

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DOĞU KARADENİZ BÖLGESİNDEKİ BAZI ATIK BİYOKÜTLE  
KARIŞIMLARININ KATALİZÖRSÜZ VE KATALİZÖRLÜ PİROLİZİ VE SIVI  
ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Turgay KAR**

**TEMMUZ 2018**

**TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /**

**Tezin Savunma Tarihi : / /**

**Tez Danışmanı :**

**Trabzon**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun / / gün ve sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
**DOKTORA TEZİ**  
olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**Başkan :** .....

**Üye :** .....

**Üye :** .....

**Üye :** .....

**Üye :** .....

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Gittikçe artan enerji ihtiyacını, çevresel değerlere zarar vermeden temin edebilmek, toplumların çözmesi gereken en önemli problemlerinden biri haline gelmiştir. Bilindiği üzere enerji gereksiniminin karşılanmasında en çok tercih edilen kaynaklar fosil kökenli enerji kaynaklarıdır. Fosil kökenli kaynakların çevre açısından oldukça fazla olumsuz etkileri bulunmaktadır ve bu kaynaklar sınırsız değildir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları, fosil kökenli enerji kaynaklarına alternatif enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları içinde önemli bir yer teşkil eden biyokütle, hem kendini yenileyebilme potansiyeli hem de çevre dostu bir enerji kaynağı olma açısından git gide daha fazla üzerinde durulması gereken enerji kaynakları arasında yerini almıştır. Biyokütlenin pirolizi ile sıvı yakıt elde edilmesini konu alan bu çalışma ile yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının araştırılması ve geliştirilmesine katkıda bulunmak esas alınmıştır.

Danışmanlığında çalıştığım, ilgisi, hoşgörüsü ve önerileriyle çalışmamda büyük katkıları olan değerli Hocam Doç. Dr. Sedat Keleş'e, çalıştığım alandaki bilgi ve tecrübesinden yararlandığım değerli Hocam Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ'a, görüş ve önerileriyle çalışmalarına katkı sağlayan değerli Hocam Doç. Dr. Mete AVCI'ya, jüri üyesi olarak doktora tezimde yer alan değerli Hocalarım Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK ve Doç. Dr. Salih ALKAN'a, çalışmalarım sırasında desteklerini gördüğüm akademisyen arkadaşlarım: Fatih ÇELİK, Abdurrahman ATALAY, Onur Tolga OKAN, Arif MERMER, Hüseyin BAŞ ve Nevin ULAŞ'a, teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Maddi ve manevi desteklerini tüm hayatım boyunca gördüğüm Sevgili Annem'e, kardeşlerime ve özellikle 2013 yılında vefatıyla aramızdan ayrılan ilk öğretmenim, elimden tutup yazmayı öğreten, okumayı, öğrenmeyi sevdiren, tüm hayatını bizlere adayan ve bugüne ulaşmamda çok büyük katkıları olan Sevgili Babam Yusuf KAR'a minnettarım.

Turgay KAR  
Trabzon 2018

## **TEZ ETİK BEYANNAMESİ**

Doktora Tezi olarak sunduğum ‘‘Doğu Karadeniz Bölgesindeki Bazı Atık Biyokütle Karışımlarının Katalizörsüz ve Katalizörlü Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Sedat KELEŞ’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 23/07/2018

Turgay KAR

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖNSÖZ .....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET .....	VIII
SUMMARY .....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XVII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Enerji .....	3
1.3. Fosil Kökenli Enerji Kaynakları ve Mevcut Durumları.....	4
1.3.1. Petrol .....	4
1.3.2. Kömür.....	5
1.3.3. Doğalgaz.....	5
1.3.4. Fosil Yakıtların Türkiye'deki Mevcut Durumu .....	6
1.3.5. Fosil Yakıt Kullanımının Etkileri ve Alınan Önlemler .....	7
1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları .....	9
1.4.1. Güneş Enerjisi .....	9
1.4.2. Rüzgar Enerjisi .....	11
1.4.3. Jeotermal Enerji.....	13
1.4.4. Dalga Enerjisi .....	15
1.4.5. Hidroelektrik Enerji.....	16
1.4.6. Hidrojen Enerjisi .....	19
1.4.7. Biyokütle Enerjisi.....	19
1.4.7.1. Biyokütlenin Yapısı.....	20
1.4.7.2. Biyokütle Kaynakları.....	23
1.4.7.3. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Teknikleri.....	24
1.4.7.3.1. Direkt Yakma .....	24

1.4.7.3.2.	Gazlaştırma.....	25
1.4.7.3.2.1.	Gaz-Katı Reaksiyonları .....	27
1.4.7.3.2.2.	Gaz-faz Reaksiyonları .....	28
1.4.7.3.2.3.	Fischer-Tropsch Reaksiyonu .....	28
1.4.7.3.2.4.	Sentez Gaz ve Temizlenmesi.....	29
1.4.7.3.3.	Piroliz .....	35
1.4.7.3.3.1.	Geleneksel Piroliz.....	37
1.4.7.3.3.2.	Yavaş Piroliz.....	37
1.4.7.3.3.3.	Hızlı ve Flaş Piroliz .....	38
1.4.7.3.3.4.	Pirolizi Etkileyen Değişkenler.....	39
1.4.7.3.3.4.1.	Sıcaklık .....	39
1.4.7.3.3.4.2.	Isıtma Hızı .....	39
1.4.7.3.3.4.3.	Parçacık Boyutu.....	40
1.4.7.3.3.4.4.	Sürükleyici Gaz Akış Hızı ve Alıkonma Süresi .....	40
1.4.7.3.3.5.	Pirolitik Sıvı Ürün (Piroliz sıvısı).....	41
1.4.7.3.3.6.	Katalitik Piroliz.....	45
1.4.7.3.3.6.1.	Hidrodoksijenasyon (Hidrojenle zenginleştirme).....	46
1.4.7.3.3.6.2.	Katalitik Kraming .....	46
1.4.7.3.3.6.3.	Bazı Önemli Katalizörler ve Uygulamaları .....	48
1.5.	Literatür Araştırması.....	53
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	61
2.1.	Kullanılan Hammaddeler ve Üretimleri Hakkındaki Araştırmalar .....	61
2.2.	Kullanılan Biyokütle Örneklerinin Hazırlanması.....	62
2.3.	Biyokütle Örneklerine Uygulanan Kısa Analizler.....	63
2.3.1.	Nem Tayini .....	63
2.3.2.	Uçucu Madde Tayini .....	64
2.3.3.	Kül Miktarı Tayini.....	64
2.3.4.	Sabit Karbon Miktarı Tayini .....	65
2.4.	Biyokütle Örneklerine Uygulanan Bileşen Analizleri.....	65
2.4.1.	Organik Ekstraktif Miktarının Tayini .....	65
2.4.2.	Holoselüloz Miktarı Tayini (Klorit Yöntemi) .....	66
2.4.3.	Selüloz Miktarı Tayini.....	67
2.4.4.	Hemiselüloz Miktarı Tayini.....	67

2.4.5.	Lignin Tayini .....	68
2.5.	Biyokütle Örneklerinin Elementel Analizi .....	68
2.6.	Biyokütle Örneklerinin Isıl Değerinin Belirlenmesi .....	69
2.7.	Biyokütle Karışımının Pirolyzi .....	69
2.8.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	73
2.8.1.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analizi .....	73
2.8.2.	Pirolyz Sıvı Ürünlerine Uygulanan Kolon Kromatografisi İşlemi .....	73
2.8.3.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin İnfrared (FT-IR) Spektrumları .....	75
2.8.4.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	75
2.8.5.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin GC Analizleri .....	76
3.	BULGULAR .....	77
3.1.	Kullanılan Biyokütle Örneklerinin Özellikleri .....	77
3.2.	Katalizörsüz Pirolyzden Elde Edilen Deneysel Sonuçlar .....	79
3.2.1.	Pirolyz Ürün Verimlerine Sıcaklığın Etkisi .....	83
3.2.2.	Pirolyz Ürün Verimlerine Isıtma Hızının Etkisi .....	87
3.2.3.	Pirolyz Ürün Verimlerine Parçacık Boyutunun Etkisi .....	90
3.3.	Katalitik Pirolyzden Elde Edilen Deneysel Sonuçlar .....	93
3.3.1.	Katalitik Pirolyz Ürün Verimlerine Sıcaklığın Etkisi .....	98
3.3.2.	Katalitik Pirolyz Ürün Verimlerine Isıtma Hızının Etkisi .....	102
3.3.3.	Katalitik Pirolyz Ürün Verimlerine Parçacık Boyutunun Etkisi .....	105
3.4.	Katalitik ve Katalitik Olmayan Pirolyz Ürün Verimlerinin Karşılaştırılması .....	109
3.5.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	113
3.5.1.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Fraksiyonlanmadan Önceki Elementel Analizi .....	113
3.5.2.	Pirolyz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisi İle Fraksiyonlarına Ayrılması .....	114
3.5.2.1.	n-Hegzan-Pentan Alt Fraksiyonlarının Analizi .....	115
3.5.2.2.	Toluen Alt Fraksiyonlarının Analizi .....	122
3.5.2.3.	Etil Asetat Alt Fraksiyonlarının Analizi .....	128
3.5.2.4.	Metanol Alt Fraksiyonlarının Analizi .....	135
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	142
5.	ÖNERİLER .....	153
6.	KAYNAKLAR .....	155

ÖZGEÇMİŞ



Doktora tezi

ÖZET

DOĞU KARADENİZ BÖLGESİNDEKİ BAZI ATIK BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ  
KATALİZÖRSÜZ VE KATALİZÖRLÜ PİROLİZİ VE SIVI ÜRÜNLERİN  
KARAKTERİZASYONU

Turgay KAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç.Dr. Sedat KELEŞ  
2018, 166 Sayfa

Biyokütlenin hızlı pirolizi ile elde edilen ürünler, enerji kaynağı olarak kullanılabilirdiği gibi kimyasal hammadde olarak da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada biyokütle örneği olarak seçilen fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı örnekleri, Doğu Karadeniz Bölgesindeki Trabzon ve Rize illerinden temin edilmiştir. Belirli oranlarda karışımı sağlanan bu biyokütle örneklerinin hızlı pirolizi sabit yataklı bir piroliz reaktöründe yapılmıştır. Ayrıca piroliz sıvı ürünlerinin verimini arttırmak için katalizör olarak ağırlıkça %2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizörü kullanılmıştır. Hem katalizörlü hem de katalizörsüz şartlarda piroliz ürün verimleri üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve parçacık boyutunun etkileri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Katalizör ilavesiyle sıvı ürün veriminde artış gözlenirken katı ürün veriminde düşüş görülmüştür. Sıcaklık ve ısıtma hızı değişkenlerinin sıvı ürün veriminde oldukça etkili olduğu tespit edilmiştir. Hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde en yüksek sıvı ürün verimi 450°C ve 450°C/dk. ısıtma hızında ve 1-0,500 mm parçacık boyutunda elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi katalizörlü pirolizden elde edilmiş ve bu değer ağırlıkça %60,58'dir. Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlere ve bunların alt fraksiyonlarına uygulanan karakterize işlemlerinden sonra bu ürünlerin sıvı yakıt olarak kullanılabilirdiği belirlenmiştir. Özellikle katalizör kullanılarak elde edilen piroliz sıvısının petrol türevi yakıtların %75'ine yaklaşan bir termal değere sahip olduğu gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, Hızlı Piroliz, Katalitik Piroliz, Piroliz Sıvısı

PhD Thesis

SUMMARY

NON CATALYTIC AND CATALYTIC PYROLYSIS OF SOME BIOMASS MIXTURE  
IN THE EASTERN BLACK SEA REGION AND CHARACTERIZATION OF LIQUID  
PRODUCTS

Turgay KAR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Sedat KELEŞ  
2018, 166 Pages

Products obtained by fast pyrolysis of biomass can be used as energy source or chemical raw material.

In this study, examples of hazelnut shells, tea bush and hazelnut knot selected as examples of biomass were obtained from the cities of Trabzon and Rize in the Eastern Black Sea Region. Fast pyrolysis of these biomass samples, which were mixed at specific rates, was carried out in a fixed bed pyrolysis reactor. In addition, 2 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst was used as catalyst to upgrade the yield of pyrolysis liquid products. The effects of temperature, heating rate and particle size on the pyrolysis product yields under both catalyzed and non-catalyzed conditions were investigated and compared. An increase in the yield of the liquid product was observed when the catalyst was added and a decrease in the solid product yield was observed. It has been found that the temperature and heating rate parameters are very effective in liquid product yield. In both catalyzed and non-catalysed experiments, the highest liquid yield was obtained at a heating rate of 450 °C and 450 °C/min and a particle size of 1-0,500 mm. The highest liquid product was obtained with catalytic pyrolysis and this value was 60,58% by weight. After characterization of the liquid products obtained from the pyrolysis experiments and their lower fractions, it was determined that these products could be used as liquid fuel. It has been observed that the pyrolysis liquid obtained by using the catalyst in particular has a thermal value approaching 75% of the petroleum derived fuels.

**Key Words:** Biomass, Fast Pyrolysis, Catalytic Pyrolysis, Pyrolysis Liquid

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Selülozun stereo kimyasal formülü .....	21
Şekil 2. Biyokütlenin temel bileşenleri.....	22
Şekil 3. Katalitik iyileştirme (yükseltme) reaksiyonları .....	45
Şekil 4. Öğütme ve eleme işlemleri ile dört farklı parçacık boyutuna ayrılmış hammaddeler .....	63
Şekil 5. Hızlı piroliz düzeneği .....	70
Şekil 6. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz işlemlerinden elde edilen sıvılara uygulanan kolon kromatografisi işleminin görünümü.....	74
Şekil 7. Kolon kromatografisi ile dört ayrı fraksiyonda toplanmış pirolitik ürünlerin çözücülerini ile birlikte görünümü.....	75
Şekil 8. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 150 °C/dk. ısıtma hızında, piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	84
Şekil 9. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 300 °C/dk. ısıtma hızında, piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	84
Şekil 10. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 450°C/dk. ısıtma hızında, piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	85
Şekil 11. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 600°C/dk. ısıtma hızında, piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	85
Şekil 12. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde farklı sıcaklıklardaki piroliz dönüşümü üzerine ısıtma hızının etkisi	87
Şekil 13. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde farklı sıcaklıklardaki sıvı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi ..	88
Şekil 14. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinden farklı sıcaklıklardaki katı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi	88
Şekil 15. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinden farklı sıcaklıklardaki gaz ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi.	89
Şekil 16. 350 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi .....	91
Şekil 17. 450 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi .....	91

Şekil 18. 550 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi .....	92
Şekil 19. 650 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi .....	92
Şekil 20. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 150 °C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	98
Şekil 21. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 300 °C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	99
Şekil 22. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450 °C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	99
Şekil 23. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 600 °C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi .....	100
Şekil 24. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki piroliz dönüşümü üzerine ısıtma hızının etkisi .....	102
Şekil 25. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki sıvı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi.....	103
Şekil 26. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki katı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi .....	103
Şekil 27. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki gaz ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi.....	104
Şekil 28. 350 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi .....	106
Şekil 29. 450 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi .....	106
Şekil 30. 550 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	107
Şekil 31. 650 °C sıcaklıkta ve 450 °C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi.....	107
Şekil 32. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450 °C/dk ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki piroliz dönüşüm verimlerinin karşılaştırılması.....	109
Şekil 33. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450 °C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması.....	110

Şekil 34. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450 °C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki katı ürün verimlerinin karşılaştırılması .....	111
Şekil 35. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450 °C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki gaz ürün verimlerinin karşılaştırılması .....	112
Şekil 36. Katalizörsüz ortamda elde edilen n-Hegzan-Pentan Alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	116
Şekil 37. Katalizörlü ortamda elde edilen n-Hegzan-Pentan alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	117
Şekil 38. Katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen n-Hegzan-Pentan alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	118
Şekil 39. Katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-Hegzan-Pentan alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	118
Şekil 40. Katalizörsüz ortamda elde edilen n-Hegzan-Pentan alt fraksiyonunun GC (FID) kromotogramı .....	119
Şekil 41. Katalizörlü ortamda elde edilen n-Hegzan-Pentan alt fraksiyonunun GC (FID) kromotogramı .....	120
Şekil 42. Katalizörsüz ortamda elde edilen Toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	123
Şekil 43. Katalizörlü ortamda elde edilen Toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	124
Şekil 44. Katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen Toluen alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	125
Şekil 45. Katalizörlü piroliz işleminden elde edilen Toluen alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	125
Şekil 46. Katalizörsüz ortamda elde edilen Toluen alt fraksiyonunun GC (FID) kromotogramı .....	126
Şekil 47. Katalizörlü ortamda elde edilen Toluen alt fraksiyonunun GC (FID) kromotogramı .....	127
Şekil 48. Katalizörsüz ortamda elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonunun IR spektrumu	130
Şekil 49. Katalizörlü ortamda elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonunun IR spektrumu ..	130
Şekil 50. Katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H -NMR spektrumu .....	131
Şekil 51. Katalizörlü piroliz işleminden elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	132
Şekil 52. Katalizörsüz ortamda elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı .....	133
Şekil 53. Katalizörlü ortamda elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı .....	133
Şekil 54. Katalizörsüz ortamda elde edilen Metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu....	136

Şekil 55. Katalizörlü ortamda elde edilen Metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu.....	136
Şekil 56. Katalizörsüz ortamda elde edilen Metanol alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	137
Şekil 57. Katalizörlü ortamda elde edilen Metanol alt fraksiyonunun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	138
Şekil 58. Katalizörsüz ortamda elde edilen Metanol alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı .....	139
Şekil 59. Katalizörlü ortamda elde edilen Metanol alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı .....	139



## TABLolar DİZİNİ

### Sayfa No

Tablo 1. Türkiye'nin Güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı.....	11
Tablo 2. Rüzgar enerjisi kurulu gücünün yıllar içerisindeki değişimi .....	13
Tablo 3. Jeotermal enerjinin endüstriyel kullanım alanları.....	15
Tablo 4. Enerji kaynaklarına göre elektrik enerjisi üretimi.....	18
Tablo 5. Bazı biyokütle türlerinin kimyasal içerikleri .....	23
Tablo 6. Gaz-katı reaksiyonları .....	27
Tablo 7. Çeşitli uygulamalarda üretilen gazın spesifik özellikleri.....	32
Tablo 8. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri .....	37
Tablo 9. Odun türevi ham piroliz sıvısının tipik özellikleri.....	42
Tablo 10. Biyokütle örneklerine uygulanan kısa analiz sonuçları.....	78
Tablo 11. Biyokütle örneklerine uygulanan bileşen analiz sonuçları .....	78
Tablo 12. Biyokütle örneklerinin elementel analiz sonuçları.....	78
Tablo 13. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	79
Tablo 14. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	79
Tablo 15. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	79
Tablo 16. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	80
Tablo 17. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	80
Tablo 18. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	80
Tablo 19. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	80
Tablo 20. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	81
Tablo 21. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	81
Tablo 22. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	81

Tablo 23. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	81
Tablo 24. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	82
Tablo 25. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar.....	82
Tablo 26. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	82
Tablo 27. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	82
Tablo 28. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	83
Tablo 29. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	94
Tablo 30. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	94
Tablo 31. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	94
Tablo 32. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	94
Tablo 33. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	95
Tablo 34. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	95
Tablo 35. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	95
Tablo 36. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	95
Tablo 37. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	96
Tablo 38. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	96
Tablo 39. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	96
Tablo 40. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	96
Tablo 41. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	97
Tablo 42. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	97



Tablo 43. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	97
Tablo 44. Biyokütle karışımının <0,250 mm küçük parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar .....	97
Tablo 45. Katalizörsüz ve Katalizörlü Pirolizden elde edilen sıvıların n-pentan-kloroform'da çözünmeyen kısımlarının ağırlıkça yüzdeleri ve elementel analiz sonuçları.....	113
Tablo 46. Katalizörsüz ve Katalizörlü Ortamdaki Piroliz Sıvılarının Fraksiyonlanmasından Elde Edilen Dört Fraksiyonda Toplanan Sıvı Ürünlerin Ağırlıkça Yüzdeleri .....	114
Tablo 47. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen n-Hegzan-Pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları .....	115
Tablo 48. Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen n-Hegzan-Pentan fraksiyonlarının GC analizi sonuçları .....	120
Tablo 49. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen Toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları .....	122
Tablo 50. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen Toluen alt fraksiyonlarının GC analizi sonuçları .....	127
Tablo 51. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları .....	129
Tablo 52. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen Etil Asetat alt fraksiyonlarının GC analizi sonuçları .....	133
Tablo 53. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen Metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.....	135
Tablo 54. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen Metanol alt fraksiyonlarının GC analizi sonuçları .....	140

## SEMBOLLER DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BP	: British Petroleum
CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alümina destekli Kobalt-Molibden katalizörü
CO <sub>x</sub>	: Karbon oksit
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alümina destekli bakır katalizör
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz-kütle kromatografisi
GJ	: Gigajul
GW	: Gigavat
Gton	: Gigaton
<sup>1</sup> H-NMR	: Nükleer manyetik rezonans
HZSM-5	: Mobil'in seçici zeolit katalizörü
kW	: Kilovat
kWh	: Kilovat saat
MCM-41	: Ticari katalizör
MHz	: Mega Hertz
MJ	: Megajul
MPa	: Megapaskal
Mtpe	: Milyon ton eşdeğer petrol
MW	: Megavat
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Nikel katkılı titanyum katalizör
NiMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alümina destekli Nikel-Molibden katalizörü
NO <sub>x</sub>	: Azot oksit
O/C	: Oksijen karbon oranı
ppm	: Milyonda bir
SBA-15	: Ticari katalizör
SO <sub>x</sub>	: Kükürt oksit
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Enerji, çağımızın en önemli gereksinimlerinden biridir. Özellikle kalkınmış ülkelerdeki yaşam standartlarını belirleyen ve onu geleneksel yaşam biçimlerinden ayıran önemli unsurlardan biri, enerjinin bol ve ucuz maliyetli olmasıdır (Prug vd., 2005). Kalkınmış veya kalkınmakta olan ülkelerin yeterli düzeyde enerjiyi temin ederken bunu, çevresel değerleri tahrip etmeden gerçekleştirebilmeleri toplumların çözmesi gereken önemli problemlerinden biri haline gelmiştir. Yeni Dünya düzeni politikalarında ülkeler için oldukça önemli olan konulardan biri teknoloji, diğeri ise enerjidir. Teknoloji bakımından geri kalmış ülkeler, bol ve düşük maliyetli enerji kaynaklarına sahip olmak zorundadırlar (Önder, 2001). 20. yy. başlarında artan sanayileşme ve teknolojik yatırımlar, toplumların hızlı kalkınma hamleleri ve buna paralel olarak artan enerji talebi, çevre kirliliği gibi faktörler ucuz ve bol enerjiye dayanan ekonomiden, pahalı, çevresel ve teknolojik sorunları beraberinde getiren yeni bir enerji dönemine geçişi zorunlu kılmıştır.

Petrol ve kömürün enerji temininde egemen olduğu enerji çağı, 1973 yılında meydana gelen petrol krizi sonucunda bir güvensizlik ve istikrarsızlık ortamı oluşturmuştur. Bu istikrarsızlık tüm dünyada yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına karşı yoğun bir ilginin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Böylece petrol krizi sonrasında “enerji güvenliği” ve “enerji çeşitlendirilmesi” kavramları enerji stratejilerinin belirleyici ögesi olmuştur (Büyükmihci, 2003). Atmosferdeki sera gazlarının %99,5’i fosil yakıt kaynaklıdır (Dinçer ve Acar, 2015). Yeryüzündeki fosil kökenli petrol, kömür ve doğal gaz kullanımı sonucunda çevreye NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> ve SO<sub>x</sub> gibi zararlı gazlar salınmakta ve bu gazlar küresel ısınma, sel baskınları, deniz seviyesinin yükselmesi, asit yağmurları ve ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması gibi olumsuz sonuçlar meydana getirmektedir. Bu olumsuz etmenler yeryüzünü ciddi derecede çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmaktadır.

1950 ila 1970’li yıllara kadar petrol fiyatları sabit seyrederken, 1980’lerde petrol fiyatının hızlı yükselişi, dünyada petrolü politik bir baskı unsuru haline getirmiştir. Enerji kaynakları olan veya enerji kaynağı temin edebilen ülkeler avantajlı konuma geçip petrol

kaynakları az olan ve zengin olmayan ülkeler, enerji bakımından büyük darboğazlara girmişlerdir. Bu ülkelerin petrole ödediği döviz miktarı artarken sanayi ürünlerini de o oranda pahalıya satın almak zorunda kalmışlardır. Bu durum kalkınmaya çalışan ülkelerin kalkınma hızında gerilemeye neden olmuştur.

Yenilenebilir ve temiz enerji, fosil yakıt kaynakları gibi tükenir özellikte olmayan biyokütle, güneş, jeotermal, okyanus, rüzgâr, hidroelektrik gibi sürekli ve sürdürülebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji türüdür. Temiz enerji ile sürdürülebilirlik için çevre, maliyet etkinliği, enerji güvenliği gibi konularda daha iyi bir seviyeye ulaşılması amaçlanmaktadır (Dinçer ve Acar, 2015). Temiz ve sürdürülebilir enerjiye yapılan yatırımların yabancı enerji kaynaklarına olan bağımlılığı düşürmek, sera gazı ve konvansiyonel kirleticileri azaltmak ve yeni istihdam alanları oluşturmak gibi faydaları bulunmaktadır (Kirkpatrick ve Benneer, 2014). Yenilenebilir enerjinin, küresel ısınmadan kaynaklanan etkileri azaltabilmesi dolayısıyla sürdürülebilir kalkınmanın amaçlarına hizmet ederek yoksulluğun azaltılmasına katkıda bulunabileceği iddia edilmektedir. Bunun yanında tükenir enerji kaynaklarının ortaya çıkardığı gerilim ve ayrışmaların da azaltılabilmesine katkı sağlayacağı görüşü bulunmaktadır (Doğan ve Tüzer, 2011). Bahsedilen olumlu taraflarının yanında temiz enerji kullanımıyla ilgili bazı zorluklar da bulunmaktadır; bunların bazıları iç politikaya ilişkin engeller, iç pazar engelleri, genel finansal engeller, yenilenebilir enerjiye özgü engeller ve fiziksel engeller olarak sıralanabilir (Jones, 2015). Örneğin, temiz enerji üretim maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle devlet desteği olmadan bu enerji alanlarına yönelik talepler artmayabilir ve yatırımcı için piyasaya giriş cazip olmayabilir. Bu duruma ilaveten yeni yatırımcıların piyasaya girmemesinden dolayı temiz enerjiye yönelik yatırımlar yetersiz kalabilmektedir. Mevcut girişimciler de enerji üretimine ilişkin büyük ölçekli yatırımlarına daha fazla önem vererek, yenilenebilir teknolojilere yatırım yapma tercihinde bulunmayabilmektedirler. Fakat yenilenebilir enerji için yapılacak yenilik ve yatırımlar, bugünkü ve gelecek nesillerin yaşam kalitesini sürdürebilmeleri ve geliştirebilmeleri için son derece önemlidir (Nesta vd., 2014). Ayrıca yenilenebilir enerji türlerinin genel olarak elde edilmesindeki maliyetin yüksekliği, bunların pek çoğundan aralıklı olarak elde edilen enerjinin depolanmasındaki güçlük ve yenilenebilir enerji alt yapısının sınırlı olması, yenilenebilir enerjinin dünyada yaygın kullanımını engellemektedir. Ancak, küresel ısınma ve çevre konularında giderek artan bilinçlenme, enerji üretim ve iletim teknolojilerindeki

gelişmelere bağlı olarak, gelecek yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin daha da çoğalması beklenmektedir.

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde biyokütle kaynağı olarak fazlaca temin edilebilecek çay çalısı, fındık kabuğu ve fındık budağı biyokütle olarak seçilmiştir. Bu biyokütle numunelerinin belirli oranda karıştırılan örneklerine katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemi uygulanmıştır. Buradaki amaç temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütlenin, atık ve direkt yakacak olarak kullanılan kısmını enerji içeriği yüksek sıvı ürünlere dönüştürmek, ayrıca bu sıvı ürünlerin dönüşüm verimliliğini ve içeriğini belirlemektir.

