

## PAMUK ÇİĞİDİ PRES KÜSPESİNDEN PİROLİZ YÖNTEMİYLE SIVI YAKIT ELDESİ

Nurgül ÖZBAY<sup>1</sup>, Ayşe E. PÜTÜN<sup>2</sup>

**ÖZET:** Bu çalışmada, pamuk çığıdı pres küspesinin sabit yataklı borusal reaktörde değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde; piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akış hızının, piroliz ürünlerinin verimlerine etkisi araştırılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine 7°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve 200cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında yaklaşık %28,7 ile ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürünün elementel analizi yapılmış ısı değeri saptanmış, FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmıştır. Ayrıca sıvı ürün sütun kromatografisinde alifatikler aromatikler ve polarlar olarak fraksiyonlandırılmış ve bu fraksiyonların FTIR spektrumları alınarak elementel analizleri yapılmıştır. n-Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı ulınarak hidrokarbon dağılımı saptanmış, ayrıca piroliz sıvı ürününün benzetimli distilasyonu yapılmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Biyokütle, piroliz, pamuk çığıdı küspesi

## PRODUCTION OF LIQUID FUELS FROM COTTON SEED CAKE BY PYROLYSIS

**ABSTRACT:** Cotton seed cake was pyrolysed in a fixed bed tubular reactor under various conditions. The effect of pyrolysis temperature and sweeping gas[N<sub>2</sub>] flow rate have been investigated. The maximum oil yield of 28,7 wt% was obtained, at the pyrolysis temperature of 550°C with a heating rate of 7°C/min a [N<sub>2</sub>] flow rate of 200cm<sup>3</sup>/min.

Liquid pyrolysis product was characterized by using elemental analysis, FTIR and <sup>1</sup>H-NMR and calorific value was determined. The pyrolysis oil was then fractionated into aliphatic, aromatic and polar fractions. The hydrocarbon distribution of the aliphatic fraction was determined by gas chromatography and the pyrolysis oil was compared by conventional fuels by simulated distillation.

**KEYWORDS:** Biomass, pyrolysis, cotton seed cake

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Bozüyük Meslek Yüksekokulu, Bozüyük / BİLECİK

<sup>2</sup>Anadolu Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., Kimya Müh. Bölümü 26470 ESKİŞEHİR

## *1. GİRİŞ*

Modern toplumların, özellikle ısınma, ulaşım ve endüstriyel üretim gibi yaşamsal sektörlerinin en önemli girdisi olan enerji, 70'li yıllarda yaşanan petrol krizi sonucu artan maliyet nedeniyle, özellikle enerjilerini ithalat yolu ile karşılayan ülkeler için bir sorun olmuştur [1].

Halen tükettiği enerjinin yarısından fazlasını ithal etmekte olan ülkemiz de dünya enerji sektöründeki bu gelişmeden etkilenmekte ve gelecekte çevre için duyarlı olan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını araştırmayı ve bunlardan yararlanmayı amaçlamaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle, hidrolik, güneş, jeotermal, nükleer kullanılmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisindeki tarımsal atıkların özellikle bitkisel üretimden elde edilen yan ürünlerin enerji kaynağı olarak kullanılması ülkemiz açısından son derece önemlidir. 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 [2-4].

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin en ekonomik ve en verimli olan piroliz, biyokütleden sıvı hidrokarbon üretimi için de en uygun olanıdır. Piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürün, yüksek ısıl değere sahip, ölçülebilir, taşınabilir ve depolanabilir özellikleri ile, petrol türevi sıvı yakıtlar ve petrokimya endüstri girdisi olarak bir seçenek oluşturmaktadır [5].

Ülkemizin en önemli endüstri bitkisi olan pamuğun üretiminin GAP'ın devreye girmesiyle 1,5 milyon tonu aşması beklenmektedir. Tekstil bitkisi olması yanı sıra bir yağ bitkisi olan pamuğun, özütleme ve presleme ile yağı alınan çiğiti ve 5 milyon ton civarında olması beklenen sapları gelecekte önemli bir biyokütle kaynağı olarak görülmektedir [6].

