,3 ppm arasında en yüksek şiddette gözlenen pik aromatik halkaya α konumundaki CH_3 , CH_2 ve CH gruplarıyla ilgilidir. Bu pikten sonra gözlenen en yoğun pik 1,0-1,6 ppm arasında olup, aromatik halkaya yan zincir olarak bağlı alkil gruplarının varlığını kanıtlar.



Şekil 6. Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı

n-Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramından da görüleceği gibi (Şekil 6) hidrokarbonların dağılımının C_{12} - C_{32} arasında olduğu gözlenmiştir. Doymuş hidrokarbonların (n-alkanların) en yoğun olduğu bölge ise C_{12} - C_{24} arasındadır. Bu bölgede n-alkanların baskın olması, bu fraksiyonun elementel analiz ve FTIR sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Bununla beraber aynı bölgede doymamış bileşikler de gözlenmiş fakat n-alkanların daha yoğun olduğu görülmüştür.



Şekil 7. Fraksiyonların FTIR spektrumları; (a) n-Pentan, (b) Toluen, (c) Metanol

Sıvı ürünün fraksiyonlanmasıyla elde edilen n-pentan fraksiyonunun FTIR spektrumunda (Şekil 7-a), 2852-2960 cm^{-1} 'de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının gerilim titreşim bandları, bunlarla ilgili bükülme titreşim bandları ise 1377-1464 cm^{-1} 'de, zayıf alken çift bağ gerilim titreşim bandı 1603 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Toluen fraksiyonunun FTIR spektrumunda (Şekil 7-b), pentan fraksiyonundan farklı olarak 3421 cm^{-1} 'de -OH gerilim titreşim bandı, 3050 cm^{-1} 'de aromatik halkaya bağlı C-H bağ titreşim bandı, 1732 cm^{-1} 'de ester karbonil bandı,

1464-1599 cm^{-1} de ise aromatik halka gerilim titreşim bandları gözlenmiştir. Metanol fraksiyonunun FTIR spektrumunda (Şekil 7-c), 1462-1610 cm^{-1} arasında aromatik halkanın gerilim titreşim bandları, 700-900 cm^{-1} de ise aromatik halkada bir çok sübstitüentin bulunduğunu gösteren bandlar görülmüştür.

4. SONUÇLAR

Sonuç olarak, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından pamuk sapsarı, günümüz koşullarında atık olarak ya tarlalarda yakılmakta ya da sobalarda doğrudan yakıt olarak kullanılmaktadır. Bu tür kullanımların yerine büyük bir potansiyel olan pamuk sapsarının oldukça basit ve kolay bir yöntem olan pirolizle, yararlı sıvı ürünlere dönüştürülerek kullanılması günümüzde büyük önem taşımakta ve enerji sorunun çözümüne de dolaylı katkı yapacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- [1] Ö. Kuleli, Enerji teknolojileri, araştırma/geliştirme çalışmaları, *Türkiye 5. Enerji Kongresi Genel Raportör Raporları*, Ankara, s. 118, (1990).
- [2] D.T. Böyle, Biomass for energy. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 36, 495 (1986).
- [3] S.R. Bull, Biomass for energy, industry and environment. *6 th European Coal Conference*, Eds: G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta, ss. 1032-1038, Elsevier Applied Science, London and New York (1992).
- [4] White, L.P. ve Plaskett, L.G. *Biomass as Fuel*. Academic Press, London, (1981).
- [5] J.A. Kozinski, R. Saade, Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons: An experimental study. *Fuel*, 77, 225 (1998).
- [6] S. Türe, S. Özdoğan, Ö. Saygın, Biyokütle-den enerji üretimi. *Türkiye ö.Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri* (1), İzmir, ss. 486 (1994).
- [7] M.H. Eisa, S. Barghouti, F. Gillham, M.T Alsaffaty, *World Bank Technical Paper* 201, s. 112 (1994).
- [8] A.E. Pütün, N. Özbay, Ö.M Koçkar, E. Pütün, Fixed bed pyrolysis of cotton seed cake: Product yields and compositions. *Energy Sources*, 19, 905-915 (1997).
- [9] K.D. Bartle, W.R. Ladner, T.G. Martin, C.E. Snape, D.F Williams, Structural analysis of supercritical-gas extracts of coals. *Fuel*, 58, 413 (1979).
- [10] R.M Silverstein, G.C Bassler, T.C Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons Inc., New York, s. 340 (1974).