## 1.2. Enerji

Enerji, bir cismin veya sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanabilir. Başlıca enerji çeşitleri: Kimyasal enerji, ısı enerjisi, elektrik enerjisi ve mekanik enerji olarak sıralanabilir. Bu enerjiler enerji dönüşüm sistemleri ile birbirine dönüştürülebilirler. Günümüzde kullandığımız enerjilerin çoğu fosil kökenli olup bunlar: Petrol, kömür ve doğalgazdır.

Petrol, yeryüzündeki çatlaklar ve kırıklardan yer altına sızarak, çeşitli hafif hidrokarbonlar, katran, asfalt veya bitüm olarak kayaçlar arasındaki boşluklarda toplanır. Bu oluşum özelliğinden dolayı, Latince “petra (kaya)” ve “oleum (yağ)” sözcüklerinden türetilen “petroleum (petrol)” adı verilmiştir. Bir petrol havuzu, peş peşe gerçekleşen olaylar sonucu oluşan hidrokarbonlar topluluğudur. İlk eleman, hammaddeler denilebilecek birincil kaynak maddeleridir. Yeraltı tabakalarında tortu veya birikintilerle karışık halde toplanan bu hammaddeler basınç, sıcaklık ve zaman parametrelerine bağlı olarak çok çeşitli ve karmaşık fiziksel, biyokimyasal ve kimyasal reaksiyonlarla dönüşüme uğrarlar. Bundan sonra oluşan hidrokarbonların kapanlarda yakalanmasıyla sonuçlanacak göç olayı başlar. Kömür katmanlı petrol, tortul çökellerin arasında bulunan katı, koyu renkli, karbon ve yanıcı gazlar bakımından zengin kayaçtır.

Kömür, bataklıklarda uygun nem ve sıcaklığın oluşması, ortamın asit miktarının artması, gerekli organik maddelerin ortamda bulunmasıyla bozunmuş, çürüyen bitkilerin su altına inmesi ve bataklığın zamanla üstünün örtülmesi gibi olaylar sonucu oluşur.

Doğal gaz yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımı ve bir petrol türevidir. Doğal gazın büyük bölümü (%70-90), metan gazı (CH<sub>4</sub>) adı verilen

hidrokarbon bileşiminden oluşur. Diğer bileşenleri: Etan ( $C_2H_6$ ), propan ( $C_3H_8$ ), bütan ( $C_4H_{10}$ ) gazlarıdır. İçeriğinde eser miktarda karbondioksit ( $CO_2$ ), azot ( $N_2$ ), helyum (He) ve hidrojen sülfür de ( $H_2S$ ) bulunur. Doğal gaz konvansiyoneldir ve konvansiyonel olmayan doğal gaz türleri arasında kaya gazı, kum gazı ve kömür gazı bulunur. Doğal gaz, fosil yakıtlar içinde en az karbon ve en çok hidrojen içeren en temiz yakıttır.

Fizyon ve füzyon tepkimeleri sonucunda açığa çıkan enerjiye nükleer enerji denilmektedir. Fizyon tepkimeleri, atom çekirdeklerinin nötronlarla bombardımanı sonucunda çekirdeklerin parçalanması ile oluşurken, füzyon tepkimeleri iki ufak atom çekirdeğinin birleşme tepkimeleri ile oluşurlar. Bu iki tür nükleer tepkime neticesinde çok yüksek enerji açığa çıkmaktadır. Çevreye daha az zarar verdiği iddia edilen nükleer enerji aslında dünyadaki yaşamı büyük ölçüde tehdit etme potansiyeline sahiptir. Nükleer kazalar, nükleer enerjiyi silah gücü olarak kullanma, atıkların imha ve izolasyonundaki zorluklar, radyoaktifliğin canlı organizmasına vereceği kalıcı zararlar vb. olumsuz etmenler, nükleer enerjinin yaygın olarak kullanılmasındaki risk faktörlerinden bir kaçıdır.

Yenilenebilir enerji kaynakları ise doğanın kendi döngüsü içinde bir sonraki gün mevcut olabilen, fosil kaynaklı olmayan, üretimi tüketiminden daha hızlı olan enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar güneş, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik (hidrolik), dalga, biyokütle ve hidrojen kaynaklı enerjilerdir.

### **1.3. Fosil Kökenli Enerji Kaynakları ve Mevcut Durumları**

#### **1.3.1. Petrol**

Petrol, tükenebilir fosil kökenli enerji kaynaklarından biridir. 2017 BP “Dünya Enerji İstatistik Görünüm Raporuna” göre dünya üzerinde 1.706 milyar varil kanıtlanmış petrol rezervi bulunmaktadır. Dünyada en fazla petrol rezervine sahip bölge, 813,5 milyar varille Ortadoğu olurken, bunu 327,9 milyar varille Orta ve Güney Amerika izlemektedir. Dünyada kanıtlanmış en fazla petrol rezervine sahip ülke, 300,9 milyar varille Venezuela ardından, 266,5 milyar varille Suudi Arabistan’dır. Ortadoğu günlük 31.789 milyon varille 2016’da en büyük petrol üreten bölge durumundayken, ikinci sırada 19.270 milyon varille Kuzey Amerika yer almaktadır. Dünyada en fazla petrol tüketen ülkeler sırasıyla ABD ve Çin olup 2016 verilerine göre ABD’nin günlük petrol tüketimi 19.631 milyon varil, Çin’in petrol tüketimi ise günlük 12.381 milyon varildir. Petrol tüketimi 2016’da %5,7 artışla

günlük 886 bin varil petrole çıkan Türkiye, küresel petrol tüketiminde %0,9'luk bir paya sahiptir (BP, 2017).

### 1.3.2. Kömür

Kömür de petrol gibi tükenebilir, fosil kökenli enerji kaynaklarından. Dünyada rezerv miktarı ve ömrü açısından diğer fosil kaynaklı yakıtlara göre kömür daha avantajlı konumdadır. Kömürün dünya üzerindeki yayılımı petrolden daha fazladır. Rezerv ömrünün nispeten uzun olması, kömürün gelecek vadeden bir yakıt olması anlamına gelmemektedir. Zira kömürün yaygın kullanımı da diğer fosil kaynaklı yakıtlar gibi tüketim ömrünün kısalmasına yol açar ve çevre açısından azımsanamayacak riskler taşır. “BP 2017 Dünya Enerji İstatistik Görünüm Raporuna” göre dünya üzerinde toplam kömür ve linyit rezervlerinin 1,1 trilyon ton olduğu ve bu rezervin 816 milyar tonunun antrasit-bitümlü taşkömürü, 323 milyar tonunun ise alt-bitümlü kömürler ve linyit rezervleri olduğu belirtilmektedir. Dünya kömür rezervlerinin büyük bir bölümü %22,1 ile ABD'ye aittir. Ardından %21,4 payla Çin, %14,1 payla Rusya ve %12,7 payla Avustralya gelmektedir.

Dünya kömür rezervlerinin %46,5'i Asya-Pasifik'te, %28,3 Avrupa ve Avrasya'da, %22,8 Kuzey Amerika'da, %2,4'ü ise Ortadoğu, Afrika, Orta ve Güney Amerika'da bulunmaktadır. Küresel kömür üretiminde 2016 yılı verilerine göre Çin 1685 Mtpe üretimle ilk sırada yer alırken ABD 364 Mtpe üretimle ikinci sırada yer almıştır. Türkiye, dünya kömür üretiminde %0,4'lük paya sahiptir. Ayrıca rapora göre Türkiye bir önceki yıla göre üretimini %18,7 arttırarak 2016'da 15 Mtpe kömür üretimi gerçekleştirmiştir. Türkiye'nin küresel kömür tüketimindeki payı %1 olup, tüketim oranı bir önceki yıla göre %10 artarak 2016'da 38 Mtpe'ye yükselmiştir (BP, 2017).

### 1.3.3. Doğal gaz

Doğal gaz önemi giderek artan fosil enerji kaynaklarından biridir. Diğer fosil kaynaklı enerji türlerine göre geleceğe dönük olarak daha fazla talep edilen bir enerji türüdür. Bir petrol türevi olan doğal gaz, ısıtmada, elektrik üretiminde, ulaşım araçlarında, petro-kimya ürünlerinin elde edilmesinde ve gübre üretiminde de kullanılmaktadır. Ayrıca, doğal gazdan kimya sanayisinde, demir, çelik ve cam üretiminde yararlanılmaktadır.

“BP 2017 Dünya Enerji İstatistik Görünüm Raporuna” göre Dünya üzerinde 186,6 trilyon m<sup>3</sup> kanıtlanmış doğal gaz rezervi bulunmaktadır. Dünyada kanıtlanmış en büyük doğalgaz rezervine sahip bölge, 79,4 trilyon m<sup>3</sup> ile Ortadoğu iken, bunu 56,7 trilyon m<sup>3</sup> rezervle Avrupa ve Avrasya izlemektedir. İran ve Rusya kanıtlanmış doğal gaz rezervlerinde başı çeken iki ülkedir. Bu ülkelerin doğal gaz rezervleri sırasıyla 33,5 trilyon m<sup>3</sup> ve 32,3 trilyon m<sup>3</sup>’tür. Dünyanın en büyük doğal gaz üreticisi olan ABD, 749,2 milyar m<sup>3</sup> ile 2016’da en büyük doğal gaz üreticisi olurken, bunu 579,4 milyar m<sup>3</sup> ile Rusya izlemiştir.

2016 yılında dünyanın en büyük doğal gaz tüketicisi olan bölge, 1,029 trilyon m<sup>3</sup> ile Avrupa ve Avrasya olurken, 968 milyar m<sup>3</sup> ile Kuzey Amerika ikinci sırada yer almıştır. ABD ve Rusya dünyada en çok doğal gaz tüketen ülkelerdir. Küresel enerji piyasalarında doğal gaz ihracatı 2016’da bir önceki yıla göre % 4,8 artmıştır. 2016 yılında % 3,7 azalışla 42,1 milyar m<sup>3</sup> doğal gaz tüketen Türkiye, küresel doğal gaz tüketiminde %1,2’ lik bir paya sahiptir. Türkiye 2016 yılında ithal ettiği 37,4 milyar m<sup>3</sup> doğal gazı boru hattıyla, 7,7 milyar m<sup>3</sup> doğal gazı ise LNG (Sıvılaştırılmış Doğal Gaz) yöntemiyle tedarik etmiştir (BP, 2017).

#### **1.3.4. Fosil Yakıtların Türkiye’deki Mevcut Durumu**

Dünya üretilebilir petrol ve doğal gaz rezervlerinin yaklaşık %72’lik bölümü, ülkemizin yakın coğrafyasında yer almaktadır. Türkiye, jeopolitik konumu itibariyle dünya ispatlanmış petrol ve doğal gaz rezervlerinin dörtte üçüne sahip bölge ülkeleriyle komşudur. Ülkemiz enerji zengini Hazar, Orta Asya, Orta Doğu ülkeleri ile Avrupa’daki tüketici pazarları arasında doğal bir "Enerji Merkezi" olmak üzere pek çok önemli projede yer almakta ve söz konusu projelere destek vermektedir. 2030 yılına kadar %40 oranında artması beklenen dünya birincil enerji talebinin önemli bir bölümünün içinde bulunduğumuz bölgenin kaynaklarından karşılanması öngörülmektedir. 2017 yılı ilk 6 aylık dönem sonunda yurtiçi kalan üretilebilir ham petrol rezervi 332,8 milyon varil (48 milyon ton) olup yeni keşifler yapılmadığı takdirde, bugünkü üretim seviyesi ile yurtiçi toplam ham petrol rezervinin 18 yıllık bir ömrü bulunmaktadır. 2017 yılının ilk 5 aylık döneminde tüketimin yaklaşık %7,7’si yerli üretimle karşılanmış, doğal gazda ise bu oran %0,6 olarak gerçekleşmiştir. Türkiye, kaynak ve üretim olarak linyitte dünyada orta seviyede, taşkömüründe ise alt düzeydedir. Ülkemiz toplam dünya linyit/alt bitümlü kömür



rezervinin %3,2'sine sahiptir. Ayrıca, linyit kaynaklarımızın ısı değeri düşük olduğundan kullanımı daha çok termik santrallerde tercih edilmektedir. Türkiye linyit rezervlerinin önemli bir kısmı Afşin-Elbistan havzasındadır, taşkömürü rezervleri ise büyük ölçüde Zonguldak ve civarındadır. Zonguldak Havzası'ndaki toplam taşkömürü rezervi 1,30 milyar ton, buna karşılık görünür rezerv ise 506 milyon ton düzeyindedir (URL-1, 2018).

Fosil kökenli enerji kaynaklarının sınırlı arza sahip olması, çevreye ve canlılara verdiği zararlar, ülkelerin yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen alternatif enerji kaynaklarına yönelmelerine neden olmaktadır. Ülkemiz için de benzer durum geçerlidir. Fosil yakıt kaynaklarımızın sınırlı olması, ithalatının ülkemize getirdiği maddi güçlükler ve çevreye verdiği zararlar göz önünde bulundurulacak olursa, alternatif enerji kaynaklarının kullanımının artırılması özellikle yenilenebilir ve temiz enerji potansiyelinin değerlendirilmesi gerekir. Bu şekilde ithal enerji kaynaklarına bağımlılık azalacak, enerji kaynakları çeşitlendirilecek, konvansiyonel kirleticiler azalacak ve yeni iş alanları oluşmasına imkân sağlanacaktır.

### **1.3.5. Fosil Yakıt Kullanımının Etkileri ve Alınan Önlemler**

Petrol, doğal gaz ve kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının aşırı kullanımı çevreyi ve insan sağlığını giderek daha fazla tehdit eder hale gelmiştir. Fosil yakıtlar yakıldığında çevreye, karbondioksit (CO<sub>2</sub>), karbon monoksit (CO), metan (CH<sub>4</sub>), kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), partikül madde, azot oksitler (NO<sub>x</sub>) salınmakta; kurum ve kül açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan gazlar sera etkisine neden olmaktadır. Bu gazlar hava kirliliği yanında küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Sera gazları güneş ışınımına karşı geçirgen olup geri yansıyan uzun dalga boylu yer ışınımına karşı çok daha az geçirgendir. Böylelikle yeryüzünün beklenenden daha fazla ısınmasıyla ortaya çıkan bu süreç, sera etkisi olarak adlandırılır. 1997 Kyoto Protokolü'nden bu yana küresel anlamda tüm ülkelerin ortak noktada buluşacağı bir anlaşma yapılamamıştır. Küresel ısınmaya neden olan sera gazı salınımının azaltılması konusunda, ülkeler arasında ciddi bir görüş ayrılığı vardı. İklimsel değişikliklerle çevreyi olumsuz şekilde etkileyen, dünyanın ısınmasına neden olan sera gazlarının artışında sorumluluğu oldukça fazla olan sanayide gelişmiş ülkeler ve gelişmekte olan ülkelerin, daha fazla sera gazı salınımı yapacağı gerçeğinden yola çıkılarak, tarafların sera gazı salınımının azaltılması konusunda sorumluluklarına göre

ortak bir zeminde buluşması gerekmektedir. Nitekim 2015 yılında 195 ülkenin onayıyla Paris İklim Zirvesi'nde Paris Anlaşması kabul edilmiştir. Bu anlaşmada tüm tarafların emisyon azaltımı konusunda yükümlülük alması istenmiştir. Özellikle gelişmiş ülkelerin daha fazla sorumluluk alarak mutlak emisyon azaltımı yapması beklenirken, gelişmekte olan ülkelerin ise kendi kapasitelerine göre önlemler alması istenmiştir. Gelişmiş ülkelerin gelişmekte olan ülkelere “düşük-karbonlu ve iklime dirençli” kalkınmayı sağlayacak dönüşümü gerçekleştirmesi için gerekli olan iklim finansmanını, teknoloji ve kapasite geliştirme desteğini sağlamaları gerekmektedir. Bu anlamda, gelişmiş ülkelerin 2020 yılına kadar gelişmekte olan ülkelere 100 Milyar Dolar iklim finansmanı sağlamaları ve 2020 sonrası için bu rakamın daha üstünde olması istenmektedir. Anlaşmaya göre ülkelerin emisyonu düşürme konusunda belirlemiş oldukları hedefler, geliştirdikleri politikalar ve hedefe ulaşma konusundaki ilerleme durumu her beş yılda bir düzenli olarak değerlendirilecektir. Düşük karbonlu ve iklime dirençli bir dönüşüm için sadece Paris Anlaşması ile ülkelerin uzlaşması değil, bunun ötesinde Paris İklim Zirvesi boyunca duyurulduğu üzere hükümetler dışındaki diğer paydaşlarında bu dönüşümü gerçekleştirmeye çok önemli katkılar sağlayacağı açıktır. Örneğin, 100'ün üzerinde ülkeden sayıları 7000'e ulaşan şehirlerin temsilcileri iklim değişikliği ile mücadele için hedefler belirlediğini ve hazırlık yaptıklarını beyan etmiştir. Yenilenebilir enerji konusunda, Hindistan ve Fransa'nın başını çektiği 120 ülke tarafından kurulan “Uluslararası Güneş Enerjisi İttifakı” ile güneş enerjisinden 100 TW'lık bir elektrik üretme kapasitesine ulaşılması hedeflenmektedir. Otuz altı ülke ve yirmi üç kuruluşun işbirliği ile “Küresel Jeotermal İttifakı” kurulmuş ve bu güçlü ittifak 2030 yılına kadar jeotermalden elektrik üretimi kapasitesini %500, ısınma kapasitesini ise %200 artırmayı hedeflemektedir. İş dünyasında 90 ülkeden 32 trilyon dolara karşılık gelen beş binin üzerinde işletme; yenilenebilir enerji, enerji verimliliği ve teknoloji transferi desteği ve karbon fiyatlandırılması konusunda hedef belirlediklerini ilan etmiştir. Türkiye, Paris İklim Zirvesi öncesi sunduğu beyanda gönüllü olarak 2030 yılına kadar sera gazı emisyonlarını olağan seyrinden %21 daha az artırmayı hedeflediğini belirtmiştir. Türkiye, küresel karbon salınımı içinde %1,1'lik paya sahiptir ve bir önceki yıla göre %5,2'lik artışla 2016'da 361 milyon ton CO<sub>2</sub> karbon salınımı gerçekleştirmiştir (BP, 2017). “BP 2017 Dünya Enerji İstatistik Görünüm Raporuna” göre enerji tüketiminden kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonları 2016'da yalnızca % 0,1 oranında artmıştır. 2014-2016 döneminde ortalama emisyon artışı, 1981-1983'ten bu yana üç yıllık dönemde en düşük artış olarak kayıtlara geçmiştir. Mu

Bu emisyon düşüşlerinde, yukarıda detaylarından bahsedilen Paris Anlaşması'nda, ülkelerin büyük bir çoğunluğunun hem fikir olduğu, emisyon azaltımı konusunda alınan kararlar da etkili olmuştur.

#### **1.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

Dünyanın doğal döngüsü içinde tekrarlayan süreçlerle oluşan, tükenmeyen enerji kaynaklarına yenilenebilir enerji kaynakları denmektedir. Bu kaynaklar esas olarak; Güneş, jeotermal, rüzgâr, dalga, hidroelektrik, hidrojen ve biyokütle olarak sıralanabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları çevre dostu olması, sınırsız arz imkânına sahip olması bakımından gittikçe daha fazla öneme sahip olmaktadır. Yatırım maliyetleri, teşvik ve teknik sorunların halledilebilmesi oranında yenilenebilir enerjinin dünya üzerindeki kullanım potansiyeli artacak, ülkelerin enerji konusundaki aşırı dışa bağımlılığı azalacak ve yeni istihdam alanları doğacaktır. Bütün bunlara rağmen yenilenebilir enerji kullanımının beklenen hızda artmaması, hem yukarıda bahsedilen teknik ve ekonomik imkânların yetersizliğinden, hem de yenilenemez kaynakların henüz tükenmemiş ve kullanılıyor olmasından kaynaklanmaktadır.

##### **1.4.1. Güneş Enerjisi**

Yerkürenin en önemli enerji kaynağı güneştir. Güneşin ışımından kaynaklanan enerji yeryüzündeki fiziksel ve kimyasal oluşumları etkileyen başlıca enerji kaynağıdır. Güneş içerisinde Hidrojenin Helyum'a dönüştüğü füzyon reaksiyonları gerçekleşmekte ve oluşan kütle farkı çok yüksek ısı enerjisine dönüşüp uzaya yayılmaktadır. Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon işlemi yani hidrojen gazının helyuma dönüşmesi ile açığa çıkan ışımaya enerjisidir. Dolayısıyla, güneş sürekli bir füzyon reaktörü olarak kabul edilebilir. Atmosfere gelen güneş radyasyonunun yaklaşık %17,5'i atmosferi ısıtmak için kullanılırken yaklaşık %35'i bulutlardan ve yerden yansıtılarak tekrar uzaya dönmektedir. Geriye kalan %47,5 değerindeki miktar ise yeryüzüne düşmektedir ve ısıya dönüşmektedir. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin değeri  $1370 \text{ W/m}^2$  kadardır. Buna karşılık, yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferden dolayı sadece  $0-1100 \text{ W/m}^2$  değerleri arasındadır. Bu da demektir ki, bu enerjinin dünyaya gelen küçük bir miktarı bile dünyadaki mevcut enerji tüketiminden çok daha fazladır (URL-2, 2018). Güneş enerjisinden basit şekilde

düzlem toplayıcılarla su, konut ve sera ısıtılmasında; daha gelişmiş sistemlerde güneş ışınımı odaklı toplayıcılarda, sanayi uygulamalarında ve sıcak buhar elde etmek için yararlanılmaktadır. Bir başka uygulama türü ise güneş pilleri kullanarak geliştirilmiş olan fotovoltaik sistemlerdir. Güneş hücreleri (fotovoltaik hücreler), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Güneş hücreleri fotovoltaik ilkeye dayalı olarak çalışırlar, yani üzerlerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Hücrenin verdiği elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir (Kılıç, 2015).

Dünyada yaklaşık 40 ülke güneşten enerji üretimi ile ilgili fiyatlandırma yasasını çıkarmıştır ve bu doğrultuda enerji pazarında büyüme önemli bir şekilde artmıştır (Mondino vd., 2015). Türkiye, coğrafi konumu ile yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahip olup, ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saate (günlük 7,2 saat); ortalama toplam ışınım şiddeti ise  $1.311 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$ 'a (günlük  $3.6 \text{ kWh/m}^2$ ) ulaşmaktadır. Türkiye'nin Güneş Enerjisi potansiyeli 380 milyar kWh/yıl olarak hesaplanmaktadır (URL-3, 2018). Bu veriler, güneş enerjisi kullanımı için oldukça umut verici olup güneş enerjisinin kullanıldığı teknolojilerin geliştirilmesi ve bu konuda yeni teknolojilerin üretilmesi çalışmalarına hız verilmelidir. Özellikle enerji üretimi konusunda büyük oranda fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltmanın bir yolu da enerji üretim santrallerinin güneş enerjisi ile desteklenmesidir (Kızılkın ve Akbaş, 2016). Ülkemizin tüm bölgelerinde güneş enerjisinin verimli kullanımı mümkündür. Güneş enerjisi sistemleri Türkiye'de genellikle binalarda kullanılan suyun ısıtılması ve ısınma ihtiyacının karşılanmasında destek olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda, ısıtma desteği sağlayan güneş enerji sistemlerinin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Yüzme havuzları ve çeşitli tesislerde sıcak su gereksiniminin karşılanmasında, bitkilerin kurutulmasında ve elektrik üretiminde de giderek artan miktarlarda güneş enerjisi kullanılmaktadır. Ülkemizde yıllık ortalama toplam güneş ışınımının en küçük ve en büyük değerleri sırası ile  $1120 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$  ile Karadeniz Bölgesi'nde ve  $1460 \text{ kWh/m}^2\text{-yıl}$  ile Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde gerçekleşmektedir (Kılıç, 2015). Bu ışınım şiddetleri ile Türkiye'nin, Güneydoğu ve Akdeniz bölgeleri içinde kalan ve yüzölçümünün %17'sini kapsayan bölümünde, güneşli su ısıtıcılarının yıl boyunca tam kapasiteli olarak çalıştıkları görülmektedir. Türkiye yüzölçümünün %63'ünü kapsayan bölümde ise güneşli su ısıtıcılarının yıl boyunca çalışma oranı %90 ve ülkenin %94'ünü kapsayan bir bölümdeki çalışma oranı ise %80'dir (Kılıç, 2011). Tablo 1'de Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı görülmektedir.

Tablo 1. Türkiye'nin Güneş enerjisi potansiyelinin bölgelere göre dağılımı (TMMOB, 2014).

Bölge	Toplam Güneş Enerjisi (kWh/m <sup>2</sup> /yıl)	Güneşlenme Süresi (Saat/yıl)
Güneydoğu Anadolu	1460	2993
Akdeniz	1390	2956
Doğu Anadolu	1365	2664
İç Anadolu	1314	2628
Ege	1304	2738
Marmara	1168	2409
Karadeniz	1120	1971

Türkiye, görüldüğü üzere güneş enerjisi konusunda oldukça şanslı bir coğrafik konumda olmasına rağmen, sahip olduğu potansiyeli bugün için yeterince kullanamamaktadır.

#### 1.4.2. Rüzgâr Enerjisi

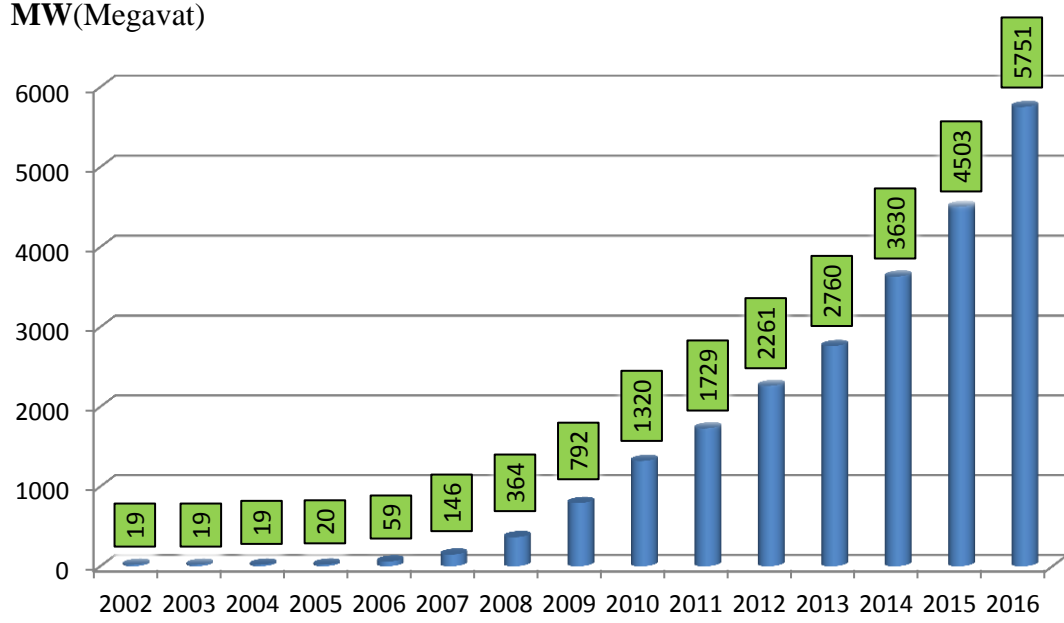
Yeryüzü alanlarının farklı ısınması, hava sıcaklığı, basınç ve nemin farklı olmasına neden olurken, oluşan basınç farklılığı havanın hareketine neden olur. Yüksek basınçtan alçak basınca doğru olan hava hareketi de rüzgârı oluşturmaktadır (Çolak ve Demirtaş, 2008). Rüzgâr enerjisi yenilenebilir, taşıma problemi olmayan, ileri teknolojik kurulum gerektirmeyen, atmosferde sürekli var olan ve çevreyi tehdit etmeyen bir enerji türüdür. Güneş sistemi var olduğu sürece var olacak rüzgâr enerjisinden yararlanmak için onu başka bir enerji biçimine dönüştürmek gerekmektedir. Bunun için de rüzgâr tribünleri kullanılmaktadır (İlkılıç ve Aydın, 2015). Rüzgâr türbinleri, rüzgâr enerji santrallerinin ana yapı elemanı olup hareket halindeki havanın kinetik enerjisini öncelikle mekanik enerjiye ve sonrasında elektrik enerjisine dönüştüren makinelerdir. Son zamanlarda rüzgâr türbini teknolojisinde meydana gelen gelişmeler, rüzgâr enerjisinden elektrik enerjisi üretim maliyetini düşürerek rüzgâr enerjisini fosil yakıt rezervleriyle rekabet edebilir bir duruma getirmiştir.