Biyokütlenin pirolizi için genellikle ayçiçeği, fındık, pamuk gibi endüstri bitkilerden elde edilen atıklar ve kıraç arazilerde yetişen bitkilerin uygun olduğu düşünülmektedir [7-9].

Bu araştırmada biyokütle enerji kaynağı olarak pamuk çiğidi pres küspesi seçilmiştir ve sabit yataklı borusal reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir.

## *II. DENEYSEL*

Çalışmada kullanılan pamuk çiğidi (tohumu) küspesi Adana'da bulunan bir yağ fabrikasından temin edilmiş ve iki aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada örneğin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz miktar tayinleri yapılmıştır. Ayrıca örneğin elementel analizleri yapılarak özellikleri ve ısı değeri belirlenmiştir.

İkinci aşamada ise, örneğe sabit yataklı borusal reaktörde sürükleyici gaz ortamında piroliz işlemi uygulanmış ve sıvı ürün verimleri dikkate alınarak en uygun piroliz koşulları belirlenmiştir.

Piroliz işlemlerinde 3,64cm iç çapında, 4,73cm dış çapında 72,5cm boyunda paslanmaz çelikten yapılmış bir borusal reaktör ve ısıtıcı olarak da, izole edilmiş fırın kullanılmıştır. Fırın iç çapı 9,53cm yüksekliği 61,4cm olup çevresi 11,5cm kalınlığında asbest ile yalıtılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığını denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst, orta ve alt kısımlarına ısı çiftleri yerleştirilmiştir. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deney sistemindeki bağlantılar, konik sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır.

Piroliz işleminde örnekten 10gr tartılmış ve reaktör içine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantıları yapılmıştır. Deneylerde, örnek ısıtılmadan önce sürükleyici gaz akış hızı rotametre ile ayarlanmıştır. Denetleme panelinden istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmış, bunun sonucunda da deney süresince piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra, reaksiyonun tamamlanması için yarım saat daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir. Piroliz işlemi

sonucunda, sıvı toplama kaplarında birikmiş olan sıvı ürün (katran)-su karışımından, su ayrılmış ve miktarı belirlenmiştir. Katran diklormetan ile yıkanarak alınmış, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırarak sıvı ürün verimi belirlenmiştir. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak , gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Pamuk çiğidi pres küspesinin pirolizinde, deneyler 7°C/dk ısıtma hızında, 400, 450, 500, 550, 700 °C olmak üzere beş farklı sıcaklıkta ve 50, 100, 200, 400cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının ve azot akış hızlarının sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar kuru külsüz temelde ve en az üç deneyin ortalaması olarak verilmiştir.

Deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünün <sup>1</sup>H-NMR ve FTIR spektrumları alınmış, elementel analizi yapılmış, kalorifik değeri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürün, sütun kromatografisi ile alifatikler, aromatikler, ester ve polarlar olmak üzere fraksiyonlandırılmıştır. Bu amaçla, sütun sırasıyla n-pentan, toluen, dietil eter ve metanol ile yıkanmıştır [10]. Elde edilen bu fraksiyonların FTIR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiş ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmıştır.

Piroliz sıvı ürünü ASTM-D 285-62 ye göre <140, 140-240, 240-350 ve >350 °C sıcaklık aralıklarında fraksiyonları distillenerek alınmış ve günümüzde yaygın olarak kullanılan sıvı yakıtlardan kerosen ve dizel yakıt ile benzeşimi, gaz kromatografisinde distillenme yüzdeleri açısından ASTM-D 2887-84 e göre araştırılmıştır.

### III. SONUÇLAR

Pamuk çiğidi pres küspesinin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve ham selüloz miktar tayinleri Çizelge 1'de, elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Pamuk çiğidi pres küspesi analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	6,1
Kül	4,9
Uçucu madde	78,7
Sabit karbon	10,3
Ham selüloz	27,24

Çizelge 2. Pamuk çiğidi pres küspesinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Özellik	Değer
Bileşen(%)	
C	52,0
H	5,90
N	1,3
O	40,8
H/C	1,36
Isıl değer(Kcal/kg)	4300

7°C/dk ısıtma hızında 50, 100, 200, 400 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış(N<sub>2</sub>) hızlarında ve 400,450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yapılan deney sonuçları Çizelge 3,4,5, 6 da verilmiştir.