Bu sebeple, birçok gelişmiş ve gelişmekte olan ülke, rüzgâr gücünden elektrik enerjisi üretme çalışmalarını devlet politikası haline getirerek her aşamada desteklemektedir (Koç ve Şenel, 2013). Elektrik üretme amaçlı ilk rüzgâr türbini 1891’de Dane Poul La Cour tarafından üretilmiş olmasına rağmen, modern sanayileşmenin başlarında (1900-1950’li yıllarda) rüzgâr enerjisinin yerine, daha tutarlı kaynaklar olan fosil yakıt kullanan enerji üretim sistemleri kullanılmaktaydı. Fakat bu süreçte de rüzgâr türbini teknolojisini geliştirmeye yönelik çalışmalar yürütülmüştür. 1942 yılında üretilen 17,5 m kanat çaplı ve 50 kW nominal güçlü Smidth rüzgâr türbini ve 1957 yılında imal edilen 24 m kanat çaplı ve 200 kW nominal güçlü Gedser rüzgâr türbini buna örnek olarak gösterilebilir. Son yıllardaki teknolojik gelişmeler, rüzgâr türbinlerinin daha verimli, düşük maliyetli ve güvenilir olmalarını sağlamıştır. 50-100 kW’lık küçük-orta ölçekli sistemler yerini 1 MW ve daha büyük sistemlere bırakmıştır. Hızla gelişen teknoloji sayesinde günümüzde kullanılan rüzgâr türbinlerinin güç kapasitesi 8 MW’a ve kanat çapı 164 m’ye ulaşmıştır. (Koç ve Şenel, 2015). Fosil yakıtlarla üretilen elektrik çevre açısından birçok olumsuzluk içerirken, benzer durum rüzgâr enerjisi için geçerli değildir. Yapılan araştırmalarda, 500 kW’lık bir rüzgâr türbininin 57.000 ağacın yaptığı CO<sub>2</sub> temizleme işine eşdeğer bir iş yaptığı belirlenmiştir. Ayrıca, dünya genelindeki elektrik enerjisi ihtiyacının sadece %10’luk kısmının 2025 yılına kadar rüzgâr enerjisinden sağlanması durumunda atmosfere salınan CO<sub>2</sub> emisyonunun yılda 1,41 Gton azalacağı öngörülmektedir (Aydın, 2013). Yıllık ortalama değerler esas alındığında, Türkiye’nin en iyi rüzgar kaynağı alanları kıyı şeritleri, yüksek bayırlar, dağlık bölgeler ve açık alanların yakınında bulunan alanlardır. Açık alan yakınlardaki en şiddetli yıllık ortalama rüzgâr hızları Türkiye’nin batı kıyıları boyunca, Marmara Denizi çevresinde ve Antakya yakınında küçük bir bölgede meydana gelmektedir. Orta şiddetteki rüzgâr hızına sahip geniş bölgeler ve rüzgâr gücü yoğunluğu Türkiye’nin orta kesimleri boyunca mevcuttur. Türkiye Rüzgâr Santralleri Atlasına göre Marmara Bölgesi’nde; Balıkesir, İstanbul, Çanakkale, Ege Bölgesinde İzmir, Manisa, Doğu Akdeniz çevresinde Hatay, rüzgâr santrallerinin yoğun olarak yer aldığı illerdir. Yer seviyesinden 50 m yükseklikteki rüzgâr potansiyelleri incelendiğinde, Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz bölgelerinin yüksek potansiyele sahip olduğu görülmektedir.

7 m/s’den büyük rüzgâr hızları dikkate alınarak Türkiye Rüzgâr Enerji Potansiyeli 48000 MW olarak belirlenmiştir (URL-4, 2018). Bu potansiyele karşılık gelen toplam alan Türkiye yüz ölçümünün % 1,30’una denk gelmektedir. 2016 yılı sonu itibariyle işletmede

olan lisanslı rüzgâr enerji santrallerinin kurulu gücü ise 5.751,3 MW'tır. Tablo 2'de Türkiye'de rüzgâr enerjisinin kurulu gücünün yıllara göre değişimi verilmiştir.

Tablo 2. Rüzgâr enerjisi kurulu gücünün yıllar içerisindeki değişimi (URL-4, 2018).



### 1.4.3. Jeotermal Enerji

Jeotermal kaynak esas olarak yer ısısı olup, yer kabuğunun derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu, çeşitli kimyasallar içeren sıcak su, buhar ve gazlardır. Jeotermal enerji ise yerin derinliklerindeki kayalar içinde birikmiş olan ısının akışkanlarca taşınarak rezervuarlarda depolanmasından oluşan sıcak su, buhar ve kuru buhar ile kızgın kuru kayalardan yapay yollarla elde edilen ısı enerjisidir. Jeotermal enerji; modern jeotermal elektrik enerjisi santrallerindeki CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> gazlarının salınımı çok düşük olduğundan yeni, yenilenebilir, sürdürülebilir, ucuz, güvenilir, çevre dostu, yerli ve yeşil bir enerji türüdür (Kılıç ve Kılıç, 2013). Dünyada jeotermal enerji kurulu gücü 2016 yılı verilerine göre 12,8 GW düzeyindedir.

Jeotermal enerjiden elektrik üretiminde ilk beş sırada olan ülkeler: ABD, Filipinler, Endonezya, Meksika ve Yeni Zelanda'dır. Elektrik dışındaki enerji kullanımı ise 70.329 MWt olup, Dünya'da doğrudan kullanım uygulamalarındaki ilk beş ülke ise Çin, ABD, İsveç, Türkiye ve İzlanda'dır. Ülkemizin jeotermal potansiyeli teorik olarak 31.500 MWt olup potansiyel oluşturan alanların %78'i Batı Anadolu'da, %9'u İç Anadolu'da, %7'si Marmara Bölgesinde, %5'i Doğu Anadolu'da ve %1'i diğer bölgelerde

yer almaktadır. Jeotermal kaynaklarımızın %90'ı düşük ve orta sıcaklıklı olup, doğrudan uygulamalar (ısıtma, termal turizm, mineral eldesi v.s.) için uygundur. %10'u ise dolaylı uygulamalar (elektrik enerjisi üretimi) için uygundur (URL-5, 2018).

Jeotermal enerji endüstriyel olarak çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Tablo 3'te bu kullanım alanlarının sınıflandırılması uygulama, sıcaklık ve potansiyel durum açısından yapılmıştır. Elektrik üretimi için en elverişli jeotermal kaynaklar, yüksek sıcaklık ve entalpiye sahip kuru buhar sistemleridir. Bunların sıcaklıkları 250°C-380°C arasında değişmektedir. Jeotermal enerjinin kullanıldığı alanlar, bölge şartlarına ve özellikle de akışkan sıcaklığına göre büyük farklılıklar göstermektedir. Bu yüzden, jeotermal enerjinin bulunduğu yerde değerlendirilmesi ekonomik oluşunu arttıracığından, akışkan kaynağa en yakın bölgede kullanılmalıdır (Kılıç ve Kılıç, 2013). Jeotermal enerjinin doğrudan olmayan kullanımıyla elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir. Jeotermal kaynaklarda yapılan sondajlarla bulunan, aşırı ısınmış sular, yağ ve kuru buhar olarak yeryüzüne çıkarılmaktadır. Jeotermal akışkan üzerindeki basıncın azalmasıyla su ve buhar fazlarına ayrılmaktadır. Ayrılan buhar, jeotermal santrallere gönderilerek, elektrik enerjisine dönüştürülmekte; atık su ise diğer ısıtma sistemlerinde kullanılmakta veya yer altına geri basılmaktadır.



Tablo 3. Jeotermal enerjinin endüstriyel kullanım alanları (URL-6, 2018).

Uygulama	Sıcaklık (°C)	Durum
Konut ısıtması	50-80	Ülkemiz ve dünyada yaygın kullanım
Kimya endüstrisi	120	Potansiyel kullanım
Boksitten Alüminyum	150	Potansiyel kullanım
Desalinasyon	120	Tesis
Kükürt madenciliği	120	Potansiyel kullanım
Beton proses ve kurutma	110	Tesis
Diatomit kurutması	170	Tesis
Karbondioksit	100	Ülkemizde
Jeotermal sudan yan ürün	120	Borik asit, Lityum, Arsenik
Petrol rafinasyonu	175-250 (%20)	Potansiyel kullanım
	150-175 (%40)	
	125-150 (%40)	
Gıda prosesi		
Kurutma	120-140	Potansiyel kullanım
Şeker rafinasyonu	130	
Kâğıt endüstrisi	175-200 (%70)	Tesis
	150-175 (%30)	
Ekin kurutma	60	Tüm Dünyada

#### 1.4.4. Dalga Enerjisi

Dalga enerjisi, okyanuslar ve denizler üzerindeki rüzgâr enerjisinden kaynaklanan bir enerji çeşididir. Hem potansiyel hem de kinetik enerjiye sahiptir. Okyanus enerjisi çevreyi kirletmeden, sürekli kendini yenileyen tükenmeyecek bir kaynaktır. Birincil enerji kaynağı güneş olan rüzgâr; dünya yüzeyinin yaklaşık %80'ini kapsayan milyonlarca km<sup>2</sup>'lik okyanusların ve denizlerin yüzeyinde eserek okyanuslarda 40-50 metrelik dev dalgalar oluşturmaktadır (Kapluhan, 2014). Her an milyonlarca ton su, dalga halinde bir noktadan başka bir noktaya doğru hareket etmektedir. Rüzgâr hızındaki artışlarla, dalga hızı da

artmaktadır. Dalgalar, yeryüzündeki toprak ve suların farklı ısınması sonucu oluşan rüzgârların deniz yüzeyine doğru esmesi ile meydana gelir.

Deniz dalgalarındaki güç; dalga yüksekliği, dalga hareketi, dalga boyu ve su yoğunluğu ile orantılıdır. Dalga yüksekliği rüzgâr hızı, esme süresi, esen rüzgârın suya olan mesafesi ve su derinliğine bağlıdır. Genellikle büyük dalgalardan daha fazla enerji elde edilir. Dalgalardan enerji elde eden bütün sistemler deniz yüzeyinde ya da deniz yüzeyine yakın kurulur. Bu sistemler dalganın geliş yönüne dik ya da paralel kurulmalarına ve enerjiyi dönüştürme biçimlerine göre farklılaşabilir (Gülşaç, 2009). Dalga enerjisinin önemli olumlu yönleri bulunmaktadır. Bunlar: Güç kaynağının sonsuz ve bol olması, fosil yakıtlara bağımlılığı, küresel ısınmayı, asit yağmurlarını, her türlü kirliliği dolaylı olarak azaltması, iş sahası açması, elektrik şebekesinin olmadığı uzak alanlara elektrik sağlaması, deniz ortamında yapılacak diğer çalışmalarda potansiyel teknolojinin kullanımına olanak tanınması ve tuzlu suyun tatlı suya çevrilip ihtiyaç bulunan bölgeye pompalanmasıdır. Bununla birlikte; deniz dalgasının kullanılmasında birtakım sınırlamalar da bulunmaktadır. Her dalga boyutunun kullanılması için bir tasarımın oluşturulamaması, gemi rotalarının geçtiği yollar, askeri tatbikatlar, balık avlanma sahaları, su altı kabloları gibi kısıtlamalar büyük dalga enerjisi projelerine başlamadan önce dikkate alınması gereken hususlardır. Uluslararası Enerji Ajansı “Okyanus Enerji Sistemleri” Uluslararası Vizyon Raporu 2011’de, 2050 yılında okyanuslardan elde edilen enerjinin 748 GW’a ulaşacağını, bu sektörde 2030 yılına kadar 160.000 kişiye istihdam sağlanacağını ve 2050 yılına kadar 5,2 milyar ton CO<sub>2</sub> emisyonundan tasarruf sağlanacağını belirtmiştir (Sağlam ve Uyar, 2005). Dalga enerjisi Türkiye’de pilot uygulama aşamasında olup ilk pilot uygulama, Zonguldak ilinde 25 hanenin elektrik ihtiyacını karşılayacak, 50 kW’lık bir santral kurulması ile başlatılacaktır.

#### **1.4.5. Hidroelektrik Enerji**

Enerji kaynakları içerisinde hidroelektrik enerji, risk potansiyelinin düşük olması ve çevreye fosil yakıtlarda olduğu gibi zararlı olmaması sebebiyle tercih edilmektedir. Hidroelektrik santraller; temiz, yenilenebilir, yüksek verimli, yakıt gideri olmayan, uzun ömürlü, işletme gideri düşük dışa bağımlı olmayan yerli kaynaklardandır.

Bir ülkede, ülke sınırlarına veya denizlere kadar bütün tabii akışların %100 verimle değerlendirilebilmesi varsayımına dayanılarak hesaplanan hidroelektrik potansiyel, o ülkenin brüt teorik hidroelektrik potansiyelidir.

Ancak mevcut teknolojilerle bu potansiyelin tamamının kullanılması mümkün olmadığından mevcut teknoloji ile değerlendirilebilecek azami potansiyele teknik yapılabilir hidroelektrik potansiyel denir. Öte yandan teknik yapılabilirliği olan her tesis ekonomik yapılabilirliği olan tesis demek değildir. Teknik potansiyelin, mevcut ve beklenen yerel ekonomik şartlar içinde geliştirilebilecek bölümü “ekonomik yapılabilir hidroelektrik potansiyel” olarak adlandırılmakla beraber gelişen teknoloji ve artan enerji fiyatları teknik ve ekonomik potansiyelin teknik potansiyele yaklaşmasını sağlamıştır. Türkiye'nin teorik hidroelektrik potansiyeli dünya teorik potansiyelinin %1'i, ekonomik potansiyeli ise Avrupa ekonomik potansiyelinin %16'sıdır. Ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyeli içinde en önemli yeri tutan hidrolik kaynaklarımızın teorik hidroelektrik potansiyeli 433 milyar kWh olup teknik olarak değerlendirilebilir potansiyel 216 milyar kWh ve ekonomik hidroelektrik enerji potansiyel 140 milyar kWh/yıl'dır (URL-7, 2018).

Türkiye'nin enerjide dışa bağımlılığı yaklaşık %70 gibi yüksek bir seviyededir. Bu oranın ileriki dönemlerde azaltılabilmesi için yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasını teşvik etmek gerekmektedir. Türkiye gibi enerjisinin büyük bir kısmını ithal eden ülkelerde enerjinin verimli kullanılması da oldukça önemlidir. Enerjide verim artışı; kaynakların daha etkin kullanımını, enerjide arz güvenliğinin sağlanmasını, mal ve hizmetlerin düşük maliyetli bir şekilde üretimini ve çevreye verilen zararın azaltılmasını sağlamakta dolayısıyla ülkelerin refah seviyesinde kayda değer bir artışı beraberinde getirmektedir. Ülkemizde yenilenebilir enerji kaynaklarından elektrik üretimi ve üretilen enerjinin verimli kullanımı adına düzenlemeler yapılmaktadır. Bu çalışmaların hedefi, enerjide dışa bağımlılığın azaltılması ve yerli kaynaklarla enerji üretimini desteklemektir. Bu amaçla özellikle elektrik üretiminde kullanılan fosil kaynaklı yakıt maliyetlerinin azaltılması gerekmektedir. Tablo 4'te Türkiye'de elektrik üretiminde kömür ve doğal gazın üstünlüğü görülmektedir.

Tablo 4. Enerji kaynaklarına göre elektrik enerjisi üretimi (EÜAŞ, 2017).

Yıl	Toplam(GW)	Kömür (%)	Sıvı yakıtlar (%)	Doğal gaz (%)	Hidrolik (%)	Yenilenebilir Enerji ve Atıklar (%)
1990	57.543	35,1	6,8	17,7	40,2	0,2
1991	60.246	35,8	5,6	20,8	37,6	0,2
1992	67.342	36,5	7,8	16,0	39,5	0,2
1993	73.808	32,1	7,0	14,6	46,1	0,2
1994	78.322	36,0	7,1	17,6	39,1	0,2
1995	86.247	32,5	6,7	19,2	41,2	0,4
1996	94.862	32,0	6,9	18,1	42,7	0,3
1997	103.296	32,8	6,9	21,4	38,5	0,4
1998	111.022	32,2	7,2	22,4	38,0	0,3
1999	116.440	31,8	6,9	31,2	29,8	0,3
2000	124.922	30,6	7,5	37,0	24,7	0,3
2001	122.725	31,3	8,4	40,4	19,6	0,3
2002	129.400	24,8	8,3	40,6	26,0	0,3
2003	140.581	22,9	6,6	45,2	25,1	0,2
2004	150.698	22,8	5,0	41,3	30,6	0,3
2005	161.956	26,6	3,4	45,3	24,4	0,3
2006	176.300	26,4	2,4	45,8	25,1	0,3
2007	191.558	27,9	3,4	49,6	18,7	0,4
2008	198.418	29,1	3,8	49,7	16,8	0,6
2009	194.813	28,6	2,5	49,3	18,5	1,2
2010	211.208	26,1	1,0	46,5	24,5	1,9
2011	229.395	28,8	0,4	45,4	22,8	2,6
2012	239.497	28,4	0,7	43,6	24,2	3,1
2013	240.154	26,6	0,7	43,8	24,7	4,2
2014	251.963	30,2	0,9	47,9	16,1	4,9
2015	261.783	29,1	0,9	37,9	25,6	6,5
2016	266.810	32,4	1,4	32,4	26,2	7,6

Elektrik üretiminde; kömür ve doğalgazın ardından hidroelektrik gelmektedir. Rüzgar, güneş, jeotermal, biyokütle gibi enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimindeki payları ise yaklaşık %8'i geçmemektedir. Genel olarak toplam üretimin yaklaşık %34'lük kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır.

### 1.4.6. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen enerjisinin en önemli özelliklerinden biri yandığında doğayı ve insan yaşamını tehdit eden herhangi bir zararlı kalıntı bırakmamasıdır, bıraktığı kalıntı sudur. Günümüzde hidrojen esaslı, hidrojeni elektriğe çeviren yakıt hücreleri konusunda araştırmalar devam etmektedir. Birçok otomotiv şirketi, hidrojen gazının kullanıldığı içten yanmalı motor veya hidrojen yakıt hücresi motoru gibi hibrid prototipli araçlarını üretip pazarı genişletmek için gerekli çalışmaları başlatmış durumdadırlar (Apak vd., 2017).

Dünyanın ilk hidrojen-oksijen kaynaklı yakıt hücresi çalışmaları, Sir William Grove tarafından 1838'de gerçekleştirildi. Grove yaptığı çalışmalar sırasında kazayla elektroliz reaksiyonunun tersi sonucu, sabit elektriğin oluştuğunu tespit etti (Crawley, 2013). 1959'da İngiliz mühendis Francis T. Bacon 5 kW'lık bir sabit yakıt hücresi geliştirdi. Aynı yıl, Harry Ihrig liderliğindeki araştırmacılar 15 kW'lık bir yakıt hücresini de keşfettiler (Cleveland ve Morris, 2014). Geliştirilen bu iki yakıt hücresinde elektrolit olarak Potasyum Hidroksit kullanılırken, tepkimeye giren maddeler sıkıştırılmış Hidrojen ve Oksijendi. 1960'lı yıllarda Bacon'un ürettiği bu yakıt hücreleri ABD Uzay Araştırmaları programında elektrik ve içme suyu ihtiyacını gidermek için kullanılıyordu (Apak vd., 2017).

### 1.4.7. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle biyolojik kökenli, fosil olmayan organik kütledir. Daha kapsamlı bir tanımlama yapmak gerekirse biyokütle; 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak ta tanımlanabilir (Acaroğlu, 2008). Giderek artan enerji gereksinimini karşılamada karşımıza çıkan, çevreye zarar vermeyen, sürdürülebilir en önemli kaynaklardan biri biyokütledir. Fotosentez sırasında selüloz şeklinde depo edilen ve çeşitli şekillerde kullanılabilen enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır (Topal ve Arslan., 2008).

Biyokütleyi enerji kaynağı olma açısından önemli kılan bazı üstünlükleri vardır. Bu özellikleri şöyle sıralayabiliriz:

- Yetiştirilme alanlarının fazlaca mevcut olması
- Çevrim proseslerinin iyi bilinmesi
- Atmosferdeki CO<sub>2</sub> dengesini koruması
- Diğer kaynaklara nazaran sera etkisine daha az katkıda bulunması
- Yerli üretimle bölgesel kalkınmışlık farkını düşürmesi
- Depolanabilir olması
- Her ölçekte enerji üretimi için uygun olması
- Düşük ışık şiddetinin yeterli olması
- 5-35°C arasındaki sıcaklıkların yeterliliği
- NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> emisyonlarının düşük olması
- Asit yağmurlarına sebebiyet vermemesi

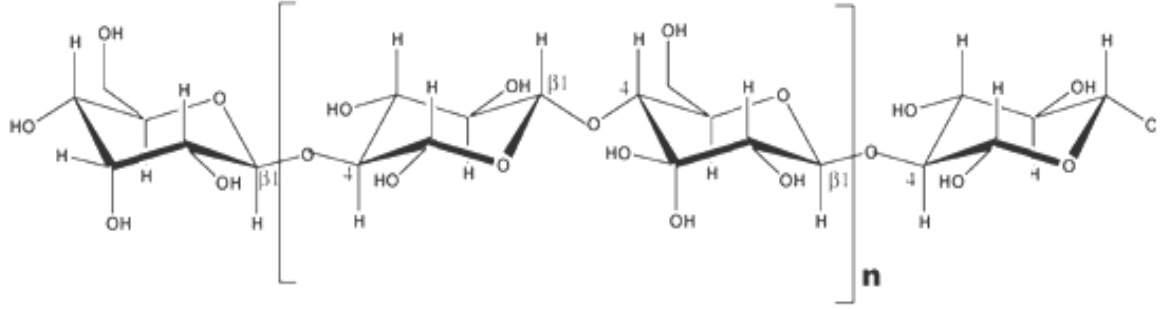
olarak sıralanabilir (Türe, 2001).

Biyokütlenin, sahip olduğu büyük potansiyeli, kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması, farklı sosyal ve ekonomik faydaları nedeniyle geleceğin en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olduğu düşünülmektedir. Biyokütle doğrudan ısınma ve elektrik üretme amacıyla kullanılabilen, katı, gaz ve sıvı yakıtla çevrilebilmektedir. Ayrıca biyokütleden faydalanılarak hidrojen üretmek için ağaç işleme, ormancılık, tarım artıkları, belediye ve hayvan atıkları ve/veya bitkileri biyolojik madde olarak da kullanılabilir (Dinçer ve Acar, 2015). Enerji elde edilmesi amacıyla kullanılan biyokütle kaynaklarının en önemlisi orman ekosistemi içerisinde yer alan odunsu materyallerdir. Ağaç gövdelerinden elde edilen yakacak (tomruk, direk, sanayi odunu vb.) niteliğindeki ürünlerden geriye kalan gövde parçaları ile kabuk, kök, dal ve yaprakların enerji elde edilmesinde kullanılması, günümüzde oldukça önem kazanmıştır.

#### **1.4.7.1. Biyokütlenin Yapısı**

Biyokütle içindeki kimyasal yapı ve başlıca organik bileşenler, biyokütle türevi yakıtların ve kimyasalların üretilmesine yönelik proseslerin geliştirilmesinde son derece önemlidir. Özellikle bitkisel kaynaklı biyokütle türleri lignoselülozik yapıda olup, %40–50 selüloz, %20–25 lignin ve %20-25 hemiselüloz içermektedir (Mckendry, 2001).

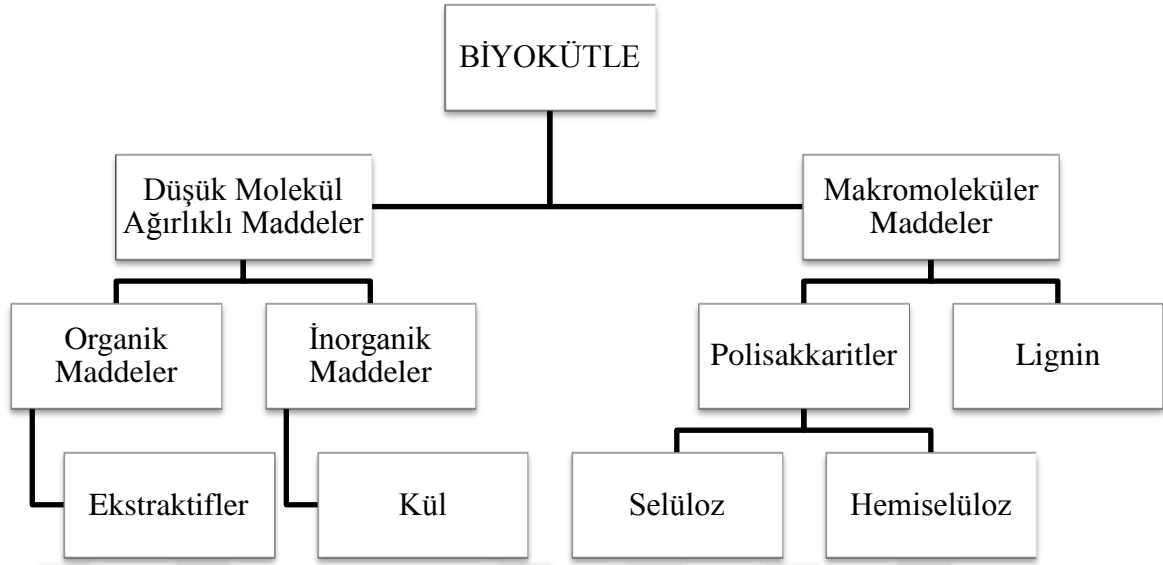
Biyokütlenin ana organik bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak sınıflandırılabilir. Selüloz Şekil 1'de gösterilen stereo yapıya sahip, genel formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ve ortalama molekül ağırlığı 300.000-500.000 g/mol aralığında değişim gösteren bir polisakkarittir (Klemm vd., 2005). Selüloz biyokütle yapısında en çok bulunan polimerdir ve birçok hayvan türü için önemli bir besin kaynağıdır.



Şekil 1. Selülozun stereo kimyasal formülü (Mohan vd., 2006).

Selüloz suda çözünmeyen, birçok karasal biyokütlenin iskelet yapısını ve hücre duvar malzemesinin yaklaşık %50'sini oluşturan bir polisakkarittir. Bunlar bazı biyokütlelerin karbonhidrat yapılarının rezerv kaynaklarıdır ve ayrıca bir kısmı da D-glikoz birimlerinden oluşur (Klass, 1998). Selüloz bitkinin sert ve dayanıklı olmasını sağlarken hücre çeperi içerisinde bulunan lignin ile birlikte bitkinin odunsu, sert yapısını oluşturur (Lebo vd., 2001). Şekil 2'de biyokütlenin temel bileşenleri genel formda gösterilmiştir.

Hemiselüloz  $(C_5H_8O_4)_n$  basit formülüyle gösterilen, bitki hücrelerinin çeperlerinde selüloz ve pektinlerle birlikte bulunan, bazı kompleks yapıları karbonhidrat ya da polisakkaritlerden oluşan biyokütle bileşenidir. Hemiselülozlar üronik asit, ksilen, arabinoz gibi farklı monosakkaritlerden oluşmuş dallanmış yapıları bir polisakkarittir (Kulkarni vd., 1999). Ana zincirdeki monomer birimler birbirleri ile bir glikoz yapı taşının C1 atomu ile onu izleyen glikoz molekülünün C4 atomuna oksijen köprüsü ile bağlanır. Bu sırada  $\beta$  (1→4) olarak ifade edilen glikozidik bağ eter bağı (-C-O-C-) kurulur. Hemiselüloz şekerleri ise lignin polimerine kovalent bağ ile bağlanmıştır (Korkut ve Kocaefe, 2010).



Şekil 2. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).

Ligninin kimyasal yapısı diğer odun bileşenlerinden farklıdır ve oldukça karmaşık bir polifenol yapıdır. Lignin alkil fenil yapılarından oluşan karmaşık ve amorf bir şebeke oluşturur. Ana bağlar  $\beta$ -alkil-4 aril eter,  $\alpha$ -alkil-4 aril eter, C-C bağı ve 3,5 bifenil C-C bağlarıdır. Lignin oduna sertlik kazandırır ve hemiselülozla birleşerek selüloz fiberlerini korur. Tam yapısı kesin olarak bilinmeyen amorf reçinemsiz yapıda olan lignin, polimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşan, genellikle  $C_{10}H_{12}O_3$  formüllü, moleküler ağırlığı yaklaşık 10000 g/mol olan aromatik bir odun bileşenidir. Ligninin pirolizinde bozunma 200-700°C arasında oluşur, selüloz ve hemiselüloza göre oluşan aktif kömür miktarı daha fazladır. Bu piroliz sırasında 150°C ile 300°C arasında  $\alpha$  ve  $\beta$  aril-alkil-eter bağlarının parçalanması gerçekleşirken, 300°C civarında alifatik zincir aromatik halkadan kopar ve 370-400°C sıcaklık aralığında ligninin içerdiği karbonkarbon bağı bölünür. Ligninin bozunması ısı veren bir reaksiyondur ve pirolizin yapıldığı ortam koşullarına göre pik oluşum aralığı 225-450°C arasında değişir (Mohan vd, 2006; Yaman, 2004). Tablo 5'te bazı biyokütle örneklerinin kimyasal içerikleri verilmiştir. Görüldüğü üzere kimyasal içerikler biyokütle türlerine göre oransal farklılıklara sahiptir.



Tablo 5. Bazı biyokütle türlerinin kimyasal içerikleri (Demirbaş, 1997).

<b>Biyokütle</b>	<b>Hemiselüloz (%)</b>	<b>Selüloz (%)</b>	<b>Lignin(%)</b>	<b>Ekstraktif madde(%)</b>
Fındık kabuğu	30,4	26,8	42,9	3,3
Buğday samanı	39,4	28,8	18,6	-
Zeytin kabuğu	23,6	24,0	48,4	9,4
Kayın	31,2	45,3	21,9	1,6
Ladin	20,7	49,8	27,0	2,5
Mısır koçanı	31,0	50,5	15,0	3,5
Çay atığı	19,9	30,2	40,0	9,9
Ceviz kabuğu	22,7	35,6	52,3	2,8
Badem kabuğu	28,9	50,7	20,4	2,5
Ayçiçeği kabuğu	34,6	48,4	17,0	2,7

Biyokütle yapısındaki ekstraktif maddeler, hücreler ve aralarındaki boşluklarda bulunan, hücre duvarı yapısına katılmayan, çeşitli ve karmaşık kimyasal bileşenlerden oluşan yapılardır. Bu ekstraktifler odunun yaklaşık %1-5'ini oluşturur. Alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tanen, kinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik gibi organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya toluen, hegzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden ayrıştırılırlar. Biyoküteller Na, K, Mg, P ve Ca gibi az miktarda mineraller de içerirler (Yücel, 2016).

#### **1.4.7.2. Biyokütle Kaynakları**

Ormancılık ve orman endüstrisi atıkları, ana hammaddesi odun olan lignoselülozik yapısıyla, biyokütleden enerji üretimi için kullanılan esas kaynaklardan olup, modern teknolojilerle birlikte sıvı yakıt üretimi ve sentez gaz üretimi için kullanılabilir. (Yücel, 2016).

Daha gelişmiş yakıt üretim teknolojileriyle, odunda bulunan selülozik maddelerden biyo-benzin ve biyo-motorin gibi çeşitli sıvı yakıtlar üretilebilmektedir. Dünya üzerinde yer alan biyokütlenin yaklaşık %90'ının ormanlardaki gövdeler, dallar, yapraklar ve döküntü maddeleri ile yaşayan hayvan ve mikroorganizmalardan oluşur. Dünya ormanlarının yıllık net biyolojik üretiminin yaklaşık  $50 \times 10^{19}$  ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu üretim miktarı; ziraat alanları, çayırliklar, otlaklar, stepler, tundralar ve geri kalan vejetasyon formlarında fotosentez ile oluşan bütün birincil biyokütle miktarlarından daha fazladır (Saraçoğlu, 2006). Deniz veya karada bulunabilen bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynaklarını; odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, vb.), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, vb.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, vb.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ve bitkisel atıklar olarak sıralayabiliriz (Karaosmanoğlu, 2006).

### **1.4.7.3. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Teknikleri**

Biyokütleyi daha kullanışlı enerji formlarına dönüştürmek için doğrudan yakma, piroliz ve gazlaştırma olmak üzere üç ana termal dönüşüm süreci vardır.

#### **1.4.7.3.1. Direkt Yakma**

Biyokütle, aynen fosil yakıtlarda olduğu gibi direkt yakma işlemiyle yakma kazanlarında kullanılarak sıcak su ve buhar elde edilebildiği gibi bu süreçten elektrik enerjisi de üretilebilmektedir. Direkt yakmayla biyokütleden ısı elde edilmesi binlerce yıldır bilinen ve uygulanan bir yöntemdir fakat günümüzde daha ileri teknolojik süreçlerle biyokütleden ısı değeri daha yüksek, taşınması ve depolanması daha kolay yakıtlar üretilebilmektedir. Biyokütlenin yoğunluğu petrol, kömür gibi yakıtlara göre daha düşük olduğundan taşınmasında önemli ekonomik sınırlamalarla karşılaşmaktadır. Bu tip problemlerin önüne geçebilmek için daha fazla yoğunluk oluşturacak şekilde biyokütleyle briketleme işlemleri uygulanmaktadır. Ayrıca, biyokütleyi çeşitli oranlarda kömürle harmanlamak suretiyle kömür-biyokütle briketleri üretmek de mümkündür. Biyo-brikette bulunan biyokütle, tutuşmayı kolaylaştırır ve kömürün yanma hızını artırır.

Biyokütleyi doğrudan yakma işlemi; dünyanın hemen hemen her yerinde yaygın şekilde ısı elde etmek için geleneksel olarak kullanılmakla birlikte küçük orta ve büyük işletmeli sanayi uygulamalarında da ısı, sıcak buhar ve elektrik enerjisi üretiminde de kullanılmaktadır. Her çeşit biyokütle direk yakma ile yakılabilir fakat nem içeriği yükseldikçe yakma işi zorlaşır ve ısıl verim düşer. Düşük enerji içeriğine sahip olan biyokütlenin normal kazanlarda yakılması yerine, son yıllarda akışkan yataklı reaktörlerde kömür ve plastik atıklar gibi enerji içeriği daha yüksek yakıtlarla karıştırılarak yakma işlemi ile ısıl verim artışı sağlanmıştır.

Biyokütlenin yapısında bulunan kükürt ve azot oksitlenme sonucunda kükürt ve azot oksitleri oluşturur. Biyokütle yapısında çok düşük miktarda azot barındırdığından  $SO_2$  ve  $SO_3$  gibi kükürt oksitler çevre açısından nispeten önemli bir tehlike arz etmezler. Yanma esnasında havadaki azot, azot oksitlere dönüşmektedir; özellikle yüksek sıcaklıkta NO konsantrasyonunda artma meydana gelmektedir. Fosil yakıtlara göre biyokütlerde oldukça düşük değerlere sahip olan kükürt ve azot oksitler ile klor gibi zararlı elementler çok düşük de olsa atmosfer için zararlı etkiler oluştururlar. Birçok doğrudan yakma tesisinde biyokatıllardan enerji elde edilmektedir. Bu tesislerdeki ısıl verimin yüksek olması için buhar sıcaklığı ve basıncın yüksek olması gerekmektedir. Kömür yakıtlı tesislere göre oldukça düşük verimlere sahip bu atık tesislerine yapılan ilave yatırımlar maliyet açısından riskli olup tesis verimleri çok yüksek değildir (Tezçakar ve Can, 2012).

#### **1.4.7.3.2. Gazlaştırma**

Gazlaştırma, biyokütle gibi karbon içerikli maddeleri yararlı gaz yakıtlara ve kimyasal maddelere dönüştüren kimyasal bir süreçtir. Direk yakmada enerji salınımı olurken, gazlaştırmada enerji kimyasal bağlara hapsedilir. Gazlaştırma sadece bir enerji dönüşümü değil, aynı zamanda bir kısım endüstriyel süreçlerde gerekli kimyasal hammaddelerin üretildiği önemli bir uygulamadır. Günümüzde gazlaştırma, katı hidrokarbonlarla sınırlı değildir. Metan gazının kısmi oksidasyonu, sentez gaz üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda ağır yağ kalıntılarının gazlaştırılması daha hafif hidrokarbonların üretimi için popülerlik kazanmıştır. Birçok büyük gazlaştırma tesisi kömür veya diğer hidrokarbonlardan kimyasal hammadde üretilmektedir. Odun kömürü (çar) üretmek için yapılan biyokütle pirolizi ilk büyük ölçekli gazlaştırma uygulaması olarak düşünülebilir.

18. yy.'da odunun aşırı kullanımı dolayısıyla oluşan odun kıtlığından dolayı kömürden kok üretilmeye başlandı ancak pirolizden elde edilen gazın yan ürün olarak kullanımını pek fazla rağbet görmemişti. İlk kömür gazı üretiminde sokak aydınlatması için gerekli olan gaz ihtiyacından esinlenilmiştir. 1798'de William Murdoch, kömür gazını (kasaba gazı olarak da bilinir) bina ve yerel şehir aydınlatması için kullanmıştır. Bu erken evrede, kömürden yapılan gaz esas olarak evleri ve sokakları aydınlatmak ve ısıtmak için kullanıldı. Kömür gazıyla yapılan bu aydınlatma, özellikle kısa kış günlerinde fabrikalarda çalışma saatlerini uzatarak Sanayi Devrimi boyunca üretim için enerji desteği oluşturmuştur. 1900'lu yılların başında ampulün kullanılması, aydınlatma için gaz ihtiyacını azaltırken ısıtma ve pişirme işlemlerinde kömür ve odunun gazlaştırılmasından faydalanılmaya devam edilmiştir. Doğal gazın keşfiyle biyokütle ve kömürün gazlaştırılması önemli ölçüde azalmıştır. İkinci Dünya Savaşı yıllarında petrol arzı bölgelerinin bombalanmasıyla, Almanya kömür gazından Fischer-Tropsch reaksiyonu ile yakıt elde etme mecburiyetinde kalmıştır (Basu, 2010). Bu yıllarda Avrupa'da çok sayıda motorlu taşıt biyokütle ve kömür gazlaştırma sistemleriyle elde edilen yakıtlarla çalışıyordu fakat İkinci Dünya Savaş'ından sonra Ortadoğu kaynaklı bol miktardaki petrol varlığı, taşıma ve kimyasal madde elde edilmesinde gazlaştırmaya olan ihtiyacın ortadan kalkmasına neden olmuştur. 1973 yılında baş gösteren petrol krizi, ithal petrole bağımlılığı azaltmak için gazlaştırma gibi alternatif enerji üretim teknolojilerinin yeniden ivme kazanmasına neden olmuştur. Isıtma için gaz sağlamanın yanı sıra, gazlaştırma, geleneksel olarak petrol kaynaklı kimyasal hammadde üretiminde büyük ticari kullanım bulmuştur. 2000'li yıllarda küresel ısınma ve bazı petrol sağlayan ülkelerdeki istikrarsız politikalar nedeniyle gazlaştırma teknolojilerindeki gelişmeler artmaya devam etmiştir (Basu, 2010). İklim değişikliği tehdidi, karbon açısından zengin fosil yakıtlardan uzaklaşma gereğini beraberinde getirmiştir. Nihayetinde günümüzde, gazlaştırma karbon-nötral enerji üretimi için gerekli olan doğal bir süreç olarak düşünülmekte ve alternatif enerji kaynakları içerisindeki önemini korumaktadır.

Gazlaştırmadaki işletme parametreleri; sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, aktarma zamanı olup bunlar nihai ürünleri etkilemektedir. Örneğin yavaş ısıtma hızı, düşük orta sıcaklık ve uzun alıkonma zamanı yüksek odun kömürü verimiyle sonuçlanmaktadır. Yüksek ısıtma hızlarında yüksek oranda katı verimi azaltılmakta, sıvı ve gaz verimi maksimum düzeye çıkarılabilmektedir. 647°C üstünde ve 15 dakikadan daha az alıkonma zamanlarında gaz oluşumu en üst düzeyde olmaktadır. Halbuki 347-647°C aralığında ve daha düşük

alikonma zamanlarında yüksek oranda sıvı ürün elde edilmektedir (Brown, 2011). Biyokütlenin gazlaştırılması, çok sayıda mümkün reaksiyon yolları nedeniyle kompleks bir doğaya sahiptir. Sonuç olarak gazlaştırma sürecinin istenilen standartlarda kontrolü ve işletilmesi zordur. Bu reaksiyonlar genellikle yüksek hızlarda gerçekleşir. Üç temel gazlaştırma prosesi: Piroliz, kısmi oksidasyon ve gaz dönüşümü olarak kabul edilebilir. Yıkıcı destilasyon olarak bilinen piroliz reaktif bir atmosfer yokluğunda termal bozunma olarak bilinmektedir. Piroliz gazlaştırma reaksiyonlarından önce ya da eş zamanlı olarak 300-400°C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ara ürünler CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve eser miktarda C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> olan hidrokarbonlardır (Kar vd., 2015). Tam yanma için kullanılan sitokiyometrik miktardan daha az oksijenle yapılan kısmi oksidasyon ve kısmi oksijenleştirme ile yükseltgenmiş ürünler elde edilir. Biyokütle gazlaştırma terminolojisinde reforming, bakır gibi başka bir reaktantın varlığında olan gazlaştırmadır. Gazlaştırma sürecinde meydana gelen reaksiyonları iki ana başlık altında incelenecek olursa, bunların birincisi gaz-katı reaksiyonları, bir diğeri ise gaz-faz reaksiyonlarıdır. Ayrıca sentez gazdan katalitik olarak hidrokarbon üretimi için önemli bir yöntem olan Fischer-Tropsch sentez reaksiyonunu da incelemek gerekmektedir.

#### 1.4.7.3.2.1. Gaz-Katı Reaksiyonları

Katı karbonun gaz ürünlere dönüştürüldüğü dört ana reaksiyon vardır ve aşağıdaki gibi özetlenebilir.

Tablo 6. Gaz-katı reaksiyonları (Brown, 2011).

Karbon-oksijen reaksiyonu	$C + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$	$\Delta H_R = - 110.5 \text{ MJ kmol}^{-1}$
Bağlanma reaksiyonu	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H_R = 172 \text{ MJ kmol}^{-1}$
Karbon-su reaksiyonu	$C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$	$\Delta H_R = 131.3 \text{ MJ kmol}^{-1}$
Hidrojenasyon reaksiyonu	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -74.8 \text{ MJ kmol}^{-1}$

Yüksek derecede ekzotermik olan karbon-oksijen reaksiyonu, piroliz, kurutma ve ısıtma gibi endotermik süreçlere enerji sağlaması açısından oldukça önemlidir.

Karbon-oksijen reaksiyonu ayrıca, odun kömürünün CO ve H<sub>2</sub>'ye gazlaştırılması için önem arz eden bağlanma ve karbon-su reaksiyonlarına da termal enerji sağlar. Hidrojenasyon reaksiyonu da karbon-oksijen reaksiyonu kadar olmasa da endotermik H<sub>2</sub> üretim sürecine enerji bakımından katkıda bulunur. Eğer gazlaştırma şartları altında kimyasal dengeye ulaşılabilsen, tüm katı karbon gaz ürünlere dönüştürülebilir fakat odun kömürünün, gaz ürünlerle yüksek sıcaklıktaki reaksiyonları kimyasal dengeye ulaşılmasına olumsuz olarak etki etmektedir. Sonuçta bu durum gazlaştırma ürünleri arasında yaklaşık ağırlıkça %10 odun kömürü oluşmasına neden olur (Puig vd., 2010).

#### 1.4.7.3.2.2. Gaz-faz Reaksiyonları

Piroliz sırasında ortaya çıkan uçucular, yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları oranda gaz-faz reaksiyonlarına katılırlar. Gaz ürünlerin nihai bileşimini belirleyebilmek için çok önemli olan iki reaksiyondan biri su-gaz yer değiştirme reaksiyonu, diğeri ise metan oluşum reaksiyonudur (Brown, 2011).

Su-gaz yer değiştirme reaksiyonu:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H_R = -41.1 \text{ MJ kmol}^{-1}$  (1)

Metan oluşum reaksiyonu:  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_R = -206,1 \text{ MJ kmol}^{-1}$  (2)

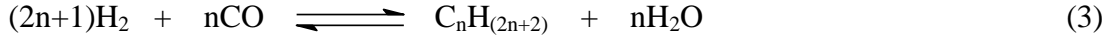
Su-gaz bağlanma reaksiyonları sentez gazdaki H<sub>2</sub> içeriğinin yükselmesini sağlarken, metan oluşum reaksiyonu sentez gazdaki metan miktarını artırarak sentetik doğal gaz üretimine katkıda bulunur. Buradaki iki reaksiyon da ekzotermik olup düşük sıcaklıklarda termodinamik olarak tercih edilen reaksiyonlardır (McKendry, 2002).

#### 1.4.7.3.2.3. Fischer-Tropsch Reaksiyonu

Fischer-Tropsch reaksiyonu ile dizel yakıtı da içeren bir dizi hidrokarbon sentezlenebilir. Düşük-orta düzey sıcaklıklarda, yüksek basınçlarda ve katalizör olarak geçiş metallerinin kullanıldığı Fischer-Tropsch sentezinde alkan ve parafinlerin çeşitli dağılımları elde edilir. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak Fischer-Tropsch ile kısa zincirli

benzin fraksiyonundan, orta-uzun zincirli jet yakıtlarına ve uzun zincirli dizel yakıtlara kadar alkanlar ve parafinler sentezlenebilir.

Denklik 3'te Fischer-Tropsch reaksiyonu gösterilmiştir:



#### 1.4.7.3.2.4. Sentez Gaz ve Temizlenmesi

Sentez gaz temel olarak karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H<sub>2</sub>) karışımıdır. Ayrıca sentez gazda, karbondioksit (CO<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), etilen ve etan gibi hidrokarbonlar, propan ve propilen gibi gazlaştırmadan kaynaklanan diğer bileşenler ve havanın gazlaştırılmasından kaynaklı azot bulunur. Sentez gaz, kimya ve enerji endüstrileri için önemli bir hammaddedir. Geleneksel olarak petrolden üretilen çok sayıda hidrokarbon sentez gazdan da üretilir. Sentez gaz kömür, petrol, biyokütle ve çeşitli hidrokarbon türevlerinden üretilir (Rios vd., 2018). Kömür ya da petrolden üretilen sentez gazla biyokütleden üretilen sentez gazı ayırt edebilmek için biyokütleden üretilen sentez gaza biyo-sentez gaz denmektedir. Sentez gaz uygulamalarının en önemlilerinden biri, taşınabilir sıvı yakıt elde etmektir. Güney Afrika Sentetik Yağ Limited firması kömürün Fischer-Tropsch senteziyle gazlaştırılmasından uzun yıllardır çok miktarda sıvı yakıt üretmektedir. Kömürden olduğu gibi aynı miktardaki sıvı yakıt biyokütleden de üretilir. Biyokütlenin gazlaştırılmasından hidrojen, su, karbon monoksit, karbondioksit, metan, alifatik hidrokarbonlar, benzen, toluen, az miktarda amonyak, hidroklorik asit ve hidrojen sülfür elde edilir. Sentez gaz üretmek için bu karışımdan karbon monoksit ve hidrojen gazı ayrılması gerekir. Bilindiği üzere sentez gaz önemli kimyasalların kaynağıdır. Sentez gazın bazı uygulamalarına bakılacak olursa bunlar:

- Rafinerilerde hidrojen üretimi
- Fischer-Tropsch sentezi kullanarak dizel ve benzin yakıt üretimi
- Amonyaktan gübre üretimi
- Kimya endüstrisi için metanol üretimi
- Yanma ile elektrik üretimi

olarak sıralanabilir.

Gazlaştırma, kömür veya biyokütleden sentetik gaz üretmek için tercih edilen önemli bir yoldur. Doğal gaz fiyatlarının düşük olması sebebiyle, günümüzde daha çok doğal gazdan sentez gaz üretimi yapılmaktadır fakat doğal gaz da tükenebilir bir fosil yakıt olduğu için zamanla miktarındaki azalma, beraberinde fiyat artışını getirecek ve gazlaştırma teknolojisiyle sentez gaz üretimi yeniden hak ettiği önemi kazanacaktır. Ana bileşeni metan olan doğal gazdan sentez gaz üretmek için buhar reformasyon reaksiyonu kullanılır. Bu reaksiyon aynı zamanda sentez gazın iki bileşeninden biri olan hidrojenin toplu üretimi için en yaygın kullanılan ticari yöntemdir. Buhar reformasyon yönteminde, metal bazlı bir katalizör (nikel) varlığında, yüksek sıcaklıklarda (700-1100°C), doğalgaz (CH<sub>4</sub>), buhar ile reaksiyona girer. Denklik 4'te buhar reformasyon reaksiyonu görülmektedir.



Gazlaştırmada üretilen ürün gazındaki hidrojen ve karbon monoksit oranı, reaksiyona giren gazların benzin, metanol ve metan gibi istenen ürünlere sentezinde kritik bir parametredir. İstenen üründeki oranlara bakılacak olursa; benzinin H<sub>2</sub>/CO oranı 0,5 ile 1 arasında iken, metanol için bu oran yaklaşık olarak 2'dir (Probstein ve Hicks, 2006). Ticari bir gazlaştırıcıda, ürün gazının H<sub>2</sub>/CO oranı tipik olarak 1'den daha düşüktür. Bu nedenle yer değiştirme reaksiyonu ile hidrojenin artırılması gerekir. Yer değiştirme reaksiyonu, ana gazlaştırıcıdaki sıcaklık ve diğer koşullar elverişli olmayabileceğinden, genellikle ayrı bir reaktörde gerçekleşir (Derek vd., 2012).

Biyokütle veya fosil yakıtlardan sentez gaz üretimi için iki ana yoldan biri düşük sıcaklıkta (<1000°C) yapılan gazlaştırma, diğeri ise yüksek sıcaklıkta (>1200°C) yapılan gazlaştırmadır. Çoğu düşük sıcaklıklı gazlaştırıcılarda, gazlaştırma ortamındaki hava, azot getirisinden dolayı istenmeyen bir durumdur. Bunu önlemek için gazlaştırma aşağıda belirtilen yollarla dolaylı olarak gerçekleştirilir:

- Bir oksijen taşıyıcısı (metal oksit) oksijeni hava oksitleyicisinden başka bir reaktöre aktarmak için kullanılır, burada gazlaştırma metal oksitin oksijeni kullanılarak gerçekleştirilir.
- Havadaki yanma reaksiyonu bir reaktöre uygulanır ve ısı taşıyıcı katılar bu ısıyı daha sonra gazlaştırmada kullanılmak üzere, ikinci bir reaktöre taşır.



- Ürün gazının azotla seyreltilmesi, gazlaştırma ortamındaki buhar veya oksijeni arttırmakla önlenir.

Düşük sıcaklıkta gerçekleşen gazlaştırma, karbon monoksit ve hidrojen ile birlikte ağır hidrokarbonlar oluşturan termokimyasal bir süreçtir. Bu ağır hidrokarbonlar diğer bazı uygulamalarda kullanılmak için parçalanarak daha hafif hidrokarbonlara dönüştürülür. Yüksek sıcaklıkta meydana gelen gazlaştırma, 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Burada biyokütle esas olarak hidrojen ve karbon monoksit'e dönüştürülür. Her durumda ürün gazı sentez reaksiyonlarda kullanılmadan önce temizlenmelidir. Sentez gazlar, demir ve kobalt bazlı katalizörlerin kullanıldığı Fischer-Tropsch reaksiyonunda kullanılmadan önce tar ve katalizörlerden gelen kirliliklerden özenle temizlenmelidirler. Sentez reaksiyonu için, yüksek gaz saflığına ihtiyaç duyulmaktadır, bu yüzden gaz, partiküllerden ve diğer kirletici gazlardan temizlenmelidir (Hanaoka vd., 2013). Ham sentez gaz üç temel yabancı madde çeşidi içerebilir. Bunlar: Katı parçacıklar (dönüşüme uğramamış çar ve kül), inorganik kirleticiler (halojenürler, alkaliler, sülfür ve nitrojen) ve organik kirleticilerdir (katran, aromatik bileşikler, karbon dioksit). Biyokütlerdeki kül cüruf gibi görünür. Düşük sıcaklıklarda kül ürün gazında kuru kül olarak kalır. Temizlemenin iki önemli yolundan biri, istenilen H<sub>2</sub> ve CO oranını temin etmek, ikincisi istenmeyen madde kirliliklerini bertaraf etmektir. Tablo 7'de çeşitli uygulamalarda üretilen gazın spesifik özellikleri verilmiştir (Basu, 2010).

Tablo 7. Çeşitli uygulamalarda üretilen gazın spesifik özellikleri (Basu, 2010).

Özellik	Hidrojen veya Rafineri	Amonyum Üretimi	Metanol Sentezi	FischerTropsch
Hidrojen İçeriği	>%98	%75	%71	%60
CO İçeriği	<10-50 ppm	[CO +CO <sub>2</sub> ] <20 ppm	%19	%30
CO <sub>2</sub> İçeriği	<10-50 ppm		%4-8	
Nitrojen İçeriği	<%2	%25		
Diğer Gazlar	N <sub>2</sub> , Ar, CH <sub>4</sub>	Ar, CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> ,Ar, CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> ,Ar, CH <sub>4</sub> ,CO <sub>2</sub>
Denge		Oldukça düşük	Oldukça düşük	Düşük
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> Oranı		%3		
H <sub>2</sub> /CO Oranı				0,6-2,0
H <sub>2</sub> /[2CO+3CO <sub>2</sub> ] oranı		350-550°C	300-400°C	200-350°C
Proses Basıncı	>50 bar	100-250 bar	50-300 bar	15-60 bar

Gazlaştırma neticesinde ortaya çıkan gaz ürünlerde kirlilik oluşturan partikül maddeler, reaktör tiplerine, besleme stokuna ve proses koşullarına bağlı olarak farklı oranlarda bulunabilmektedir. Akışkan yataklı reaktörlerde taşınan bu partiküller, yüksek basınçlı yatak materyalinden ve gaz akışına tutulan çardan oluşur. Tipik olarak daha küçük parçacık boyutlu çar, reaktör yatağındaki malzemedan daha az yoğun ve ufalanabilir, gevrek bir yapıya sahiptir. Gazlaştırıcıdan çıkan en küçük parçacıklar, alkali buhar yoğunlaşma aerosollerini olma eğilimindedirler (Brown, 2011). Katı partiküllerin boyutları 1mm'den 100 mm'ye hatta daha büyük boyutlara ulaşabilirler. Bu parçacıklar hammadde ve proses koşullarına göre farklı dağılımlar gösterirler. İnorganik içerik, alkali metalleri (potasyum ve sodyum), toprak alkali metalleri, silisi (SiO<sub>2</sub>), demiri ve magnezyum gibi diğer metalleri kapsayan bir dağılım gösterir. Az miktarda bulunan arsenik, selenyum, antimon, cıva, kurşun gibi eser elementlerin kaynağı fosil hammadde karbonudur ve çoğu işletme prosesinde bunların %99 gibi oranda temizlenmesi gerekir. Direkt yakma işlemlerinde bile bu kirlilik oluşturan partiküllerin toleransı en fazla 50 mg/m<sup>3</sup> kadardır. Partiküler madde ile ilgili yaygın sorunlar ele alınmadığında etkinlik ve güvenlik endişelerine neden olan kirlenme, korozyon ve erozyon durumları ile karşı karşıya kalınır. Bunların, hem basınçlı akışkan yataklı yarıcılarda (PFBC) hem de entegre gazlaştırma

kombine çevrim (IGCC) güç tesislerinde, türbin kanatlarındaki erozyona etkileri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Gangwal vd., 1989).