Çizelge 3. Pamuk çiğidi pres küspesinin farklı piroliz sıcaklığındaki deney sonuçları  
Isıtma hızı=7°C/dk Azot akış hızı=50cm<sup>3</sup>/dk

Piroliz sıcaklığı(°C)	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Oluşan su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
400	57,16	42,84	21,71	20,78	14,67
450	61,34	38,66	22,34	25,86	13,14
500	67,79	32,21	24,73	24,08	18,98
550	70,27	29,73	25,98	24,41	19,88
700	71,32	28,68	22,34	27,04	21,94

Çizelge 4. Pamuk çiğidi pres küspesinin farklı piroliz sıcaklığındaki deney sonuçları  
Isıtma hızı=7°C/dk Azot akış hızı=100cm<sup>3</sup>/dk

Piroliz sıcaklığı(°C)	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Oluşan su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
400	58,47	41,53	22,16	21,65	14,66
450	61,98	38,02	22,51	18,16	21,34
500	68,63	31,37	25,51	20,66	22,46
550	69,28	30,72	26,27	25,90	17,11
700	71,55	28,45	23,07	22,49	25,99

Çizelge 5. Pamuk çiğidi pres küspesinin farklı piroliz sıcaklığındaki deney sonuçları  
Isıtma hızı=7<sup>0</sup>C/dk Azot akış hızı=200cm<sup>3</sup>/dk

Piroliz sıcaklığı( <sup>0</sup> C)	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Oluşan su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
400	59,28	40,72	22,42	21,94	14,92
450	64,36	35,64	24,18	20,77	19,41
500	66,67	33,33	25,55	16,71	24,41
550	69,40	30,60	28,68	13,64	27,08
700	72,34	27,66	22,95	22,52	21,94

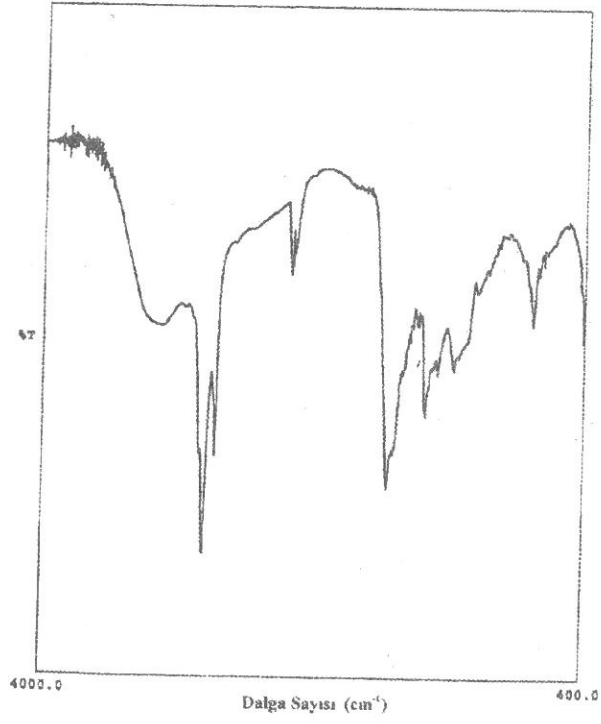
Çizelge 6. Pamuk çiğidi pres küspesinin farklı piroliz sıcaklığındaki deney sonuçları  
Isıtma hızı=7<sup>0</sup>C/dk Azot akış hızı=400cm<sup>3</sup>/dk

Piroliz sıcaklığı( <sup>0</sup> C)	Piroliz dönüşümü(%)	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Oluşan su verimi(%)	Gaz ürün verimi(%)
400	59,37	40,63	20,76	20,49	18,12
450	63,90	36,10	22,30	20,20	24,06
500	66,56	33,44	20,99	17,08	25,83
550	69,41	30,59	25,35	19,92	24,14
700	72,33	27,67	22,54	20,78	20,78