Biyokütlenin gazlaştırılması sırasında üretilen katranın partikül giderim teknikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Çoğu partikül uzaklaştıran cihazların çalışma sıcaklığı, katran yoğunlaşmasını önlemek ve partikül maddesinin yapışkanlığına ve topaklaşmasına engel olmak için katran yoğunlaşma noktasının üzerinde olmalıdır (Kar ve Keleş, 2015). Partikül madde giderimi için bir başka seçenek de filtre uygulamalarıdır. Filtre muhafazası tasarımı ve filtre seçimi, ürün gazlarından aşırı ısıyı gidermek ve parçacık yakalama işlemini optimize etmek için kullanılan anahtarlardır.

Periyodik tablodaki birçok metalin oksitleri ve özellikle geçiş metalleri  $H_2S$  (Hidrojen Sülfür) ile reaksiyona girer. Metal oksitlerin kullanıldığı reaksiyon ile sentez gazdaki  $H_2S$  miktarı etkili bir şekilde düşürülür. İşlenmiş sentez gazındaki asgari  $H_2S$  konsantrasyonu, sentez gaz bileşimi ve metal oksit bazlı denge konsantrasyonu ile belirlenir. Reaksiyon kinetiği,  $H_2S$ 'in bu denge konsantrasyonuna ulaşması için ne kadar hızlı tepki verdiğini belirler.

$ZnO$  (Çinko Oksit),  $H_2S$  giderimi için en yüksek termodinamik verimlerden birine ve 149 ila 371°C sıcaklık aralığında tüm aktif oksit malzemeleri arasında en iyi reaksiyon kinetiğine sahiptir. Kükürt kirleticileri daha çok karbonil sülfür ( $COS$ ) içeren hidrojen sülfür olarak görülür.  $H_2S$  gibi kükürt içeren kirletici maddeler, hammaddeye bağlı olarak, sentez gazda 0,1 mL/L'den, 30 mL/L'ye kadar değişen konsantrasyonlarda bulunabilir. Biyokütle, kömüre göre önemli ölçüde daha az sülfür içerir. Biyo-sentez gazdaki sülfür içeriği 0,1 g/kg-0,5 g/kg aralığında değişirken, kömürden üretilen sentez gazdaki sülfür içeriği 50 g/kg civarlarındadır (Stevens, 2001). Sülfürlü bileşikler metal yüzeylerinde korozyanlara neden olur. Sentetik gaz yakıldığında içerisindeki kükürtlü kirletici maddeler oksitlenerek  $SO_2$  şeklinde açığa çıkar. Çok az miktardaki kükürt bile sentez gazı temizlemek için kullanılan katalizörleri olumsuz etkileyebilir (Dou vd., 2002). Bu tür zararlı etkilerden kaçınmak için kükürt içeriğini milyarda bir seviyelerine kadar düşürmek gereklidir. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle giderilen sülfür kirliliği neticesinde elementel kükürt ve sülfürik asit gibi faydalı yan ürünler elde edilir (Hansson vd., 2004).

Sentez gazdaki nitrojen kaynaklı kirletici maddelerin çoğu az miktarda amonyak ve hidrojen siyanür ( $HCN$ ) içerir. Gazlaştırma ve yanmanın piroliz safhasında, hammadde içindeki protein yapılarından veya heterosiklik aromatik bileşiklerden dolayı azot serbest kalır. Burada açığa çıkan  $NH_3$  (Amonyak) ve  $HCN$  diğer kirleticilerde olduğu gibi

hammadenin yapısına, azot içeriğine ve süreç işletme parametrelerine bağlı olarak değişkenlik gösterir (Trembly vd., 2007).

Kükürt, klor, amonyak ve partikül madde ile karşılaştırıldığında, kömür kaynaklı sentez gazın içindeki ağır metalleri (civa, arsenik, selenyum ve kadmiyum) giderme teknolojileri fazla gelişmemiştir. Eser ağır metal elementlerin uzaklaştırılmasında ağırlık civa ve arsenik üzerine yoğunlaşmıştır. Doğalgaz endüstrisinde civa kontrol teknolojileri genellikle, gaz işleme sırasında alüminyum ve diğer metaller ile amalgamların oluşumundan kaynaklanan metalürjik arızaları gidermek için kullanılmaktadır. Reaktörde taşınan alkali bileşikler genellikle klorürler, hidroksitler ve sülfatlar şeklinde reaktörde aşağı akışlı süreçlerde, ciddi kirlenme ve korozyona neden olurlar. Alkali bazlı kompleks katalizörler ve kobalt, molibden, rubidyum, sezyum, lityum gibi geçiş metalleri, sentez gazdaki kirliliklerin giderilmesinde kullanılmaktadır (Brown, 2011). Biyokütlerdeki potasyum ve sodyumun yanı sıra, bazı ağır ve alkali metaller, gazlaştırma sisteminin yüksek sıcaklık bölümlerinde buharlaşır ve korozyon veya kül kirliliğine neden olabilecek soğutucu bölümlerinde yoğunlaşır. Gazlaştırma kazanlarında külün sinterleşme ve cüruflaşmasının önüne geçmek ve güç sistemlerinde sıcak korozyondan kaçınmak için alkali metal kirleticilerinin giderilmesi gerekir. Ayrıca katalizörler, alkali içeriklerine karşı çok hassastırlar ve biyokütlerde bulunan alkali seviyeleri ile kolayca zarar görebilirler. Bütün bunlar göz önünde bulundurulursa, sentez gazdaki alkali kirlilikler kilogram başına birkaç mikrogram seviyelerine kadar düşürülmelidir.

Katranın uzaklaştırılması, dönüştürülmesi ve imhası, ticari gelişmiş biyokütle gazlaştırma teknolojilerinin başarılı bir şekilde geliştirilmesi için aşılması gereken en büyük teknik zorluklardan biri olarak görülmektedir. Tarlar çıkış borularında ve partikül filtrelerde yoğunlaşarak tıkanmalara neden olduğu gibi içten yanmalı motorlarda yakıt hatlarını ve enjektörleri tıkayabilir. Ürün gazlarının bir gaz türbininde yakıldığı basınçlı kombine çevrim sistemlerinde alevli yanma ve kurumdan kaynaklanan erozyon oluşabilir. Termal bozunma, katalitik bozunmalar ve termal olmayan plazmalar, katran ayrışma hızlarını arttırarak kimyasal denge oluşmasını sağlamaktadırlar (Milne vd., 1998).

Biyokütle gazlaştırmasının ticari olarak yaygınlaştırılmasını sağlamak için üstesinden gelinmesi gereken teknik zorluklar mevcuttur. Gazlaştırma teknolojilerinin yüksek maliyetleri, ekonomik uygulanabilirlik açısından önemli zorluklar getirmektedir. Sentez gaz, gaz haline getirilmiş hammaddede bulunan yabancı maddelerden kaynaklı çeşitli kirleticiler içerir. Biyokütleden üretilen sentez gaz, HCl, HCN ve H<sub>2</sub>S gibi asit gazları aynı

zamanda amonyak ve karbonil sülfürleri (COS) de içerir. Bu bileşenlerin tümü, akıntı yönündeki yükseltme işlemlerinde kullanılan katalizörlerin zarar görmesini önlemek için büyük oranda giderilmelidir. Biyokütleden üretilen sentez gaz, doğal gaz veya diğer yüksek ısı değerli hammaddelerden elde edilen sentez gazdan daha fazla CO<sub>2</sub> içerir. Biyokütleden üretilen sentez gazın CO<sub>2</sub> içeriği, gazlaştırıcının termal verimliliğine ve çalışma koşullarına bağlıdır. CO<sub>2</sub> içeriği arttıkça, reaksiyon dengesinden dolayı denklik 5'te görüldüğü üzere üretilen sentez gazın COS içeriği de artar:



Fiziksel absorpsiyon yöntemleri, sentez gazdan CO<sub>2</sub>, COS ve H<sub>2</sub>S'i gidermek için etkili yöntemlerdir. Bu sistemlerde absorplayıcı olarak aminler veya metanol kullanılır. Biyokütleden üretilen sentez gaz, özellikle düşük gazlaştırma sıcaklıklarında (<650°C) üretildiğinde, önemli miktarda katran ve kurum içerir. Ayrıca gazlaştırma sistemlerinden elde edilen sentez gazlar aromatik türler de dahil olmak üzere önemli miktarlarda hafif hidrokarbonlar içerir. Sentez gazın iyileştirme işlemlerinde, katalizörlerin ve gazlaştırıcı yatağındaki adsorbanların zarar görmemesi için aromatik bileşenler uzaklaştırılmalıdır (Brown, 2011). Sentez gaz üretimindeki rekabetçi teknoloji ile birlikte, ürün gazın temizlenmesi uygulamalarındaki maliyet düşürülerek, sentez gazdan biyo-rafinerilerde yakıt üretim süreçlerinin gelişimi artarak devam etme eğilimindedir.

#### 1.4.7.3.3. Piroliz

Piroliz, düşük yoğunluklu biyokütlenin (~1,5 GJ m<sup>-3</sup>) ve diğer organik materyallerin, piroliz sıvısı gibi yüksek enerji yoğunluklu (~22 GJ m<sup>-3</sup> veya ~17 MJ kg<sup>-1</sup>) bir sıvıya, yüksek enerji yoğunluklu katı biyo-kömüre (~18 MJ kg<sup>-1</sup>) ve nispeten daha düşük enerji yoğunluklu (~ 6 MJ kg<sup>-1</sup>) sentez gaza dönüşümünde uygulanan termokimyasal bir süreçtir (Bridgwater, 1999). Temel olarak, piroliz, oksijensiz ortamda, organik materyallerin 400°C'den yüksek sıcaklıklara ısıtılmasını içerir. Bu sıcaklıklarda, organik maddeler termal olarak bir buhar fazı ve kalıntı katı faz (biyo-kömür) olarak ayrışır.

Piroliz buharının soğutulmasıyla polar ve yüksek molekül ağırlıklı bileşikler sıvı halde piroliz sıvısı olarak yoğunlaşırken, düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikler gaz

fazında (sentetik gaz) kalır. Piroliz reaksiyonları sırasında oluşan fiziksel ve kimyasal olaylar oldukça karmaşıktır ve biyokütle çeşidine ve reaktör türüne göre değişmektedir.

Piroliz binlerce yıldır biyo-kömür (çar) üretmek için kullanılmıştır. Geleneksel yakma fırınları çar üretimi sırasında açığa çıkan uçucuları havaya salarlar. Bu sistemlerin aşırı kullanımı, orman alanlarında azalmaya ve hava kirliliğine sebep olur (Namaalwa vd., 2007). Günümüz modern piroliz reaktörleri, piroliz sıvısı ve sentez gaz üretimi için uçucu bileşenleri tutmak üzere tasarlanmıştır (Laird vd., 2009). Tipik olarak, bir piroliz reaktörü, siklon ve yoğunlaştırıcıdan oluşur. Biyokütlenin reaktöre yüklenmesi ve çeşitli termokimyasal reaksiyonlarla hammadde ürünlere dönüştürülür. Reaktör içinde oluşan hava sirkülasyonu (siklon), katı ürünleri sıvı ürünlerden ayırır. Katı ürünler ayrıldıktan sonra, sıvı ürünler hemen yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılır ve piroliz sıvısı gaz ürünlerden ayrılır. Yoğunlaşmayan gazlar akışkanlık ve ısıtma için tekrar reaktöre gönderilir (Stevens vd., 2009). Bazı piroliz süreçlerinde, piroliz ürünlerinin kalitesini iyileştirmek, dönüşüm verimliliğini artırmak için katalizörler de kullanılmaktadır (Dickerson, 2013). Piroliz ünitelerinde kullanılan reaktör tipi işletme süreçlerine bağlıdır. Örneğin yavaş pirolizde kullanılan en yaygın reaktörler tambur şekilli, döner vidalı fırınlardır. Hızlı pirolizde ise sabit, akışkan yataklı, vakum ve ablativ piroliz reaktörleri tercih edilmektedir (Edwards, 2015). Biyokütleyi yenilenebilir enerji ürünlerine dönüştüren piroliz teknolojileri, sıcaklık ve süreç koşullarına bağlı olarak dört genel kategoriye ayrılabilir. Bunlar: Geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş pirolizdir. Vakum, ablativ, hidropiroliz ve ultrapiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur. Tablo 8'de bazı piroliz teknolojileri ve ilgili değişkenler verilmiştir.

Tablo 8. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Bridgwater, 1990).

Teknoloji	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ana ürünler
Karbonizasyon	>24 sa.	Çok düşük	400	Katı
Geleneksel	5-30 dk.	Düşük	600	Katı, sıvı, gaz
Hızlı	0,5-5 s	Çok yüksek	650	Piroliz sıvısı
Flash(sıvı)	< 1 s	Yüksek	<650	Piroliz sıvısı
Flash(gaz)	< 1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar
Ultra	<0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar
Vakum	2-30 s	Orta	400	Piroliz sıvısı
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	<500	Piroliz sıvısı
Metanoliz	< 10 s	Yüksek	<700	Kimyasallar

#### 1.4.7.3.3.1. Geleneksel Piroliz

Geleneksel piroliz sistemleri, verimi yüksek, düşük maliyetli ve sürekli sistemler olup ürünler; sıvı, katı ve gazdır. Bu piroliz yöntemi genellikle yüksek katı verimi elde etmek için uygulanır. Gaz ürün verimini arttırmak için 650°C'nin üstündeki sıcaklıklar tercih edilir. Ayrıca geleneksel pirolizde ısıtma hızı düşüktür ve açığa çıkan uçucular hızlı pirolizdeki gibi hızlıca ortamdan uzaklaştırılmaz.

#### 1.4.7.3.3.2. Yavaş Piroliz

Yavaş piroliz sistemleri "kömür ocakları" olarak bilinen ya da biyokütleyi, uzun alıkonma sürelerinde, oksijen olmadan yavaşça (1–10°C/dk.) 400°C ve üstüne ısıtan sürekli sistemlerdir. Genellikle çar üretimi için elverişli olan yavaş pirolizde nem içeriği ve parçacık boyutunun düşük ölçüde azaltılması, optimum sonuçlar almak için yeterli olabilmekte fakat aynı durum diğer piroliz yöntemleri için geçerli değildir. Örneğin; nem ve parçacık boyutu, hızlı piroliz işlemlerinde ürün verimi için oldukça önemlidir. Günümüzde özellikle metal endüstrisi için gereken kokun üretilmesinde yavaş pirolizden

faaydalanılmaktadır (Oktit, 2000). Yavaş pirolizden kütlece yaklaşık %35 ar, %30 piroliz sıvısı ve %35 kadar sentez gaz elde edilmektedir (Goyal, 2008).

Piroliz sıcaklığı arttıka biyokütle yapısındaki organik maddeler yanar; selüloz, hemiselüloz ve lignin bozunur, neticede yüksek sıcaklık ar oluşumunu azaltır. Yavaş pirolizde ar ve piroliz sıvısı verimleri, hammaddelerin özelliklerine ve çalışma sıcaklığına bağlıdır ancak ısıtma oranının verimler üzerindeki etkisi konusunda net bir eğilim yoktur (Muradov vd., 2012).

#### 1.4.7.3.3. Hızlı ve Flaş Piroliz

Hızlı pirolizde biyokütle kısa alıkonna zamanlarında (0,5-2 s), yüksek ısıtma hızlarında (10-1000°C/s), %65-80 piroliz sıvısı verimiyle pirolize uğratılır (Iribarren vd., 2012). Hızlı pirolizden ar ve sentez gaz da üretilmektedir. Üretilen sentez gaz miktarı arttıka ar ve piroliz sıvısı veriminde azalma olur (Li vd., 2004). Piroliz sıvısı verimi özellikle, hammadde özelliklerine ve piroliz parametrelerine bağlıdır (Roy ve Dias, 2017). Genellikle odunsu biyokütle türlerinde (kavak, orman atıkları, talaş vb.) piroliz sıvı ürün verimleri yüksektir. Odunsu biyokütleden sonra, en yüksek enerji içeriği sağlayan biyokütle örneklere kamışlar ve tarımsal kalıntılar (keten, buğday, buğday samanı, vb.) olarak sıralanabilir. Hammaddenin türü değiştiğinde pirolizdeki karakterler de değişir. Örneğin; yapılan bir çalışmada, buğday samanının pirolizinde sıcaklık 400°C'den, 550°C'ye ısıtıldığında piroliz sıvı ürün verimi sürekli artış gösterirken, keten talaşı ve testere talaşının pirolizinde 500°C'nin üstüne çıkıldığında, aynı sıvı ürün veriminde düşüş gözlenmiştir (Azargohar vd., 2013). Hızlı pirolizde, piroliz sıvısı, ar ve sentez gaz verimleri ayrıca parçacık boyutu ve biyokütle türüne göre değişkenlik gösterir. Parçacık boyutu arttıka, ısı aktarım hızı düşer, ar retimi artarken piroliz sıvısı ve sentez gaz verimi düşer (Sharma vd., 2015).

Hızlı pirolizde biyokütle çoğunlukla buhar, aerosol ve odun kömürü üretmek için çok hızlı bir şekilde bozunur. Soğutma ve kondenzasyon ile ısı değeri petrol yakıtın yarısı civarlarında olan koyu kahverengi, homojen bir sıvı elde edilir. Yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği biyokütle örneklere genellikle düşük kül içerikli olanlardır. Biyokütle parçacıklarının termal iletim katsayısı düşük olduğundan yüksek sıcaklık transferi sağlanmak isteniyorsa, biyokütle parçacıklarının genellikle 3 mm'den daha düşük olacak şekilde öğütülmesi gerekir.



Birçok biyokütleden maksimum sıvı ürün verimi elde edilmesi için, parçacıklar 500°C civarlarında pirolize uğratılmalıdır. 2 s'den daha kısa alıkonma zamanları ikincil reaksiyonları düşürerek sıvı ürün veriminin artışına neden olur. Oluşan çarın hızlı bir şekilde uzaklaştırılması buharların parçalanma tepkimelerini önler (Czernik ve Bridgwater, 2004). Yüksek sıcaklık ve ısıtma hızında gerçekleşen flaş pirolizde parçalanma reaksiyonları oldukça hızlıdır ( $10^3$ - $10^4$ °C/s). Flaş piroliz 0,5 saniyeden daha düşük alıkonma zamanlarında gerçekleşir ve sıvı verimi %80-85'e kadar çıkabilir (Amutio vd., 2012). Bütün flash piroliz işlemleri yüksek sıcaklıklarda kısa alıkonma sürelerine gerçekleştirilir. Flash piroliz genellikle atmosfer basıncında, hidropiroliz ise genellikle 20 MPa'lık bir basınçta gerçekleşmektedir.

#### **1.4.7.3.3.4. Pirolizi Etkileyen Değişkenler**

##### **1.4.7.3.3.4.1. Sıcaklık**

Piroliz süreçlerinde en önemli parametrelerden biri olan sıcaklık, pirolizin ürün miktarlarının hepsinde oldukça önemli etkilere sahiptir. Yapılan çalışmalarda, piroliz sıcaklığının artması ile biyo-kömür veriminde düşüş gözlenmiş, sıvı fraksiyonun ikincil reaksiyonları ve diğer çar ayrışma reaksiyonları artan sıcaklıklarla artmış, 600°C'nin üstüne çıktığında ise gaz ürün verimleri artmıştır (Kar ve Keleş, 2013 ; Zhou vd., 2013 ; Pütün, 2010). Sıcaklığın sıvı ve gaz ürün verimlerine etkisi, katı ürünlere göre daha kompleks ve karmaşıktır. Yapılan çalışmaların da desteklediği üzere özellikle 550°C'nin üstüne çıktığında, buhar ayrışmasına neden olan ikincil bozunma reaksiyonları ile yoğunlaşmış sıvı ürün verimleri azalır (Bridgwater ve Peacocke, 2000).

##### **1.4.7.3.3.4.2. Isıtma Hızı**

Biyokütlenin pirolizinde, ürün dağılımı ve kimyasal bileşimi etkileyen parametrelerden biri de ısıtma hızıdır. Yalnız ısıtma hızı, ürün dağılımı ve bileşiminde çok fazla etkili değildir. Bu sebeple ısıtma hızı incelenirken alıkonma süresi ve sıcaklık değişkenleri de dikkate alınmalıdır.

Yüksek ısıtma hızı, kısa ve orta alıkonma sürelerinde, yüksek sıcaklıklarda en yüksek gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda en düşük sıvı ürün verimi elde edilir. Düşük ısıtma hızı ve uzun alıkonma sürelerinde; düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın, gaz ürün verimi ise daha düşüktür (Probstein ve Hicks, 1983). Daha yüksek ısıtma hızı, uçucuların hızlı bir şekilde oluşmasını sağlarken, daha düşük ısıtma hızı, uçucuların uzun süre alıkonması ve neticede çar oluşturan polimerizasyon reaksiyonlarının oluşmasını sağlar (Asadulah vd., 2010).

#### **1.4.7.3.3.4.3. Parçacık Boyutu**

Biyokütlenin düşük ısı iletim katsayısı, piroliz esnasında ısı transferini olumsuz yönde etkilemektedir. Parçacık boyutu ısı transferi ile doğrudan ilişkilidir ve biyo-yakıt verimini ve özelliklerini etkiler. Parçacık boyutu dağılımının piroliz ürünlerindeki verimi üzerindeki etkilerini doğru anlamak, piroliz reaksiyonlarının alıkonma zamanlarını optimize etmeye yardımcı olur. Piroliz işlemi sırasında hammaddenin parçacık boyutunun ısı ve kütle transfer oranını ve uçucu maddenin salınım oranını etkilediği bilinen bir gerçektir (Aysu ve Küçük, 2014). Daha büyük biyokütle parçacıkları için, gaz fraksiyonunun verimi, daha küçük parçacıklardan elde edilen verimden daha yüksektir. Daha büyük biyokütle parçacıklarının, uçucu maddenin alıkonma süresini arttırdığı dolayısıyla katranın ikincil parçalanma reaksiyonlarına katkıda bulunduğu ve gaz ürün verimini arttırdığı bilinmektedir. Nispeten daha büyük parçacık boyutlu biyokütlenin kullanıldığı piroliz işleminde, pirolizin parçacıkların yüzeyinde gerçekleştiği görülürken, daha küçük biyokütle parçacıklarının kullanıldığı piroliz işleminde, ısı transferinin daha iyi olması sonucunda daha fazla biyo-yakıt verimi elde edilmiştir. Düşük ısı aktarım hızı nedeniyle, daha büyük parçacık içindeki eş zamanlı sıcaklık artışı beklenenden daha düşüktür ve böylece piroliz işlemi verimli yanma olmadan tamamlanır, bu da daha düşük piroliz sıvı ürün verimi demektir (Choi vd., 2012).

#### **1.4.7.3.3.4.4. Sürükleyici Gaz Akış Hızı ve Alıkonma Süresi**

Biyokütlenin piroliz süreci normal, sürükleyici gaz, su buharı ve hidrojen ortamlarında gerçekleştirilmektedir. Sürükleyici gazlar genellikle inert He, N<sub>2</sub>, Ar gibi

gazlardır. Normal piroliz ortamına göre sürükleyici gazın kullanıldığı piroliz işlemlerinde sıvı ürün verimi daha yüksektir. Bunun nedeni, sürükleyici gazın birincil piroliz ürünlerini ortamdaki hızla uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin gerçekleşmesini önlemesi ve böylece kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimeler, katı yüzeyinde, tekrar katı ürünün birikmesi ya da ortamdaki hızla ayrıştırılmayan buharların düşük molekül ağırlıklı yapılara dönüşümü şeklinde olmaktadır. Sürükleyici gazın kullanıldığı piroliz şartlarında oluşan buhar çok hızlı yoğunlaşmaz. Yoğunlaşma soğutucular kullanılarak gerçekleştirilir (Beaumont ve Schwob, 1984). Piroliz esnasında oluşan buharların piroliz ortamında tutulma müddetine alıkonma zamanı denmektedir. Bu sürenin kısa olması, sıvı ürün verimine olumlu anlamda etki eder. Piroliz buharları ortamdaki hızla uzaklaştırılırsa, gaz ürün oluşumunu teşvik eden ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini engeller. Alıkonma süresinin kısa olması ayrıca koklaşma tepkimelerini önleyerek gaz ve katı ürün verimlerinin azalmasını, sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır (Uzun vd., 2006). Uçucu maddelerin alıkonma süresi arttıkça, gaz ürün verimleri yükselmektedir. Birincil piroliz ürünlerinin bozunma reaksiyonları bu artışın nedenlerinden biri olarak gösterilebilir (Chen vd., 2003).

#### **1.4.7.3.3.5. Pirolitik Sıvı Ürün (Piroliz sıvısı)**

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünler piroliz sıvısı olarak bilinir ve bu piroliz sıvıları koyu kahverengi renkte, serbest akışlı, kuru bazda yaklaşık %35-40 oksijen içeren, yüksek polariteli organik sıvılardır (Bridgwater ve Czernik, 2004). Piroliz sıvısı yakıt olarak gelecek vadede bir üründür, çünkü katı biyokütle göre daha yüksek enerji yoğunluğu sunar, kolayca depolanabilir ve taşınabilir (Garcia vd., 2015). Petrol kaynaklı yakıtlara göre biyokütle sıvı yakıtı, düşük oranda kükürt, nikel ve vanadyum içerdiğinden çevre dostu bir yakıt olarak değerlendirilebilir. Her ne kadar çevreyle barışık bir yakıt olsa da, piroliz sıvısının yanması durumunda açığa çıkacak gazlar nispeten zararlı ve kirletici gazlardır (Bridgwater ve Peacocke, 2000). Biyokütle sıvı içinde ticari uygulamalarda ilerleme kaydedilmiş yakıtlar; biyo-dizel (biyo-motorin), biyo-etanol, biyo-gaz ve odun kömürüdür. Biyokütle yakılarak gaz ürüne, gazdan sıvı ürüne geçilerek üretilen piroliz sıvısı da giderek artan ve geliştirilen endüstriyel uygulamaya sahip teknolojilerdendir. Piroliz sıvıları enerji sektöründe; biyo-elektrik eldesinde ve alternatif ticari motor yakıtı olarak değerlendirilebilmektedir. Biyokütleden ısı ve elektrik, doğrudan ve dolaylı yakma

yöntemleri ile elde edilmektedir. Biyo-biriket, biyo-pelet, piroliz sıvısı ve biyo-gaz gibi yakıtlardan ısı ve/veya elektrik elde edilmesi mümkündür. Biyokütle tek başına veya kömür ile birlikte yakıt olarak kullanılabilir. Maliyeti düşük "Biyokütle-Kömür Birlikte Doğrudan Yakma Teknolojisi" en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. "Dolaylı Biyokütle-Kömür Yakma Teknolojisi" ile biyokütle önce gazlaştırılmakta (Biyokütleden Gaz Yakıt Üretimi: BTG), gaz ürün temizlenip yakılarak biyo-elektrik üretilmektedir. Ayrıca biyokütle doğrudan veya dönüşüm ürünlerinin kullanımı ile kojenerasyon teknolojisinde değerlendirilebilmektedir (Karaosmanoğlu, 2006). Lignoselülozik biyokütleden hızlı piroliz yöntemiyle elde edilen piroliz sıvıları, hem fiziksel hem de kimyasal bileşimleri açısından fosil yakıtlardan oldukça farklıdır (Lehto vd., 2014). Tablo 9, tipik odun temelli bir piroliz sıvısının bazı özelliklerini özetlemektedir.

Tablo 9. Odun türevi ham piroliz sıvısının tipik özellikleri (Bridgwater, 2012).