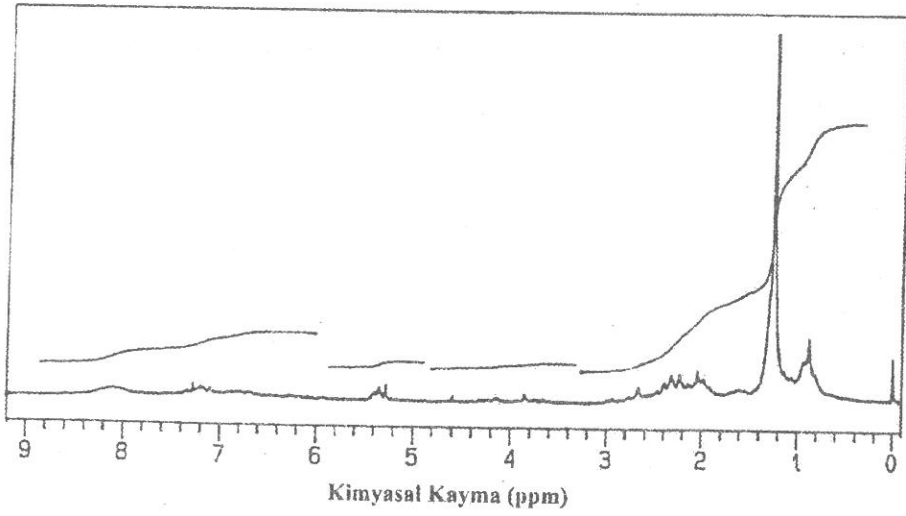
Deneyle sonuçunda elde edilen piroliz sıvı ürününün elementel analiz ve molar gösterimi sonuçları Çizelge 7' de , FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları şekil 1ve 2' de, ayrıca <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türleri Çizelge 8' de verilmektedir. Sıvı ürünün sütun kromatografisi elementel analiz sonuçları Çizelge 9' da, alifatik fraksiyonun gaz kromatogramı ise Şekil 3' de fraksiyonların FTIR spektrumları Şekil 4' de verilmektedir

Çizelge 7. piroliz sıvı ürününün elementel analiz ve ısı değer sonuçları

ÖZELLİK	DEĞER
BİLEŞEN(%)	
C	65,00
H	8,40
N	5,80
O	20,80
H/C	1,54
ISIL DEĞER(KCAL/KG)	7607
MOLAR GÖSTERİM	CH <sub>1,543</sub> N <sub>0,0076</sub> O <sub>0,241</sub>



Şekil 1. Sıvı ürünün FTIR spektrumu.



Şekil 2. Sıvı ürünün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

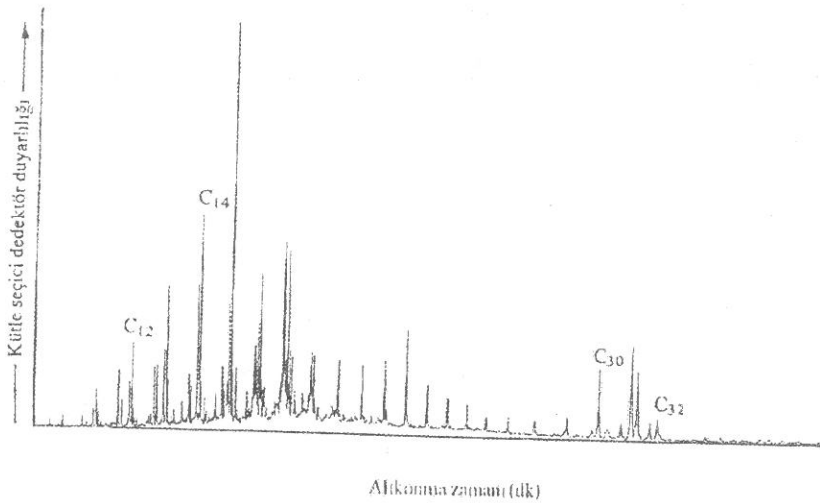
Çizelge 8. Pamuk çığıdı pres küspesinden elde edilen sıvı ürünlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Sıvı ürün
Aromatik- alken gruplar	6,5-9,0	7,35
Oksijene bağlı alifatikler	3,3-4,5	1,10
Aromatik- alken grupları bağlı alifatikler	1,8-3,3	2,24
Diğer alifatikler	0,4-1,8	64,56