<b>Fiziksel Özellikler</b>	<b>Değer</b>
Nem içeriği	%25
pH	2,5
Özgül Ağırlık	1,20
C	%56
H	%6
O	%38
N	%0-0,1
Üst Isıl Değer	17 MJ/kg
Viskosite	40-100 MPa s
Katı parçacık(aktif kömür)	0,1%
Vakum damıtma kalıntıları	>%50

Biyokütleden üretilen bu sıvı yakıtlar yüksek su içerikli, önemli derecede asılı katılar içerebilen ve aynı zamanda geleneksel fosil yakıtlardan daha yüksek yoğunluğa sahip sıvılardır. Ayrıca petrol türevi yakıtların yarısından daha az ısıl değere sahiptirler ve ısıtıldıklarında polimerize olmaya elverişlidirler. Piroliz sıvıları kimyasal olarak, ağırlıkça %35-40 (kuru bazda) oksijen içeren polar sıvılar iken, petrol türevi yakıtlar sadece ppm

seviyelerinde oksijen içerirler. Piroliz sıvısı yüzden fazla bileşimi bünyesinde barındıran yapısıyla, yüksek viskozite ve korozif etkilere sahiptir (Ingram vd., 2008). Bu özellikler piroliz sıvısının taşıt yakıtı olmasını engellemektedir. Bu yüzden piroliz sıvısının kalitesinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Tüm bu olumsuz etmenlere rağmen, mevcut tesislerde yapılan bazı modifikasyonlarla ticari motorlarda piroliz sıvısı yakmak mümkündür. Bu yolla piroliz sıvısı, ısıtmada ağır fueloilin yerini almak üzere uygulanmıştır (Garcia vd., 2015).

Piroliz sıvı ürünlerinin yüksek su içeriği, düşük enerji yoğunluğuna sebep olur. Adyabatik alev sıcaklığını ve yerel yanma sıcaklıklarını düşürür, aynı zamanda buhar fazındaki nispeten yüksek buğulanma sıcaklığı ve yüksek özgül ısı nedeniyle yanma reaksiyon hızlarını düşürür (Shaddix ve Hardesty, 1999). Buna ek olarak, yüksek su içeriği, ateşlemede zorluklara neden olur ve sıkıştırma ile ateşlemeli motor uygulamalarında buharlaşma hızını azaltarak ateşleme gecikme zamanını artırır. Ayrıca, aşırı ağır ön ısıtma, suyun ve diğer düşük kaynayan bileşiklerin erken buharlaşmasına dolayısıyla yakıt hattında zorluklara neden olabilmektedir (Shihadeh ve Hochgreb, 2002; Moloodi, 2011). Su varlığı, viskoziteyi düşürerek piroliz sıvısının atomizasyon özelliklerini geliştirir. Ayrıca, yanma odasındaki alevi ve lokal sıcaklıkları düşürerek termal NO<sub>x</sub> emisyonlarını düşürür (Williams, 1990). Bununla birlikte, piroliz sıvısının su içeriğinin çok yüksek olması yanmanın alev kararlılığını ve kontrol edilebilirliğini riske atabilir. Bu da yanmamış parçacıkların toplam emisyonlarının yüksek olmasına neden olabilir (Lehto vd., 2014). Piroliz sıvısında bulunan inorganik madde içeriği, bu sıvının yakıt olarak kullanılmasında birkaç olumsuz etkiye sahiptir. Saklama sırasında katı parçacıklar sıvı ürünlerin dibinde tortulaşma yaparak sıvının zamanla bozunmasına (aging) sebep olur. Ayrıca bu katı parçacıklar pompalarda erezyona, yanma odalarında aşındırıcı etkilere, püskürtme nozullarında tıkanmaya sebep olmaktadır. (Oasmaa vd., 2005; Oasmaa vd., 2001). Piroliz sıvısının taşınması, depolanması, kararlılığı, püskürtme kalitesi ve yanma davranışı göz önüne alındığında, katı parçacık içeriği (çar) yerine düşük karbonhidratlı yağlar tercih edilmektedir (Lehto vd., 2014).

Yanmanın gerçekleşeceği sistemlerde kullanılacak yakıtlarda, pompa ve boru hatlarının tasarımını etkileyen yoğunluk, yüzey gerilimi ve viskozite parametreleri dikkate alınmalıdır. Daha da önemlisi piroliz sıvısındaki bu parametreler, damlacık boyutu atomizasyon kalitesi, yanma ve emisyonların verimliliği üzerinde de oldukça etkilidir. Yanma odasına püskürtülen sıvı yakıtın damla boyutu sıvının viskozitesi, yüzey gerilimi ve

yoğunluğu arttıkça artar. Yakıtın akma noktası, yakıtın pompalanabileceği en düşük sıcaklığın bir göstergesidir. Pompalanabilme için önerilen üst sınır yaklaşık 600 cSt'dir.

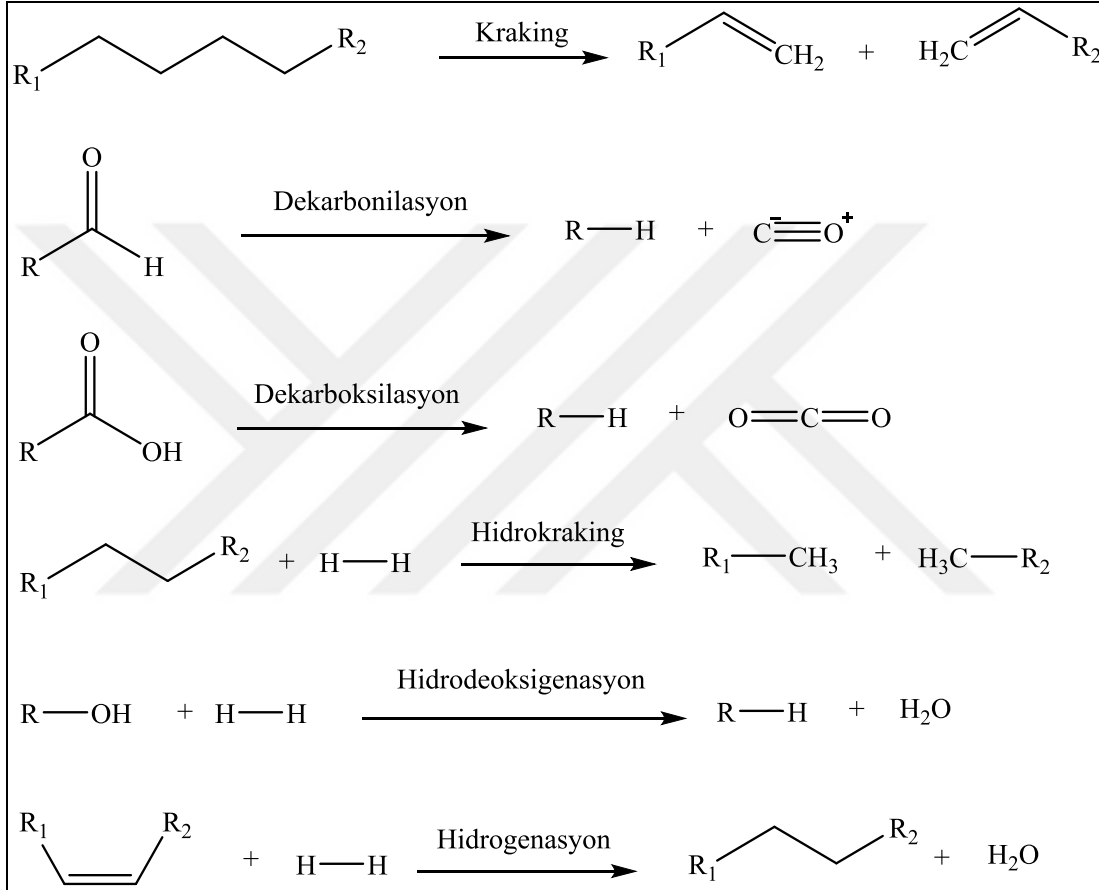
Sıvının yüzey gerilimi dış kuvvetlere direnmeye izin veren bir özelliktir. Oda sıcaklığında 28-40 mN/m olan piroliz sıvısının nispeten yüksek yüzey gerilimi, kuvvetli hidrojen bağları nedeniyle, yüksek yüzey gerilimli olan fazla miktardaki sudan kaynaklanmaktadır (Tzanetakis vd., 2008).

Hızlı pirolizden elde edilen piroliz sıvısı kuru bazda %35-40 civarında oksijen içerir ve bu sıvının yapısında tanımlanan 300'den fazla bileşenin çoğunda oksijen bulunmaktadır. Piroliz sıvısı, yüksek oksijen içeriği nedeniyle hidrokarbon yakıtlarla karışmaz ve bu da hem kuru hem de nemli bazda düşük enerji yoğunluğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, yanma uygulamalarında belirli bir termal çıktıyı korumak için piroliz sıvısının hacimsel ateşleme hızı önemli derecede daha yüksek olmalıdır (Lehto vd., 2014). Piroliz sıvıları buhar fazından geri kazanıldıklarında tamamen buharlaştırılmazlar. Piroliz sıvısından suyu tamamen uzaklaştırmak için sıvı 100°C veya üzerinde ısıtılırsa, hızla gerçekleşen tepkimeyle orijinal sıvının ağırlıkça %50'si kadar katı bir kalıntı ve uçucu organik bileşikler ihtiva eden bir miktar damıtılmış katı madde oluşur.

Normal koşullarda, piroliz sıvısı çelik ve plastik bidonlarda saklandığında, yavaş yavaş değişmekte fakat herhangi bir test uygulamasında kullanılmasını engelleyecek bir bozunma olmadan başarıyla depolanabilmektedir. Aging zamanla viskozitede bir artışla ortaya çıkan, ikincil reaksiyonların neden olduğu çokça bilinen bir durumdur. Bu durum etanol veya metanol gibi sıvıların ilavesi ile geciktirilebilmektedir. Aşırı ilave durumlarında faz ayrımı gerçekleşmekte ve çar oluşumu ile hızlanıp şiddetlenmektedir (Diebold, 2002). Piroliz sıvısı kullanımı yaygınlaştıkça çevre, sağlık ve güvenlik konularına dikkat daha fazla yoğunlaşacaktır. 2005 yılında tamamlanan bir çalışmada dünya genelindeki yirmi bir ticari piroliz sıvısı üreticisinden alınıp incelenen numunelerin toksite, ekotoksite çalışmaları yapılmıştır (Brown, 2011). Sonuçlar kapsamlı ve karmaşık olsa dahi biyokütle pirolizinden elde edilen piroliz sıvısı, çevre, sağlık ve güvenlik anlamında önemli bir risk taşımamaktadır.

### 1.4.7.3.3.6. Katalitik Piroliz

Piroliz sistemine katalizör ilavesi Şekil 3'te görüldüğü gibi bozunma (kraking), dekarbonilasyon, dekarboksilasyon, hidrokraking, hidrodeoksijenasyon ve hidrojensasyon gibi reaksiyonları arttırmaktadır.



Şekil 3. Katalitik iyileştirme (yükseltme) reaksiyonları (Dickerson ve Soria, 2013).

Katalitik iyileştirme, oksijenli bileşiklerin H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> oluşumu ile uzaklaştırılması, molekül ağırlığının azaltılması ve kimyasal yapıların petrokimyasal ürünlere benzemek suretiyle piroliz sıvısının özelliklerini iyileştirir. Sıvı yakıt elde edilmesi için biyokütle, çok yüksek bir potansiyele sahiptir. Biyokütlenin piroliziyle elde edilen piroliz sıvısı, zayıf termal kararlılıkta, yüksek oksijen içerikli, yüksek viskoziteli, korozif bir sıvı olması dolayısıyla bu pirolitik sıvının benzin ve dizel yakıtlar gibi kullanılabilmesi için iyileştirilmesi gerekmektedir (Czernik ve Bridgwater, 2004).

Piroliz sıvısının, benzin, mazot ve LPG (sıvı petrol gazı) yakıtların kalitesine ulaşması için fiziksel yöntemler (filtrasyon, çözücü ilavesi, emülsifikasyon), gazlaştırma, esterleştirme (esterifikasyon) ve katalitik uygulamalarla yakıtta iyileştirme yapılmaktadır. Piroliz sıvısından hidrokarbon yakıt üretiminde kullanılan iki önemli katalitik uygulamadan biri katalitik kraking (bozundurma), diğeri ise hidrojenle zenginleştirme (hidrodeoksijenasyon) metodudur (Bridgwater, 2012). Hidrodeoksijenasyonda piroliz sıvısı bileşenleri, hidrokarbon bileşikleri ve su oluşturmak üzere, orta derece sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında hidrojenle reaksiyona girerler (Gopakumar vd., 2012; French ve Czernik, 2010). Katalitik krakingin, atmosfer basıncında olması ve ekstra hidrojen tedariki gerektirmeyen bir ortamda gerçekleşmesi sebebiyle, hidrodeoksijenasyona kıyasla birçok avantajı vardır (Thangalazhy-Gopakumar vd., 2011).

#### **1.4.7.3.3.6.1. Hidrodeoksijenasyon (Hidrojenle zenginleştirme)**

Hidrojenle zenginleştirme işlemi Ni-Mo, Co-Mo, ve oksit yapılarının alümina destekli katalizörlerle, yüksek basınçlı hidrojen ve CO ortamında yapılır. Bu yöntemle piroliz sıvısının yapısındaki oksijen uzaklaştırılarak enerji yoğunluğu artırılır. İki aşamalı hidrodeoksijenasyonun ilk aşaması hidrojenle muamele, ikinci aşaması ise katalizör ile birlikte nispeten daha düşük sıcaklıkta hidrojenle muameledir. Bu iki aşamadan oluşan işlemler sonucunda elde edilen ürün alkanlardan oluşan yakıt özelliğindedir (Zhang vd., 2007).

#### **1.4.7.3.3.6.2. Katalitik Kraking**

Katalitik kraking, hidrodeoksijenasyon işlemi gibi ortama hidrojen uygulanmasına gerek yoktur ve bu işlemde oksijen, su ve CO<sub>2</sub> olarak bileşiklerin yapısından uzaklaşmaktadır.

Hidrodeoksijenasyon ile kıyaslandığında kraking yöntemi, yüksek aromatik içerikli ve yüksek kalitede taşıt yakıtı özelliği gösteren sıvı ürün vermektedir. Katalitik piroliz işleminde açığa çıkan buharlar anında katalitik parçalanmaya uğrar. Bu şekilde piroliz sıvısı daha az oksijen içeriğine sahip olur ve deoksijenasyon işlemi, buhar fazında piroliz ile aynı zamanda gerçekleştiği için, tekrar ısıtma sırasında yoğunlaşmış moleküllerin



polimerleşip kok oluşturmaya önlenmiş olur (Carlson vd., 2011). Hammadde, katalizör ve piroliz buharlarının birbiriyle etkileşimine göre, katalitik piroliz işlemi iki farklı şekilde uygulanır. Bu uygulamaların birinde hammadde katalizör ile karıştırılır ya da reaktördeki katalizör yatağına beslenerek piroliz gerçekleştirilir (katalizörle karıştırma yöntemi). Diğer uygulamada ise piroliz buharları reaktörün içine veya hemen dışına yerleştirilmiş sabit katalizör yatağının içinden geçirilir (katalizör yatak yöntemi) (Antonakou vd., 2007). Katalizörle karıştırma yönteminde katalizör, ya biyokütle ile direk karıştırılır ya da biyokütlenin ıslak emdirilmesi ile uygulama yapılır. Piroliz reaktöründe biyokütle ve katalizör arasındaki fiziksel yüzey teması nedeniyle, katalizörle karıştırma işlemi, piroliz buharlarının katalizör ile derhal etkileşime girmesine izin verir ve böylece piroliz buharları katalizör yüzeyinde adsorbe edilerek katalizör gözeneklerine dağılırlar. Çalışmalar, katalitik karıştırma yönteminin, piroliz sıvısının bileşenlerinin parçalanmasında, aromatikleştirme ve deoksijenasyon açısından daha iyi kütle transferi sağladığını göstermiştir (Uzun ve Sarioğlu, 2009). Katalizörle karıştırma yönteminin kullanıldığı bir katalitik piroliz sürecinde, ağırlıkça 1/9 (katalizör/biyokütle) oranı ile %45 aromatik ürün verimi elde edilirken, katalizör yatak yönteminde ağırlıkça 1:5 (katalizör/biyokütle) oranı ile yapılan katalitik pirolizde aromatik ürün verimi %9,8 olarak bulunmuştur. Burada katalizörle karıştırma yöntemi ile, biyokütle yapısındaki ligninin etkin bir şekilde parçalandığı dolayısıyla aromatik ürün veriminin arttığı söylenebilir (Thangalazhy-Gopakumar vd.,2011). Biyokütlenin katalizörle karıştırılmasıyla yapılan katalitik piroliz çalışmalarında; katalizör olarak MgO ve ZnO gibi metal oksitler kullanılmış, neticede piroliz sıvısının yapısındaki H/C oranının petrol yakıtına benzerlik bakımından iyileştiği, aromatik ve alifatik yapıların arttığı, ısı değerinin yükseldiği ve karboksilik asit içeriğinin azaldığı tespit edilmiştir (Zhou vd., 2013 ; Pütün, 2010). Karıştırma metodunda hammadde ve katalizör arasında oldukça iyi bir yüzey etkileşimi olmaktadır. Ayrıca, katalitik piroliz esnasında oluşan tüm buharlar katalizör yüzeyine adsorbe olurlar ve katalizör gözeneklerinde katalitik parçalanmanın gerçekleşmesi için daha iyi difüze olurlar.

Diğer taraftan katalizör yatağı yöntemiyle yapılan pirolizde, başta oluşan buharlar katalizör yüzeyine adsorbe olurlar ve gözeneklere nüfuz ettikten sonra aromatik hidrokarbonlara parçalanırlar. Bu reaksiyon özellikle yüksek miktarda biyo-kömür oluşumuna sebep olurken buharların katalizör gözeneklerine nüfuz etmesini engeller. Diğer taraftan, katalizör yatak yönteminde oluşan birincil bileşikler, katalizör yatağına henüz ulaşmadan, kararlı ikincil ve üçüncül bileşiklere dönüşürler ki bu durum piroliz sıvısının

kalitesini düşürmektedir. Bu nedenle katalizörle karıştırma işlemi, katalizör yatak yöntemine göre daha iyi kütle transferi, yüksek aromatik ve hidrokarbon ürün verimi sağlamaktadır.

#### 1.4.7.3.3.6.3. Bazı Önemli Katalizörler ve Uygulamaları

Günümüzde katalizörler genellikle piroliz sıvılarının ve onlardan üretilen biyo-yakıtların iyileştirilmesi (yapıdaki oksijeni ve suyu azaltıp, hidrojen miktarını artırma, ikincil ve üçüncül istenmeyen parçalanma tepkimelerini önleme, kok oluşumunu azaltma, H/C oranını petrol eşdeğeri yakıtlara yaklaştırma, ısıl değeri artırma, alifatik ve aromatik ürün verimini artırma, korozifliğe neden olan asidikliği azaltma vb.) ile birlikte, istenilen sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır.

Metal oksit katalizörlerinin piroliz ürünlerinin miktarı ve kalitesi üzerindeki etkileri, literatürde geniş olarak çalışılmış ve değerlendirilmiştir. Özellikle birer katalizör olarak metal oksitler biyokütlenin bozunma sıcaklığı üzerinde etkili katalizörlerdir. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi alumina destekli bir geçiş metali katalizörünün piroliz işleminde kullanılmasıyla, daha düşük sıcaklıkta uçucu gazlar giderilebilir (Kim vd., 2009).

Yüksek gözenek boyutlu, geçiş metalleri katkılı Titanyum katalizörlerden biri olan Ni/TiO<sub>2</sub> katalizörünün kullanıldığı bir katalitik piroliz uygulamasında, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon tepkimelerine bağlı olarak piroliz sıvısının yapısında su, CO ve CO<sub>2</sub> şeklinde var olan oksijen miktarında azalma tespit edilmiştir. Piroliz esnasında oluşan uçucular, mevcut katalizör (Ni/TiO<sub>2</sub>) varlığında, hidrokarbonlar ve fenolik bileşikler gibi istenilen ürünlere dönüştürülmüştür. Ayrıca bu katalizör; maliyetinin, korozif etkilerinin, toksitesinin düşük olması ve kolay bulunabiliyor olması gibi nedenlerden dolayı tercih edilmiştir (Holmes vd., 2012).

Alimüna destekli NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörlerinin kullanıldığı bir katalitik piroliz uygulamasında istenen piroliz ara ürünleri olan benzen, toluen, ksilen ve naftalen oluşumunda CoMo-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörünün daha etkin olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile ağırlıkça %51,82'lik nispeten yüksek verimle metan (CH<sub>4</sub>) elde edilmiştir (Wang vd., 2008).

Doğu Dev Rezene bitkisinin (*ferula orientalis* L.) pirolizinde, ZnO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oksit katalizörlerinin etkisinin araştırıldığı çalışmada; biyokütle dönüşümü açısından ağırlıkça %79.94 piroliz dönüşüm oranı ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü, ZnO' dan daha etkili olarak

değerlendirilmiştir. Bununla birlikte katalizörlerin piroliz sıvısı verimi üzerindeki etkileri de farklıdır; şöyle ki ZnO katalizör miktarının artışı ile sıvı ürün verimi artarken, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizör miktarının artırılması ile sıvı ürün veriminde azalma gözlenmiştir. Bu sonuçlardan elde edilen bir diğer değerlendirme ise, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün gaz ürün oluşumunu arttırdığıdır (Aysu ve Küçük, 2014).

Sodyum esaslı bir alümina katalizör olan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile çam odunu talaşının katalitik pirolizinde ağırlıkça %20 katalizör kullanımının, katalitik olmayan pirolize göre, sıvı ürün verimini düşürdüğü, dekarboksilasyon reaksiyonlarıyla piroliz sıvısındaki asitliği arttırdığı ve hidrokarbonlardaki yüksek orandaki artışla (%0,5-%17,5) ısıl verimi arttırdığı belirtilmiştir (Nguyen vd., 2013).

Bir başka metal oksit katalizör olan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün piroliz buharlarındaki hidrojen miktarını makul ölçüde arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca bu katalizör biyokütlenin termal bozunması sırasında üretilen katranı, hafif organik asitleri ve furan türevlerini parçalar. Biyokütlenin piroliz ürünlerine dönüşümünde sınırlı etkisinin olduğu bilinen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematit), katran dönüşümünde önemli etkilere sahiptir. Ayrıca hematit katalizörle gerçekleştirilen piroliz sıvılarında dioller, aromatikler, fenoller ve oksijen fenollerde artış gözlenirken, furan türevleri, alifatik ketonlarda ve alifatik esterlerde de düşüş olmaktadır (Mansur vd., 2014).

Ni bazlı katalizörler, petrokimya endüstrisinde nafta ve metan reformasyonu için yaygın olarak uygulanmaktadır. Çok çeşitli Ni (nikel) bazlı katalizörler ticari olarak mevcuttur. Özellikle, bazı çalışmalar, nikel bazlı katalizörlerin amonyak reaksiyonunu tersine çevirebilme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, biyokütle gazlaştırma işlemi sırasında NO<sub>x</sub> emisyonu azaltılmıştır (Hepola vd., 1999).

Katranın (tar) parçalandığı bir katalitik sistemde, Ni esaslı üç farklı ticari katalizör (ICI46-1, Z409, RZ409) kullanılmış, ağır katran türlerinin parçalanmasında %99'dan fazla tahribat verimliliği elde edilmiş ve hidrojen ürün verimi de hacimsel bazda %5'lik bir artış göstermiştir. Deney sonuçları aynı zamanda, gaz kompozisyonları üzerinde moleküler hızın çok az etkili olduğunu, sıcaklık artışı ile hidrojen veriminin arttığını ve hafif hidrokarbonların (CH<sub>4</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) oluşumunun azaldığını göstermiştir ki bu da katran ayrışmasının kinetik olarak kontrol edildiğini ortaya koymuştur (Zhang vd., 2004).

Xiong ve arkadaşlarının 40 bar basınçta, 150-230°C sıcaklıkta ve 5-7 saatlik bir reaksiyon süresinde, çeşitli destekler üzerinde Ni, Pd ve Ru katalizörlerle formik asitten hidrojen elde edilmesini araştırdığı çalışmada, katalizör destekleri ürün (H<sub>2</sub>) oluşumu

üzerinde önemli bir fark oluşturmazken Ni ve Ru, nihai ürün kalitesinde Pd'den daha iyi bir performans göstermiştir. Organik asitlerin esterlere dönüşümü ile birlikte doymamış bileşenlerde bir azalma gözlenirken, oksijen içeriği düşürülmüştür. Bu reaksiyonların tümü özellikle kok oluşumu olmadan gerçekleşmiştir (Xiong vd., 2011).

Bir katalitik piroliz uygulamasında,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{CuO}$  gibi farklı metal oksit katalizörlerle, pirinç samanı ve testere tozu karışımının pirolizi  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiş,  $\text{CuO}$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  haricindeki gaz üretimine belirgin bir katkısının olduğu tespit edilmiştir (Chen, 2003).

Pirinç kabuğunun katalitik pirolizinde bir metal oksit katalizör olan  $\text{ZnO}$  kullanılmış olup katalizör miktarının ağırlıkça yüzde olarak artışının piroliz sıvı ürün verimine olumsuz yönde etki ettiği belirlenmiştir. Yapılan karakterizasyon işlemleri neticesinde  $\text{ZnO}$  katalizörün; alkanlar, alkenler, stiren ve alkil fenoller gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenler açısından piroliz sıvısı kalitesini arttırdığı belirlenmiştir (Zhou vd., 2013).

Dolomit katalizör, genel kimyasal formülü  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  olan bir kalsiyum magnezyum cevheri olup genellikle magnezyum üretiminde hammadde olarak kullanılır. Son yıllarda, kalsine dolomitin, gazlaştırmadaki ürün gazlarından katranı uzaklaştırmak için oldukça verimli bir katalizör olduğu keşfedilmiştir. Alkali toprak metal oksitlerinin ( $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$ ) biyokütlenin buharla gazlaştırılmasına etkisi araştırılmıştır (Xie vd., 2009). Bu katalizörler ağırlıklı olarak  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , vb. gazların verimini artırır; katran ve hafif hidrokarbonların ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ) ayrışma reaksiyonlarını ve çarın gazlaştırma reaksiyonunu teşvik ederek gaz halindeki ürünlerin kalitesini iyileştirirler.

Zeolitler tetrahedral (dörtüzlü) yapılı, en küçük birimi  $\text{SiO}_4$  veya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  olan kristalik yapılardır. Toplam yük dengesi negatif olan bu tetrahedral zeolitlerin her bir türü merkezde Si (silisyum) veya Al (aliminyum) ve yapı köşelerinde oksijen atomları içerir (Corma, 2003). Tetrahedral yapılı  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  ve  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  iyonlarının köşelerindeki oksijen atomları Si ve Al atomları tarafından paylaşılır ve bu dörtüzlüler üç boyutlu bir yapı oluşturarak birbirine bağlanırlar. Bu köşe paylaşımı, bütün kristal yapılardaki gibi, benzer hücrel yapıların birleşiminden oluşan sonsuz örgülü yapılar meydana getirir. Zeolit katalizörlerin bazı önemli özellikleri şunlardır: Geniş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, çok değişik boyutlu kanal ve gözenekler ve oksijeni giderilmiş bileşiklerin bozunmasındaki seçicilik (Shen ve Yoshikawa, 2013).

Zeolitlerin başlıca önemli reaksiyonları kraking ve dehidrasyon reaksiyonlarıdır. Zeolitlerin gözenek boyutu ve iskelet yapısı, bunların gözenek yapısından daha büyük

boyutlu hidrokarbon oluşumunu sınırlandırır. Buna şekil seçiciliği denir ve zeolitleri diğer katalizör tiplerinden ayıran en önemli faktörlerden biridir. Seçicilik, piroliz buharlarından oluşan hidrokarbonların, zeolit gözeneklerine girebilme ve dışarıya çıkıp çıkamama özelliğiyle alakalıdır (Mihalçık vd., 2011). Zeolitlerin biyokütle pirolizinde yaygın olarak kullanımının başlıca nedeni, bunların çeşitli asitlik ve şekil seçiciliğinin, aromatzasyon reaksiyonları bakımından, amorf yapıdaki silis-alümina katalizörleri üzerinde avantaj sağlamasıdır. Asitlik zeolit yapının Si/Al oranına bağlıdır ve Bronsted ve Lewis asit bölgelerinin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Asitlik, Si/Al oranının azalmasıyla, kriting reaksiyonlarını artırır ve katalitik reaksiyonları doğrudan etkiler. Bu nedenle, zeolitlerin gözeneklerindeki asidik bölgelerin dağılımı, zeolit iç gözeneklerinde kok oluşum tepkimelerinin önlenmesinde yüksek öneme sahiptir. Düşük Si/Al oranı, daha yüksek miktarlarda asidik alanlar oluşturur. Bu durum, aromatik hidrokarbonları kok bileşenlerine dönüştüren reaksiyonları artırır. Bu nedenle özellikle biyokütle pirolizi için asitliğin optimize edilmesi gerekir (Mortensen vd., 2011).

Piroliz ürünlerinin hidrokarbon zincir uzunluğu, dolayısıyla aromatik bileşiklerin boyut dağılımı, zeolit gözenek boyutuna ve iç gözeneklerin yüzey alanına bağlıdır. Genel olarak, daha büyük zeolit gözenekleri ve yüzey alanı, uzun zincirli yapılandırılmış hidrokarbonların üretilmesini sağlar.

Katalizörün mikro gözenekli yüzey alanına sahip oluşu, gaz halindeki piroliz ürünlerinin veriminde belirleyici iken, makro gözenekli oluşu da sıvı ürün veriminde belirleyicidir (French ve Czernik, 2010). Katalizörün nispeten büyük gözenek boyutu, gözenek yüzeyi ve piroliz buharları arasında daha az temas sağlayarak katalize edilen reaksiyonları etkiler ve böylece biyokütleden türetilen oksijenli yapıların daha az parçalanmasına yol açar. Ayrıca, daha büyük boyutlu düz kanallı zeolit yapılara göre küçük ve sinuzoidal (eğri sinus şekilli) zeolit yapılar daha fazla şekil seçiciliğine sahiptirler. Bununla birlikte, büyük gözenek boyutlu zeolitler, orta gözenekli boyuttaki zeolitlerden daha az aromatik üretmektedir çünkü büyük gözenekler kok oluşumunu teşvik etmektedir. Yapılan bir çalışmada orta gözenek boyutundaki ZSM-5 zeolit katalizörünün yüksek aromatik ürün verimi ve daha düşük kok oluşturduğu tespit edilmiştir (Foster vd., 2012).

Biyokütle pirolizinde en sık kullanılan zeolitlerden biri olan ZSM-5, çok yüksek kriting aktivitesine sahiptir. ZSM-5, şekil seçiciliği, sterik engelli olağanüstü gözenek boyutu, termal kararlılığı ile petrol endüstrisinde katalizör olarak yaygın bir şekilde

kullanılmaktadır (Shirazi vd., 2008). Diğer zeolitlerle karşılaştırıldığında orta ölçekli gözenek boyutu ile ZSM-5, büyük aromatik kok yapılarının oluşmasını önler. Araştırmalar, hammaddeden bağımsız olarak, biyokütle pirolizinde ZSM-5'in kullanılmasının, piroliz sıvısındaki oksijenli bileşiklerin içeriğini azalttığını ve aynı zamanda aromatik türlerin arttırdığını göstermiştir (Jae vd., 2014; Zhang vd., 2014). Oksijenli organik bileşiklerin deoksijenasyonu, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon gibi reaksiyonlar yoluyla ZSM-5 zeolitinin gözeneklerinde meydana gelir. Daha düşük sıcaklıklarda, oksijen, H<sub>2</sub>O biçiminde giderilirken, daha yüksek sıcaklıklarda CO ve CO<sub>2</sub>, oksijen giderilmesinin başlıca ürünleridir. Zeolit üzerinde daha az karbon birikmesine ve daha fazla hidrojen oluşumuna ve bunun sonucu olarak da piroliz sıvısında daha az su içeriğine yol açtığı için öncelikle CO ve CO<sub>2</sub> formundaki oksijen giderimi daha fazla tercih edilir (Iliopoulou vd., 2012).

En çok kullanılan zeolitlerden biri olan HZSM-5'de, asitlik, Si/Al oranına bağlıdır ve düşük oranda asitlik gösterir. Polimerizasyon ve polikondenzasyon reaksiyonlarından gözenek tıkanması, katalizörün deaktive edilmesine neden olur. Zeolitlerin, karbon oluşumunu en aza indirirken arzu edilen reaksiyonları teşvik etmek için doğru gözenek boyutu ve asidik bölgeleri olmalıdır. HZSM-5 bu anlamda etkili katalizörlerden biridir. Yapılan bir çalışmada, yüksek lignin içerikli mandalina kalıntıları HZSM-5 ile katalitik olarak piroliz edilmiş, mono aromatik ürün verimi %3,4 ten %41'e kadar yükselmiştir. HZSM-5 zeolit katalizörü, düşük oksijen içerikli aromatik ürün verimini arttırarak yüksek ısı değerli biyo-yakıt oluşumuna katkıda bulunur ve elde edilen yakıtların ısı değerleri benzin ve dizel yakıtı çok yakındır (Kim vd., 2013).

On farklı hammadde üzerinde HZSM-5 ile yapılan bir çalışmada, H/C oranları arttıkça kok üretimi azalırken, olefin ve aromatik ürünler artış göstermiştir. Zeolit katalizör ile iyileştirme yapılmadan önce piroliz sıvısının H/C oranı hidrojenasyon ile yaklaşık 1,2 civarlarına yükseltirse ürün kalitesi için yararlı olacağı ifade edilmiştir (Theodere ve Juan, 2013).

Biyokütle ya da biyo-yakıttaki oksijenli bileşenlerin aromatikleşmesi esnasındaki en sınırlayıcı reaksiyon kok oluşumuyla sonuçlanan oksijenli bileşiklerin polimerleşmesidir. Kokun oluşması iki mekanizma ile gerçekleşir. Bunlardan ilki, büyük moleküler yapıları poliaromatik hidrokarbonların katalizör gözeneklerinde birikerek diğer reaktiflerin katalizör gözeneklerine girmesini engelleme, diğeri ise katalizörün gözenek boşluklarında bulunan asit yapıları bölgelerdeki kok oluşumudur. Genellikle kok oluşum derecesi asitlik ve

konsantrasyonun artması ile doğru orantılıyken, gözenek hacminin küçülmesi ile azalmaktadır. Kok oluşumu çok karmaşık ve birçok ardışık reaksiyonu içeren polinükleer aromatiklerin oluşumuna neden olan birleşmiş aromatik halkaların yoğun olarak dehidrojenasyonundan kaynaklanmaktadır. Poliaromatik hidrokarbon bileşikler nispeten kararlıdır ve kok şeklinde yoğunlaşırlar. Bundan dolayı kok oluşturan başlangıç bileşikleri, olefinler ve aromatiklerdir.

Zeolit katalizörler moleküler elek özelliği gösterirler. Moleküler eleklerin şekil seçiciliği sayesinde, yalnız sterik olarak sınırlandırılmamış reaktifler katalizör gözeneklerine geçebilir ve zeolitin iç gözenek yapısı, çeşitli geçiş durumları için bir kontrol mekanizması oluşturur (Marcilly, 2000).

Sonuç olarak kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak; düşük kalorifik değer, yüksek su içeriği, yüksek (büyük moleküllere bağlı olarak) viskozite, yüksek oksijen içeriği (oksijenlenmiş hidrokarbon içeriğinden ötürü), kararsızlık, karışmazlık gibi özellikler piroliz sıvısının iyileştirmeden direkt yakıt olarak kullanılmasını zorlaştırır. Piroliz sıvısının, yakıt uygulamalarında kullanılmak üzere iyileştirilmesi için hidrdeoksijenasyon ve katalitik kreaking oldukça önemli olan uygulamalardır.

### 1.5. Literatür Araştırması

Srinivasan ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada zeolit katalizör kullanılarak aromatik yapıları ürünler elde edilmiştir. Çalışmada selülozik yapıların hızlı pirolizinden aromatik yapıların oluşmasında ZSM-5 katalizörünün oranının etkisi araştırılmıştır. Çalışmaların neticesi daha fazla aromatik yapının elde edilmesi için, katalizörün asitliğinin, anhidro şekerlerin ve oksijenli yapıların elimine edilmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Maksimum aromatik ürünler (yaklaşık ağırlıkça %25), ZSM-5 zeolit katalizörünün asitliğinin oldukça yüksek olduğu ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) durumda elde edilmiştir. Zeolit katalizörünün asitliğinin düşük olduğu ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$ ) durumda selülozun katalitik hızlı pirolizinden elde edilen aromatik yapının ağırlıkça % 7,99 olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak zeolit katalizörler kullanılarak yapılan hızlı piroliz çalışmalarının aromatik yapıların oluşumunda etkili olduğu ifade edilmiştir (Srinivasan vd., 2014).

Tayvan'dan elde edilen üç farklı biyokütlenin (sedir talaşı, kahve tohumu, pirinç kabuğu) hızlı pirolizle termal bozunması üzerine yapılan çalışmada ürün içeriği gaz

kromatografisi ve kütle spektroskopisi ile belirlenmiştir. Biyokütle atık örneklerinin termal bozunması dört aşamada gerçekleşmiştir: Ekstraktiflerin bozunmaya başlaması (<490 K), hemiselülozun bozunması (490-650 K), selüloz ve ligninin bozunması (650-780 K) ve ligninin bozunması (>780 K). Termokimyasal dönüşüm sıcaklığı 700 K'dir. Karbondioksit gazı akış hızı 30 mL/dak iken maksimum piroliz sıvı ürün verimi elde edilen hammaddeler sırasıyla % 51, 48, 28 ile sedir talaşı, kahve tohumu, pirinç kabuğu şeklindedir. Çar üretimi gaz akış hızının artması ile artmış ve sıcaklığın yükselmesi ile azalmıştır. Bu durum çar üretiminin akışkan yatağın akıcılığının çar üretimi üzerindeki etkisini açık bir şekilde ortaya koymaktadır. Piroliz sıvısı iki ana faz içermektedir bunların birincisi selüloz ve ligninden yağ fazı, ikincisi ise selüloz ve hemiselülozdan sulu fazdır. Ekstraktifler hegzanda çözülebilir bileşenleri içeren hidrokarbonlardır. Yağ fazı hegzanda çözünen alifatik, aromatik ve polar yapılardan oluşmaktadır. Biyokütle atıklarından elde edilen sulu faz ise önemli oranda karbosiklik bileşenler, oksijenli bileşenler ve aromatik bileşenlerden oluşmaktadır (Yang vd., 2013).

Kauçuk odunu talaşı ve meranti odunu talaşı, inert ortam koşullarında, serbest düşmeli sabit yataklı piroliz reaktöründe pirolize tabi tutulmuşlardır. Bu çalışmanın ilk kısmında piroliz sıcaklığının (450, 500, 550, 600, 650°C) piroliz ürün verimi üzerinde etkisi araştırılmıştır. Kullanılan bu biyokütle örneklerinin 550°C (kauçuk odunu talaşı) ve 600°C (meranti odunu talaşı) civarlarındaki maksimum piroliz sıvı ürün veriminin ağırlıkça yaklaşık %33 ile benzer olduğu bulunmuştur. Çalışmanın ikinci kısmında piroliz ürünleri ve kompozisyonları üzerinde maksimum piroliz sıcaklığında, biyokütle tipine göre analiz yapılmıştır. Asetik asit, tetrahidrofuran ve benzen temel piroliz sıvısı bileşenleri olarak tespit edilmiştir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin yüksek oranda oksijen, hidrojen ve fazlaca su içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Yüksek oranda su içeriğinin sıvı ürünlerdeki enerji içeriğini düşürdüğü ifade edilmiştir (Mazlan vd., 2015).

Piroliz sıvısı eldesi için manyok bitkisinin akışkan yataklı piroliz reaktöründe pirolize tabi tutulduğu çalışmada; yüksek ürün verimli sıvı ürün eldesi için en uygun sıcaklık ve ürün özellikleri incelemiştir. Çalışma sonuçlarından elde edilen verilere göre manyok bitkisinden elde edilen en yüksek verimli sıvı yakıtın kuru bazda ağırlıkça oranı %65 olarak tespit edilmiştir. Yüksek verimli piroliz sıvısı elde edilen uygun sıcaklık aralığı 475-510°C olarak bulunmuştur (Adisak vd., 2010).

Hızlı piroliz yöntemiyle fındık kupulasının katalitik pirolizinin yapıldığı ve sıvı ürünlerin karakterize edildiği bir çalışmada, farklı deneysel şartlar altında sabit yataklı bir



reaktör içerisinde fındık kupulasının hızlı pirolizi incelenmiştir. Piroliz deneyleri için tarımsal bir yan ürün olan fındık kupulası biyokütle olarak seçilmiştir. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde fındık kupulasına uygulanan hızlı piroliz deneyleri sonucunda ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun etkileri araştırılmıştır. Deneyler 200°C/dk. ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda piroliz ürün veriminin büyük ölçüde piroliz sıcaklığına bağlı olduğu gözlenmiş ve piroliz sıvısının maksimum verimle elde edildiği en uygun piroliz sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir. Hızlı pirolizden elde edilen sıvı ürün verimini artırmak için sabit yataklı reaktör içerisinde katalizörlü deneyler gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak ZnO kullanılmıştır. Katalitik deneyler azot atmosferi altında 200°C/dk. ısıtma hızında, 0,250–0,150 mm parçacık boyutunda ve 400, 500, 600 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Hammaddeye değişik oranlarda katalizör ilave edilerek ürün verimi ve bileşimi üzerine katalizörün etkisi incelenmiştir (Keleş vd., 2011).

Piroliz sıvısı üretimi için palmye ağacı kabuğunun hammadde olarak kullanıldığı bir hızlı piroliz uygulamasında, 550°C sıcaklıkta dakikada 2 L gaz akışının olduğu ve yine dakikada 10 g biyokütle beslemesinin olduğu sistemdeki maksimum biyokütle verimi ağırlıkça %57 olarak tespit edilmiştir. 550°C üretilen yüksek ısı değerli piroliz sıvısının üst ısı değeri 23,48 MJ/kg bulunmuştur. Üretilen sıvıdaki bileşenlerde en fazla fenol olduğu tespit edilmiştir. UV- Fluorescence absorpsiyon tekniğiyle belirlenen karakterize işleminden elde edilen sonuçlarda aromatik içeriğin yüksek olduğu görülmüştür (Asadullah vd., 2013).

Yeşil algin (*Chlorella vulgaris*) biyokütle olarak kullanıldığı hızlı piroliz çalışmasında; sabit yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirilen deneylerde piroliz sıvı ürün verimi 52,7 wt.% olarak bulunmuş ve bu sıvı ürünün ağırlıkça %60,7'sinin karbon olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda biyokütledeki katalizör oranı sıfırdan dokuz katına kadar yükseltildiğinde aromatik hidrokarbonlardaki karbon verimi ağırlıkça %0,9'dan %25,8'e çıkmıştır (Thangalazhy-Gopakumar, vd., 2012).

Piroliz buharlarının katalitik iyileştirilmesi organik bileşimden oksijenin uzaklaştırılması için iyi bir metottur. Bunun için yapılan bir çalışmada ZSM-5 zeolit katalizörü kullanılmış ve daha yüksek enerji verimi olan hidrokarbonlar elde edilmiştir. Üç çeşit biyokütle örneği; selüloz, lignin ve odun 400 ila 600°C aralığında, 5/10 oranında ZSM-5 zeolit katalizörü eklenerek boru tipi kuvarz mikro reaktörde pirolize uğratılmıştır. Ürün buharları ve gaz bileşimi moleküler bağ kütle spektroskopi (MBMS) ile

incelenmiştir. En yüksek hidrokarbon ürün verimine ağırlıkça %3,5'u toluen olmak üzere yaklaşık ağırlıkça %16 olarak nikel, kobalt, demir ve galyum bileşimli ZSM-5 katalizörleri kullanılarak ulaşılmıştır (French ve Czernik, 2009).

Yapılan bir çalışmada kabarcıklı akışkan yataklı piroliz reaktöründe domuz gübresinin hızlı pirolizi yapılmış ve ürünler karakterize edilmiştir. Ham piroliz sıvısının karakteristiği ve ürün verimi çeşitli sıcaklıklarda incelenmiştir. Ham ürün verimi için optimum sıcaklık 600°C olarak bulunmuş, ürün verimi ağırlıkça %18.48, enerji değeri kilogram başına 13,59 MJ olarak tespit edilmiştir. Düşük ürün verimi ve yüksek su içeriği nedeniyle domuz gübresi, diğer biyokütle örnekleri ile karıştırılıp ürün verimi ve enerji içeriği açısından daha verimli piroliz sıvısı üretimi gerçekleştirilebileceği ifade edilmiştir (Jeong vd., 2014).

HZSM-5, MCM-41 SBA-15 katalizörleri ile, sabit yataklı bir reaktörde odun ve lastik atıkları karışımları pirolize tabi tutulmuştur. Bu pirolizden elde edilen sıvı ürün verimleri tespit edilip, sıvı ürünlerin karakterizasyonu ile yapı aydınlatılması yapılmıştır. Karakterizasyon işlemlerinde elementel analiz, jel kromatografisi ve termal analiz yöntemleri kullanılmıştır. Polisiklik aromatik hidrokarbon içeriği gaz kromatografisi tekniği ile araştırılmıştır. Deney bulgularından elde edilen sonuçlara göre lastik atıklarının pirolizinden polisiklik aromatik hidrokarbonlar elde edilmiş, biyokütle ile lastik karışımının pirolizinde hidrojen transferinin, sıvı ürünlerin kalitesinde artışa neden olduğu belirlenmiştir. MCM-41 ve HZSM-5 katalizörlerine göre, SBA-15 katalizörünün, düşük viskozite ve yoğunluklu sıvı ürün oluşmasında daha etkili olduğu belirlenmiştir (Cao vd., 2009).

Değerli bir kimyasal olan furfuralın, biyokütle kaynaklarının pirolizinden elde edilişi ilgili yapılan çalışmada; furfural üretimi için heterojen katalizörler (titanyum bileşikleri (TiN, TiO<sub>2</sub> ve TiOSO<sub>4</sub>) ve metal nitrürler (MoN, GaN ve VN) ile biyokütlenin pirolizi gerçekleştirilmiş, yapı aydınlatması için gaz/kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılmıştır. Ölçüm sonuçları, TiN ve GaN'nin, özellikle oligosakaritlerin doğrudan parçalanması yoluyla furfural bileşiklerinin üretimini arttırdığını göstermiştir. Furfural oluşumu, TiN miktarı arttıkça yükselmiştir. Furfural verimi, TiN / selüloz kütle oranı 4 olduğunda, katalitik olmayan pirolizden yaklaşık 5,5 kat daha fazla bulunmuştur. Piroliz esnasındaki alıkonma süresi 10-30 s aralığında olduğunda furfural üretiminin düştüğü gözlenmiş, bunun nedeni olarak da yarışmalı reaksiyonların (1,6-anhidro-beta-D-glukopiranoz oluşumu) furfural oluşumunu baskılaması olarak açıklanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre

furfural üretimine yönelik hızlı piroliz uygulamalarında TiN katalizörünün, tarımdaki biyokütle kalıntılarına başarılı şekilde uygulanabildiği ifade edilmiştir. Mısır koçanı, buğday samanı ve pamuk sapı gibi üç ayrı biyokütle kalıntısı karşılaştırıldığında, mısır koçanı yüksek holoselüloz içeriğinden dolayı daha yüksek furfural verimi göstermiştir (Chen vd., 2017).

Kullanılmış pişirme yağı ve gıda işlemeden üretilmiş saf yağ asitleri sürdürülebilir biyo-yakıt üretimi için önemli hammaddelerdir. Bu atık yağların katalitik ya da katalitik olmayan pirolizi ticari büyük ölçekli tesislerde, gelişmiş biyo-yakıt üretiminde katalitik hidrojenlenme süreçlerine alternatif geniş ölçekli uygulama alanlarına sahiptir. Yapılan bir çalışmada katalitik ve katalitik olmayan pirolizde kullanılmış pişirme yağı 500°C'de 1,5 kg/saat besleme hızında pirolize tabi tutulmuştur. Aktif karbonun katalizör olarak kullanıldığı katalitik pirolizde hidrokarbon ürün verimleri ağırlıkça %40'a kadar yükselmiştir. Deneysel sonuçlara göre katalitik pirolizle, düşük kaliteli lipid esaslı malzemelerden, hidrojen üretimine ihtiyaç duymadan, hidrokarbon üretimi yapılmıştır. (Chiaramonti vd., 2016).

Yapılan bir çalışmada demir ve nikel katalizörler selüloza emdirilmiş ve hızlı pirolize uğratılmıştır. Katalitik dönüşüm esnasındaki mekanizmaları tanımlamak için TG (termogravimetrik analiz) ve mikro-GC (mikro gaz kromatografisi) kullanılmıştır. Ağırlıkça %1,5 Fe ve %1,7 Ni emdirilmiş selülozik yapının pirolizinde katalizörler; 180°C'den başlayarak dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını katalize ederek, çar oluşumunu teşvik etmesinin yanı sıra selülozun depolimerizasyonunu inhibe etmiştir. Sonuç olarak selülozik biyokütle yapısına metal katalizör emdirilmesiyle yapılan pirolizde katran ve CO verimleri azalırken kok, H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> veriminde artış sağlanmıştır. Özellikle Ni varlığında TG analizi ile 210°C gibi düşük sıcaklıklarda önemli bir kütle kaybının olduğu ve 400-500°C sıcaklık aralığında önemli miktarda H<sub>2</sub> üretimi olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Collard vd., 2015).

Biyokütlenin hızlı pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada akışkan bir yatak içerisindeki mısır koçanlarının hızlı pirolizi katalizörlü ve katalizörsüz olarak incelenmiştir. Hızlı piroliz değişkenlerinin (inert gaz akış hızı, sıcaklık, parçacık büyüklüğü ve yatak boyutu) ve HZSM-5 katalizörünün ürün verimi ve sıvı bileşenleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak sıcaklığın 550°C, gaz akış hızının 3,4 L/dk., reaktör yatak yüksekliğinin 10 cm ve parçacık boyutunun 1,0-2,0 mm olduğu en uygun şartlarda sıvı ürün veriminin ağırlıkça %56,8 ile en yüksek değerine ulaştığı belirlenmiştir.

HZSM-5 zeolit katalizörü varlığında yoğunlaşmayan gaz, kok ve su verimi artarken, sıvı ürün ve çar veriminin azaldığı tespit edilmiştir. İkinci yoğunlaştırıcı ünitesine koyulan HZSM-5 katalizörü ile toplanan sıvı ürünlerdeki oksijen içeriğinde, katalizörsüz piroliz ürünleriyle karşılaştırıldığında, %25 oranında bir azalma olduğu görülmüştür. Katalizörlü deneylerden elde edilen piroliz sıvılarının H/C oranı 1,511, O/C oranı 0,149 ve üst ısıl değeri 34,6 MJ/kg olarak belirlenmiştir. HZSM-5 katalizörünün ilave edildiği ikinci yoğunlaştırıcıda toplanan sıvı ürünün yüksek kaliteli olduğu ve taşıma yakıtı olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir (Zhang vd., 2009).

Yapılan bir araştırmada biyokütlenin pirolizinde metal oksit katalizör olan  $V_2O_5$  (vanadyum pentoksit) kullanılmıştır. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda,  $V_2O_5$ 'in katalitik aktivitesi, vanadil (V=O) gurubunun varlığı ve seçiciliği, ön muamele koşulları ve destek yüzeyinde vanadyum dağılımıyla ilişkilidir. Çalışmadan önce katalizör olarak  $Co_3O_4$ , KOH,  $MoO_3$ , NiO,  $V_2O_5$  ve ZnO katalizörleri ile ön deneme çalışmaları yapılmış, bunların içerisinde  $V_2O_5$  daha iyi organik sıvı ürünler vermiştir. Ürün dağılımının büyük oranda reaksiyon sıcaklığı, alıkonma zamanı ve katalizör konsantrasyonu ile alakalı olduğu belirtilmiştir.

Alümina destekli  $V_2O_5$  katalizörü kullanımında alümina kütle transfer limitlerini en aza indirmek için kullanılmıştır. Katalitik bozundurma sürecinde reaktör içinde oluşan yüksek sıcaklık ve basınç fiziksel olarak katalizör partiküllerini alümina yüzeyine yaymakta ve aktif katalizör bölgeleri oluşturmaktadır. Daha fazla katalizör gözenegine dış yüzeyden iç yüzeye kütle transferini kolaylaştırmıştır. Çalışmada 0,5 g alümina uygun miktarda hammadde ve katalizör kullanılmıştır. En yüksek sıvı ürün %1,5 ( $V_2O_5$ ) eklenmesiyle elde edilmiştir. Bu sırada sıcaklık 628 K ve alıkonma süresi 40 dakika olarak belirlenmiştir. Yapılan kinetik incelemelerde sıvı ürünün gaz ve çar dönüşümündeki reaksiyon hız sabitinin düşük olması, ikincil reaksiyon varlığının düşük olduğunu göstermiştir. Organik sıvı ürünlerin oluşumundaki düşük aktivasyon enerjisi, katalizörün organik sıvı ürünlerin oluşumunda yüksek seçicilik gösterdiğini kanıtlamıştır. FT-IR ve GC-MS sonuçları, ürünlerde alifatik esterlerin ağırlıklı olduğunu göstermiştir (Yigezu ve Muthukumar, 2015).

Kanada dikeninin (*Cirsium Arvense*) pirolizi metal katalizör olan Ni/TiO<sub>2</sub> katalizörü ile sabit yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Yüksek gözenek boyutuna sahip geçiş metalleri katkılı titanyum katalizörler biyo-yakıt iyileştirme çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır. Emdirme yöntemiyle Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> çözeltisi 300 devir dönen karıştırıcıda,

80°C sıcaklıkta 3 sa. Titanyum Dioksit ile muamele edilerek katalizör (Ni/TiO<sub>2</sub>) hazırlanmıştır. Mevcut katalizör ile dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarıyla, hammadde yapısındaki oksijen, CO ve CO<sub>2</sub> şeklinde uzaklaştırılarak piroliz sıvı ürün kalitesi arttırılmıştır. Pirolizden çıkan uçucular, hidrokarbonlar, fenolik bileşikler gibi istenilen ürünlerin katalizör varlığında üretilmesini sağlayan reaksiyonlara maruz kalmaktadırlar. Maliyetinin düşük olması, korozif etkisinin az oluşu, kolay bulunabilirliği ve reaksiyon ürünlerinden ayrılma ihtiyacının olmaması gibi sebeplerden ötürü nispeten düşük sıcaklıklarda odunun bozunmasında TiO<sub>2</sub> uygun bir katalizör olarak belirlenmiştir (Aysu, 2016).

Çam ağacının pirolizinde alkali veya toprak alkali metaller ile desteklenmiş amorf silika alumina kullanılmıştır. Maksimum piroliz sıvısı ağırlıkça %42,4 ile desteksiz amorf silika alümina ile elde edilmiştir. Bununla birlikte alümina destekli Sezyum (Cs) geçiş metalinin katalizör olarak kullanıldığı çalışmada, aromatik hidrokarbonlardan oksijen çıkarılmasında daha iyi bir sonuç elde edilmiş, böylelikle piroliz sıvısı için daha yüksek ısıl değer elde edilmiştir (Zabeti vd., 2012).