Çizelge 9. pamuk çığıdı pres küspesinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi elemental analiz sonuçları

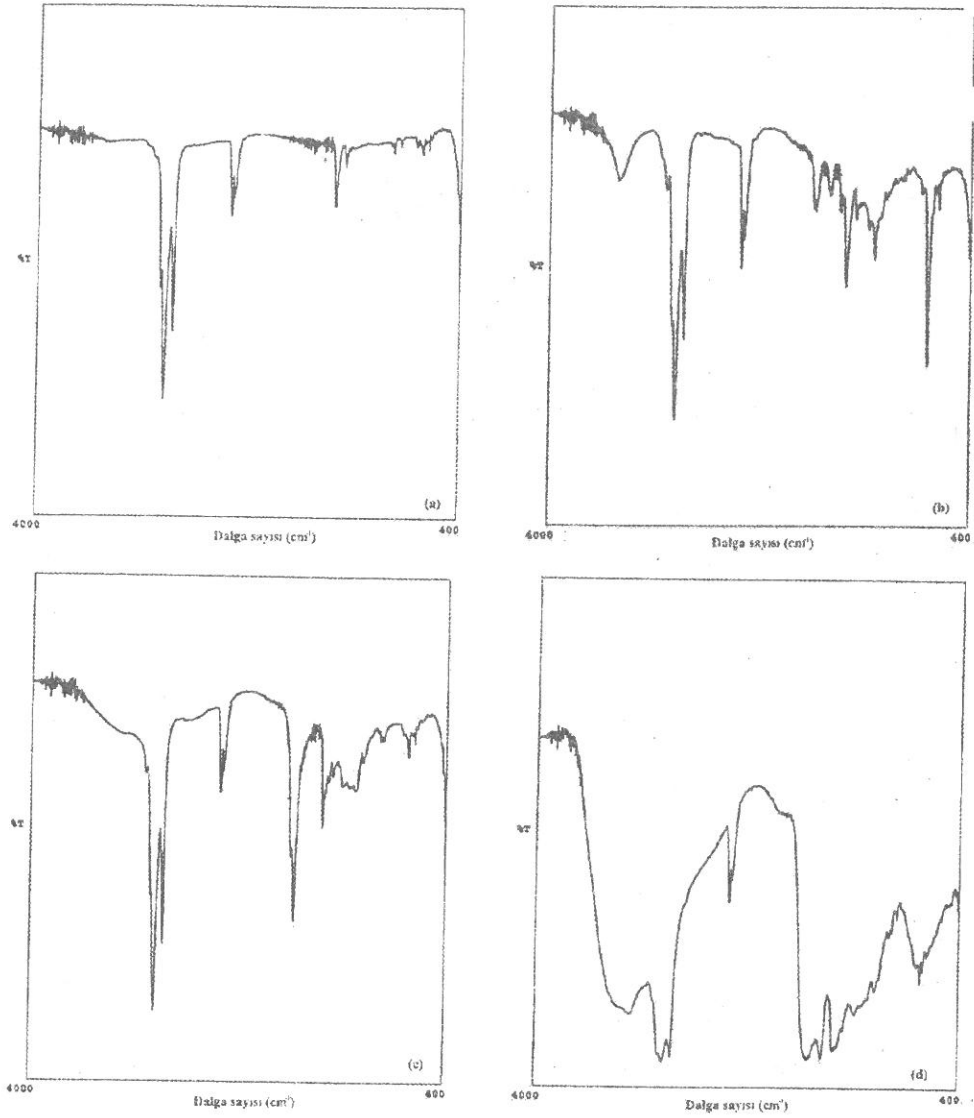
Özellik	Pentan Fraksiyonu	Toluen Fraksiyonu	Eter Fraksiyonu	Metanol Fraksiyonu
BİLEŞEN (%)				
C	77,80	79,70	74,80	65,70
H	12,80	10,20	11,10	9,20
N	-	1,40	1,60	6,30
O	9,40	8,70	12,50	18,80
H/C	1,98	1,53	1,78	1,68
Molar Gösterim	CH <sub>1,975</sub> O <sub>0,107</sub>	CH <sub>1,532</sub> N <sub>0,015</sub> O <sub>0,107</sub>	CH <sub>1,778</sub> N <sub>0,018</sub> O <sub>0,125</sub>	CH <sub>1,680</sub> N <sub>0,074</sub> O <sub>0,170</sub>

Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı şekil 3'de, fraksiyonların FTIR spektrumları Şekil 4' de verilmektedir.



Şekil 3. Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramı.





Şekil 4. Fraksiyonların Pentan(a), Toluene(b), Eter(c), Metanol( d),FTIR Spektrumları.

Borusal reaktörde yapılan piroliz deneylerinde, piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akış hızının, piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Tüm sürükleyici gaz akış hızlarında artan piroliz sıcaklığı ile piroliz dönüşümünde bir miktar artış görülmüş ve en yüksek piroliz dönüşümüne 700°C piroliz sıcaklığında ve 200-400cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında %72,34 ile ulaşılmıştır. Artan piroliz sıcaklığı ile piroliz dönüşümünde artış

görülmesine karşın daha düşük sıvı ürün verimi elde edilmiş, en yüksek sıvı ürün verimine 550°C piroliz sıcaklığında 200cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında %28.68 ulaşılmıştır

Stürükleyici gaz akış hızının artmasının piroliz dönüşümüne kayda değer bir etkisinin olmadığı, buna karşın 200cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızının sıvı ürün veriminde bir artışa neden olduğu saptanmıştır. Bu durumda 550°C piroliz sıcaklığının ve 200cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızının en uygun piroliz koşulları olduğu belirlenmiştir.

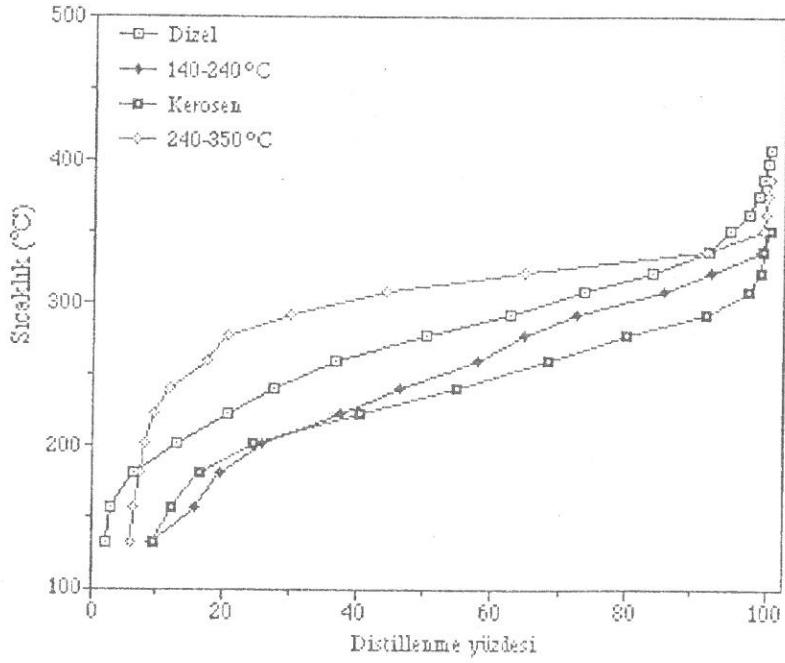
Piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumunda 3200 cm<sup>-1</sup> de OH<sup>-1</sup> gerilim titreşim bandı, 2852-2900 cm<sup>-1</sup> de alifatik CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> grublarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşimleri bu titreşimlerle ilgili bükülme bantları ise 1377 cm<sup>-1</sup> arasında gözlenmiştir. Keton karbonilinin titreşim bandı ise 1700 cm<sup>-1</sup> arasında eter gerilim titreşim bandı ise 1270 cm<sup>-1</sup> dolaylarında gözlenmiştir. 722 cm<sup>-1</sup> de gözlenen bant ise rocking bantı olup sıvı üründe yediden fazla düz zincir hidrokarbon bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç n- pentan fraksiyonu gaz kromatogramı ile uyum halindedir.

Piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise 0,4-1,8 ppm arasında gözlenen pik en yüksek değerdedir. Bu pikin yüksek değerde olması aromatik halkaya bağlı  $\gamma$  konumundaki alkil gruplarını göstermektedir.

Piroliz sıvı ürününün <140, 140-240, 240-350, >350 °C de benzetimli distilasyonundan elde edilen ürün verimleri sırasıyla %8, %36,%30 ve%26 ve olarak elde edilmiştir.Şekil 5 de piroliz sıvı üründen distillenen 140-240 °C ve 240-350 °C sıcaklık aralığındaki fraksiyonların benzetimli distilasyon eğrileri sırasıyla kerosen ve dizel yakıtın benzetimli distilasyon eğrileri arasında tam bir uyum vardır.

n-Pentan fraksiyonunun FTIR spektrumunda en önemli bant rocking bantıdır. Çünkü bu bant ancak yapıda yediden fazla düz zincir hidrokarbon bulunduğunda gözlenebilmektedir. n-Pentan fraksiyonunun gaz kromatogramında ise hidrokarbon dağılımının C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub> arasında olduğu saptanmıştır. Dağılımın en yüksek olduğu bölgeler ise C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> arasında olduğu gözlenilmiştir.

Sonuç olarak piroliz ürünlerinin gerek verimi gerekse kromatografik ve spektroskopik analizleri pamuk tohumu küspesi katranının alternatif yakıt kaynağı olarak değerlendirilebileceği kanısına varılmıştır.



Şekil 5. Sıvı ürünün benzetimli distilasyon eğrisi

## KAYNAKLAR

- [1] G.Atagündüz, "Yenilenebilir enerji kaynaklarını verimli kullanılması için yerel ve merkezi politikalar" Türkiye 6. Enerji Kongresi, 17-22 Ekim,1994, Teknik Oturum Tebliğleri, (4), İzmir, ss.152-166.
- [2] Jenkins, B.M.Sumner, H.R, "Harvesting and Handling Agricultural Residues for Energy" *Transactions of the ASAE*, vol.29, No.3, pp.824-836, 1986
- [3] Ebellig, JM., Jenkins,B.M, "Physical Chemical Properties of Biomass Fuel" *Transactions of the ASAE paper no= 83-3546 St. Joseph M49085*
- [4] E. Taşdemiroğlu "Biomass Energy Potential in Turkey", Proc.of The Int. Cong. On Renew. Energy Sour., 1986, Spain,pp.148-165.
- [5] E.J.Soltes, "Pyrolysis Oils from Biomass Producing, Analysing and Upgrading" E.J.Soltes, T.A: Milne(ED), In ACS Symposium Series 376,1988, Washinhgton,D.C.,p.356
- [6] Eisa,M.h., Barghouti.S., Gilham., and Alsaffy.M.T., 1994, World Bank Technical Paper 231, p1121994
- [7] A.E Pütün., N Özbay., Ö.M. Koçkar, E. Pütün., "Fixed-Bed Pyrolysis of CottonSeed Cake : Product Yields and Composition" *Energy Source*, vol.19, no:9, pp.905-917,1997
- [8] A.E Pütün., Ö.M. Koçkar., S Yorgun., H.F.Gerçel , J.Andresen., C.E Snape, E.Pütün "Fixed-Bed Pyrolysis and Hydrolysis of sunflower bagasse, : Product Yields and Composition" *Fuel Process. Technol.*,vol.46, pp.49-62,1996
- [9] A.E Pütün., A.Özcan., E.Pütün., " Pyrolysis of Hazelnut Shells in a Fixed -Bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis Of Bio Oil" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , vol.52, pp.33-49,1999
- [10] K.D. Bartle, W.R. Ladner, T.G. Martin, C.E Snape, D.F.Williams, "Structural Analysis of Supercritical-Gas Extracts of Coals" *Fuel.*, vol. 58, pp 413-422,1979