Kavak ağacının hızlı pirolizinde piroliz buharlarının yapısının karakterize edilmesinde Py-GC-MS'in (piroliz-gaz kromatografisi/kütle spektrometresi) kullanıldığı katalitik piroliz çalışmasında üç ayrı ticari katalizör ( TiO<sub>2</sub> (rutil), TiO<sub>2</sub> (anates) ve ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) kullanılmış ve bu katalizörler Ce, Ru veya Pd ile desteklenmiştir. Katalizörler, piroliz buharları üzerine farklı etkiler göstermişlerdir. TiO<sub>2</sub> katalizörlerin (özellikle Pd/Ce TiO<sub>2</sub>), lignin yapılı oligomerleri, fenolik yapılara dönüştürmede etkili olduğu belirtilmiştir. Fenol, katalizörsüz pirolizde ağırlıkça %25,6 iken, Pd/Ce TiO<sub>2</sub> ile katalize edildikten sonra ağırlıkça %37,2'ye yükselmiştir. Piroliz ürün içeriğinin değişiminde TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> bazlı katalizörlerin daha etkin olduğu saptanmıştır. Bu katalizörler bariz olarak fenol, asit ve şeker içeriğini düşürmüş, aynı zamanda hidrokarbon, doğrusal keton ve siklo pentan içeriğini arttırmıştır. En yüksek hidrokarbon içeriği %13,1 ile ZrO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> ile elde edilmiştir (Lu vd., 2010).

Lignin parçacıkları için zeolitlerin şekil seçiciliğinin araştırıldığı bir çalışmada, ligninin parçalanmasından oluşan fenolik bileşiklerin büyük bir kısmının zeolit gözeneklerine girmek için fazla büyük oldukları ve bu nedenle bu bileşiklerin dönüşümünün, harici aktif bölgelerde gerçekleştiği tespit edilmiştir (Fogassy vd., 2011).

Mobilya atıklarının farklı piroliz koşullarında (piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, inert gaz akış hızı ve besleme hızı) akışkan yataklı bir reaktörde hızlı pirolizinin

gerçekleştirildiği çalışmada; piroliz sıvısı üretiminde en uygun sıcaklık 450°C ve parçacık boyutu ise 0,7 mm olarak belirlenmiştir. Çok küçük ve çok bk parçacık boyutlarının piroliz sıvı ürün verimini olumsuz yönde etkilediği, yüksek gaz akış hızı ve yüksek besleme hızının ise bu sıvıların verimini arttırdığı tespit edilmiştir. Yine elde edilen gaz ürünün akışkanlaştırmada kullanımının, piroliz sıvısı veriminin arttırılmasında önemli bir potansiyele sahip olduğu saptanmıştır. Yapılan çalışmalarda en fazla sıvı ürün verimi ağırlıkça yaklaşık %65 olarak bulunmuştur (Heo vd., 2010).



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Hammaddeler ve Üretimleri Hakkındaki Araştırmalar

Hızlı piroliz deneylerinde kullanılan hammaddeler, fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağıdır.

Ülkemizde Doğu Karadeniz Bölgesinde 830 bin dekar çaylık alan mevcuttur. Ocak 2005'te 1/7 oranında yapılması kararlaştırılan budama projesi, 2012 yılından itibaren 1/10 oranında budama yapılması kararı ile devam etmektedir. 2017 verilerinde alınan kararlar itibari ile "budama yapılması gereken çaylık saha 83 bin dekar olup budaması yapılan çaylık saha ise 78 bin dekar kadar olmuştur" (URL-8, 2018). Çaykur Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nden edinilen bilgilere göre son dokuz yılda toplam 744,3 bin dekar çay budaması yapılmıştır. Her yıl budanan çaylıklardaki çalılar, geleneksel yakma yöntemiyle ısınma amaçlı kullanılmaktadır. Biyokütle örneği olarak düşünüldüğünde, çay budamasından elde edilen çalılardan ciddi bir biyokütle potansiyeli oluşturduğu söylenebilir.

Türkiye dünyanın en önemli fındık üreten ülkesi olup dünya fındık üretiminin yaklaşık %70'i ülkemiz tarafından gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde Karadeniz Bölgesi fındık üretimi bakımından elverişli ekolojik şartlara sahiptir. Ülkemiz ekonomisinde önemli bir yeri olan fındık, yoğun olarak Karadeniz Bölgesinde olmak üzere ülkemizin 39 ilinde üretilmektedir. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı verilerine göre, ekonomik olarak 400 bin aile yaklaşık 700 bin hektar alanda fındık üretimiyle uğraşmaktadır. 2014 yılında dünya genelinde 904.191 hektarlık bir alanda fındık üretimi yapıldığı tahmin edilmektedir. Türkiye'de yaklaşık 700.000 hektar alanda fındık üretimi yapılmakta olup, dünya fındık üretim alanlarının %80'i ülkemizde bulunmaktadır (URL-9, 2018). Türkiye İstatistik Kurumu 2010-2016 yılı verilerine bakıldığında, yıllık ortalama fındık üretimi yaklaşık 527.000 ton civarındadır. Fakat Fiskobirlik'ten elde edilen bilgilere göre son yıllarda üretim miktarı yıllık 650 bin ton ile 700 bin ton arasında değişmektedir. Fındıkta kabuk miktarı üründen ürüne değişmekle birlikte ortalama %50 olarak verilir. Buna göre biyokütle kaynağı olarak fındık kabuğu oldukça önemli bir potansiyel teşkil etmektedir.

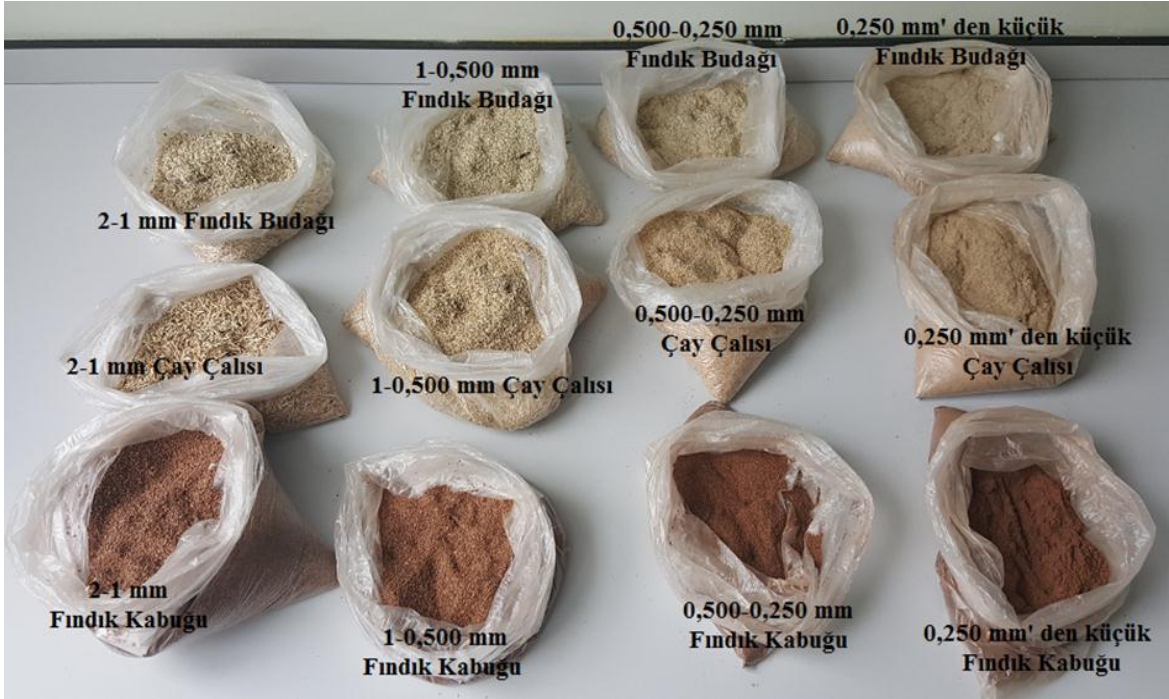
Fındık kabuğu, genellikle fındık yetiştirilen yerlerde yakacak olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, fındık kabuğu az da olsa kontralit yapımında, boya sanayisinde, kömürleştirme yolu ile briket kömürü üretiminde ve aktif kömür üretiminde kullanılır.

Fındık bitkisinin daha uzun süre verim çağında kalmasını sağlamak için sonbahar-kış ve ilkbahar olmak üzere yıllık iki kez budanması söz konusudur. Budanan fındık dalları yakacak olarak kullanılmaktadır. 700.000 hektarlık bir dikim alanı düşünüldüğünde, budaklardan elde edilecek biyokütle atıklarının piroliz işlemlerinde hammadde olarak kullanılabilme potansiyelinin olduğu görülmektedir.

## **2.2. Kullanılan Biyokütle Örneklerinin Hazırlanması**

Piroliz deneylerinde kullanılan hammadde örneklerinden çay çalısı Rize ilinden, fındık kabuğu ve fındık budakları ise Trabzon ilinden temin edilmiştir. Kullanılan tüm biyokütle örnekleri önce 1-2 cm'lik kıymıklar haline getirilmiş, her bir biyokütle örneği Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği bölümünde bulunan 2 mm delik çaplı "Thomas-WILEY LABORATORY MILL Model 4" değirmeninde öğütülmüştür. Daha sonra, öğütülmüş olan numunelerin önceden belirlenmiş olan dört farklı parçacık boyutunda ayrılması için, "Vibratory Sieve Shakers A 200 basic" titreşimli elek sallayıcı cihazı ve parçacık boyutu ayırımına uygun gözenekli ASTM elek seti kullanılmıştır. Üç farklı biyokütle örneğinin her biri, yukarıda belirtilen ayırma işlemlerinden geçtikten sonra 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve 0,250 mm'den küçük (<0,250 mm) olmak üzere dört farklı parçacık boyutuna ayrılmış, 10 gün boyunca havayla teması sağlanmış ve piroliz deneylerinde kullanılmak üzere uygun koşullarda laboratuvar ortamında muhafaza edilmiştir. Yukarıda bahsedilen, dört ayrı parçacık boyutuna ayrılmış hammaddeler Şekil 4'te verilmiştir.





Şekil 4. Öğütme ve eleme işlemleri ile dört farklı parçacık boyutuna ayrılmış hammaddeler

### 2.3. Biyokütle Örneklerine Uygulanan Kısa Analizler

Üç ayrı biyokütle örneği olarak belirlenen fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budaklarının her birine nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon tayinleri yapılmıştır. Bütün kısa analizler Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

#### 2.3.1. Nem Tayini

Örnekler, nem miktarları belirlenmeden önce, 10 gün boyunca havayla teması olacak şekilde bekletilmiştir. Nem tayini ASTM D-346 standart metodu kullanılarak yapılmıştır. Nem yüzdesinin belirlenmesinde her bir biyokütle numunesinin 0,250 mm'den küçük parçacık boyutlu örnekleri kullanılmıştır. Fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı örneklerinden 1'er gram, %0,1 hassasiyetle tartılıp,  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'deki etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiş, etüvden alınan numuneler desikatörde soğutulup tartımları alınmıştır. Nem yüzdesinin hesaplanması, Eşitlik 6'daki gibi yapılmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 \quad (6)$$

Eşitlikte:

$g_1$  : Biyokütle örneğinin başlangıçtaki kütlesi (g)

$g_2$  : Biyokütle örneğinin etüvde kurutulduktan sonraki kütlesi (g)

### 2.3.2. Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde miktarının belirlenmesinde ASTM E 987-82 standart yöntemi kullanılmıştır. Her bir biyokütle numunesinin 1'er gram örnekleri, sabit tartıma getirilmiş platin kroze içine, 0,1 mg hassasiyette konularak bek alevinde 7 dakika boyunca ısıtılmış ve desikatörde soğuması beklendikten sonra tartımları alınmıştır. Bu şekilde yapılan işlemde krozede kalan maddeler örneklerin uçucu ve nemi giderilmiş olan kalıntılarıdır ki bunlara ham kok denmektedir. Ham kokun haricindeki bileşenler uçucu ve nem bileşenleridir. Nem miktarı daha önceden Eşitlik 6'daki gibi hesaplandığından ilgili değerler Eşitlik 7'de yerine yazılarak uçucu madde miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır. Eşitlik 8 ise ham kok miktarının ağırlıkça yüzdesinin hesaplanışını göstermektedir.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = 100 - [\text{Ham kok(\%)} + \text{nem(\%)}] \quad (7)$$

$$\text{Ham kok miktarı (\%)} = [(a_1 - a_2) / a_0] \times 100 \quad (8)$$

Eşitlik 8'de ;

$a_1$  : Isıtma sonrası platin kroze ve içindeki kalıntının kütleleri toplamı (g)

$a_2$  : Boş haldeki platin krozenin kütlesi (dara) (g)

$a_0$  : Başlangıçta platin krozeye konulan biyokütle örneğinin kütlesi (g)

### 2.3.3. Kül Miktarı Tayini

Kül miktarının belirlenmesinde ASTM- D 1102 standart yöntemi kullanılmıştır. Her üç biyokütle numunesinden alınan 0,500-0,250 mm parçacık boyutlu, 0,1 mg hassasiyetle

tartılan 2 g'lık örnekler sabit tartıma getirilmiş bir platin krozeve konulmuş ve 600°C'ye ısıtılmış fırında iki saat bekletilmiştir. Ardından desikatörde bekletilen örnekler tartılarak kül miktarları Eşitlik 9'daki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = [ (m_1 - m_2) / m_0 ] \times 100 \quad (9)$$

Eşitlik 9'da :

$m_1$  : Platin kroze ve kalıntı kül kütlelerinin toplamı (g)

$m_2$  : Boş platin krozenin kütlesi (dara) (g)

$m_0$  : Başlangıçta platin krozeve konulan biyokütle örneğinin kütlesi (g)

#### **2.3.4. Sabit Karbon Miktarı Tayini**

Her bir örneğinin nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlendikten sonra, sabit karbon miktarları Eşitlik 10'daki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon (\%)} = 100 - (\text{kül} + \text{nem} + \text{uçucu madde}) \quad (10)$$

#### **2.4. Biyokütle Örneklerine Uygulanan Bileşen Analizleri**

Biyokütle örneklerine (findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı) uygulanan organik ekstraktif, holoselüloz, selüloz, hemiselüloz ve lignin tayinleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

##### **2.4.1. Organik Ekstraktif Miktarının Tayini**

Öncelikle çözücü olarak kullanılacak olan alkol-benzen çözeltisi hazırlandı. Alkol-benzen çözeltisi yaklaşık olarak 33 hacim %95'lik etil alkol ve 67 hacim benzenin karıştırılması ile hazırlanmıştır. Üç ayrı biyokütle örneğinden (findık kabuğu, çay çalısı findık budağı) alınan 2'şer gram test örnekleri, 105±3°C'de iki saat süre ile kurutulup desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Yarım saatlik aralar ile tartım işlemi yinelenip örneklerden her birinin ağırlığı sabitleninceye kadar bu işleme devam edilmiştir.

Böylelikle test örneklerinin nemi tespit edilmiştir. Nem miktarı belirlendikten sonra havada kuru biyokütle örneklerinden 2'şer gram tartılıp, sokslet ekstraktörünün içindeki kağıt krozelere dolduruldu.

Numune kaybını önlemek için kağıt krozelerin ağız kısmına koni şekline getirilmiş süzgeç kağıtları yerleştirildi. Test örneklerinden her biri 150 ml'lik alkol-benzen karışımı ile darası alınmış ekstraksiyon balonunda 4-5 saat süre ile kaynamaya bırakıldı. Isıtma işlemi, çözücünün sokslet ekstraktöründe her bir saatte 6 defa sifon (devir-daim) yapacak şekilde ayarlandı. Örnekler 24 devir-daim ile çözücü ile muamele edildikten sonra alkol-benzen çözeltisi buharlaştırılıp, balon içindeki maddeler 1 saat süre ile  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu. Ardından kurutulan maddeler desikatörde soğutulup, tartıldı. Balon darası bilindiğinden toplam ağırlıktan çıkarılarak ekstrakt ağırlığı ( $W_e$ ) bulundu. Her bir biyokütle örneği için (çay çalısı, fındık kabuğu, fındık budağı) dört tekrar yapıldı ve organik ekstraktif yüzde miktarları Eşitlik 11'den yararlanılarak hesaplandı (Deniz, 2013).

$$\text{Ekstrakt (\%)} = [ (W_e - W_b) / W_p ] \times 100 \quad (11)$$

Bu eşitlikte:

$W_e$  : Kuru ekstraktın kütlesi (g)

$W_p$  : Tam kuru örnek kütlesi (g)

$W_b$  : Balonda kalan tortunun kütlesi (g)

#### **2.4.2. Holoselüloz Miktarı Tayini (Klorit Yöntemi)**

Ekstraksiyona uğratılmış biyokütle örneklerinden, holoselüloz tayini için 5'er gram tartıldı. Tartılan biyokütle örnekleri 250 mL'lik erlenlere konulup her bir erlendeki numunenin üstüne 160 mL su, 1,5 g  $\text{NaClO}_2$  (sodyum klorit) ve 10 damla buzlu asetik asit eklenip 1 saat süre ile  $78-80^{\circ}\text{C}$ 'deki su banyosunda tutuldu. İçine örneklerin koyulduğu erlenlerin ağızı ters çevrilmiş 50 mL'lik erlenlerle kapatıldı. Reaksiyon süresince erlenler zaman zaman çalkalanarak karıştırıldı. Bir saat sonra erlenlerin her birine tekrar 1,5 g  $\text{NaClO}_2$  ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edildi ve bu işlem üç kez daha tekrarlandı. Erlenlerdeki süspansiyonlar çabukça bir buz banyosunda soğutulup cam krozeden süzüldü. Kalıntılar önce aseton sonra saf suyla yıkandıktan sonra  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de kurutuldu.

Kurutulan kalıntıların her biri başlangıç numunelerinin tam kuru ağırlığına oranlandı ve holoselüloz yüzdeleri hesaplandı (Deniz, 2013). Bu tayinde, üç ayrı biyokütle örneğinin (findık kabuğu, çay çalısı ve findık budağı) her biri için üç tekrar deneyi ile sonuçlar verildi.

### **2.4.3. Selüloz Miktarı Tayini**

Öncelikle üç ayrı beherin her birine 10 mL 40°'lik (Bome derecesi) HNO<sub>3</sub> ve 40 mL 96°'lik etil alkol konularak, elde edilen karışımlar test örneklerinin bulunduğu, geri soğutucuya bağlı cam balonlara döküldü. Daha sonra cam balonlarda bulunan örneklerin süspansiyonları, geri soğutucu altında yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Burada nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) etkisi ile yağlı maddeleri çözerken hemiselülozlar hidroliz olur ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşmüş olur. Alkol ise selülozu nitrik asitten korumak için kullanılmıştır. Bir saatlik kaynama işleminden sonra balonlardaki sıvılar 2 numaralı krezeller yardımıyla süzüldü. Tekrar üç ayrı 10 mL 40°'lik HNO<sub>3</sub> ve 40 ml 96°'lik etil alkol karışımı hazırlandı ve bu karışımlarla krezelerde kalan test örnekleri yıkanarak cam balonlara alındı. Cam balonlardaki test örnekleri aynı şekilde geri soğutucu altında bir saat daha kaynamaya bırakıldı. Bu işlem üç defa daha tekrarlandıktan sonra cam balonlardaki sıvılar süzüldü ve kalıntılar 103±2°C'deki etüvde kurutulup tartıldı. Elde edilen kalıntılar başlangıçtaki örneklerin tam kuru ağırlığına oranla yüzde olarak verildi. Selüloz miktarları, her bir biyokütle örneği (findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı) için üç tekrar deneyi yapılarak hesaplanmıştır.

### **2.4.4. Hemiselüloz Miktarı Tayini**

Holoselüloz miktarı, selüloz ve hemiselüloz miktarının toplamı olduğundan; biyokütle örneklerindeki (findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı) hemiselüloz miktarları, holoselüloz miktarlarından selüloz miktarları çıkarılarak verildi.

### 2.4.5 Lignin Tayini

Lignin tayini için öncelikle %72'lik  $24 \pm 0,1$  N sülfürik asit çözeltisi hazırlandı. Test örnekleri olarak 40 meş'lik elekten geçip 60 meş'lik elek üzerinde kalan havada kuru biyokütle örnekleri (findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı) kullanılmıştır. Etüvde kurutulmuş  $1 \pm 0,1$  g örnekler, beherlere alınıp asitle iyice karışabilmeleri için  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 'deki buz banyosunda tutuldu ve  $10-15^\circ\text{C}$ 'deki 15 mL %72'lik sülfürik asit bagetle karıştırılarak yavaşa beherlere ilave edildi. Örnekler asit içerisinde dağıldıktan sonra  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki su banyosunda ağız kapalı olarak iki saat bekletildi. Bu iki saatlik süre içerisinde beherlerdeki karışımlar sık sık cam bagetle karıştırıldı ve bu sürenin sonunda beherlerdeki materyaller yıkanarak 1 L'lik erlenlerin içine alındı. Erlenlerdeki asit konsantrasyonu %3'e düşene kadar destile su ile seyreltme işlemi yapıldı. Burada seyreltme, erlenlerdeki su miktarları 575 mL olana kadar yapıldı ve erlenlerdeki karışımlar geri soğutucu altında 4 saat kaynamaya bırakıldı. Çözünmeyen maddeleri çökelttikten sonra, çökeltiler krozelerden süzüldü. Serbest asit artıkları sıcak su ile yıkandı ve  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de kurutulup, desikatörde bekletildikten sonra tartımları yapıldı. Lignin miktarı her bir biyokütle örneği için ekstrakte edilmemiş tam kuru örneklerin ağırlığının yüzdesi olarak verildi (Deniz, 2013).

### 2.5. Biyokütle Örneklerinin Elementel Analizi

Biyokütle örnekleri olarak seçilen findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı ve bunların karışımının içerdiği Karbon, Hidrojen, Oksijen ve Azot miktarlarını belirlemek için uygulanan elementel analiz işlemi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan Costech ECS 4010 elementel analiz cihazında yapılmıştır. Bu analizde biyokütle örnekleri mg mertebesinde hassas olarak tartılıp, kapsül içerisinde cihaza yerleştirilmiş,  $1100^\circ\text{C}$ 'de yakma işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen elementel piklere göre her üç biyokütle örneğinin C, H, O ve N yüzde miktarları tespit edilmiştir.

## 2.6. Biyokütle Örneklerinin Isıl Değerinin Belirlenmesi

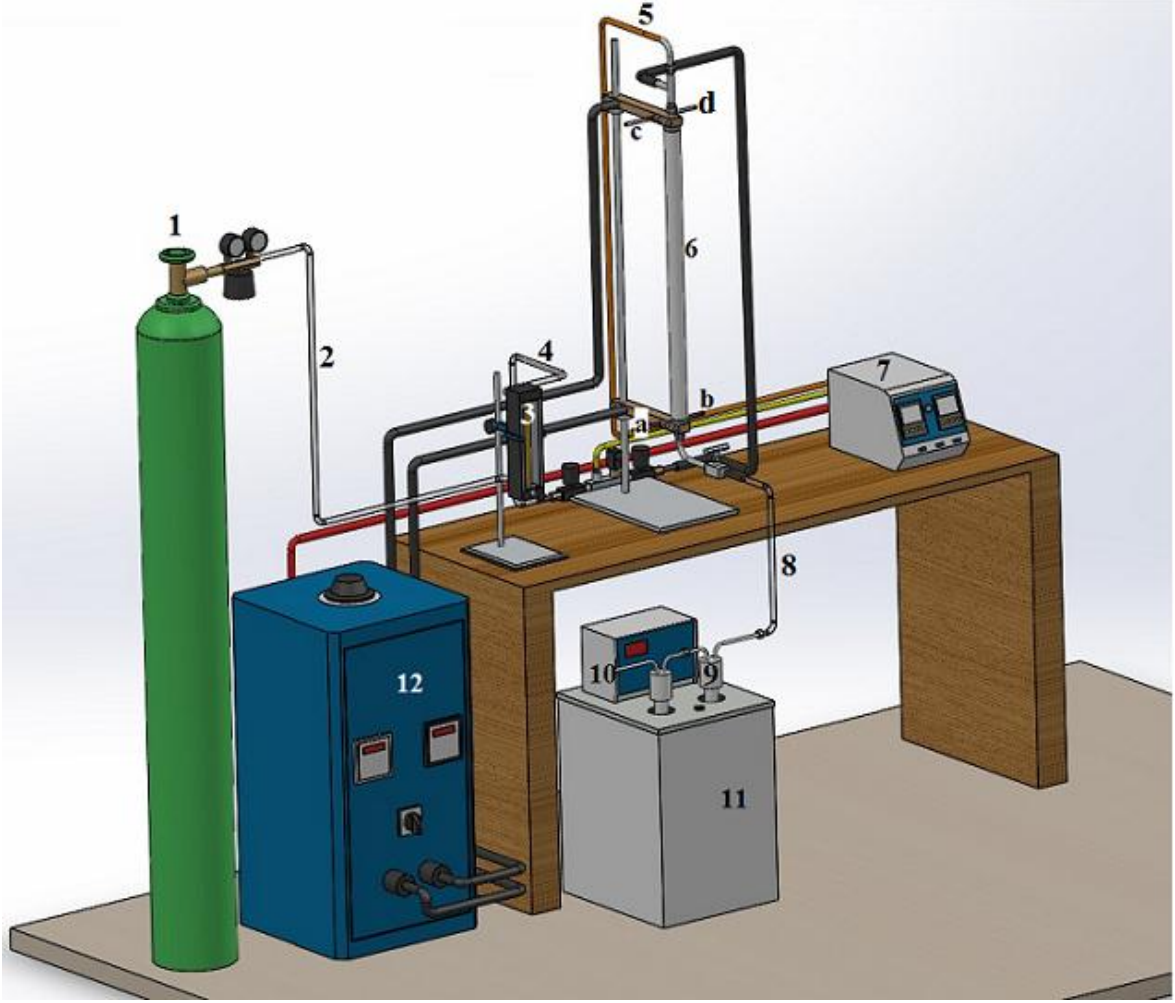
Biyokütle örnekleri (findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı) ve bu hammaddelerin sırasıyla 2:2:1 oranında karıştırılmasıyla elde edilen örnek de dahil olmak üzere dört örneğin elementel analizi sonucunda belirlenen karbon, hidrojen, oksijen, azot miktarlarının kullanıldığı Dulong-Berthelot formülü ile hammaddelerin ısıl değerleri hesaplandı (Keleş vd., 2011).

$$\text{Kalorifik değer (kJ/g)} = 0,3491C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0211 A + 0,1005 S - 0,0151 N \quad (12)$$

Bu formülde C: Karbon, H: Hidrojen, O: Oksijen, A: Kül, S: Kükürt ve N: Azot'u simgelemektedir.

## 2.7. Biyokütle Karışımının Pirolizi

Piroliz deneylerinde Şekil 5'te görülen, paslanmaz çelik dikişsiz çekme borudan imal edilmiş, yalıtımlı seramik boru içerisine yerleştirilmiş, 70 cm<sup>3</sup> hacminde, sabit yataklı silindir forma sahip bir reaktör kullanılmıştır.



Şekil 5. Hızlı piroliz düzeneği

1. Azot tüpü
2. Tüpten akış metreye azot akış hattı
3. Debimetre
4. Debimetreden çıkan azot gazının reaktöre akış hattı
5. Sıcaklık ölçer
6. Silindir reaktör
7. Dijital sıcaklık ve basınç göstergesi
8. Piroliz buharlarının soğutucu üniteye akış hattı
9. Pirolitik sıvı ürünün toplandığı cam aparat
10. Yoğunlaşmayan gazın tahliye çıkışı
11. Soğutucu ünite
12. Güç kaynağı
13. a→b→c→d: Soğutma suyu giriş ve çıkış boruları



Reaktör, adım kontrollü sıcaklık programına, 12 mA voltaj kontrollü güç sistemine, dijital sıcaklık ve gösterge paneline ve sıcaklık ölçümü için PT 100 sıcaklık ölçere sahiptir. Sıcaklık ve ısıtma hızı değişkenleri, sıcaklık ölçer ile bağlantılı dijital gösterge paneli yardımıyla kontrol edildi. Reaktör içerisinde inert bir ortam oluşturup, açığa çıkan gazların reaktörden soğutucu düzeneğe sürüklenmesini sağlayan azot gazı akışı, bir azot tüpüyle bağlantılı debimetre ile kontrol edildi. Reaktöre azot akışı sağlayan bağlantıların sızdırmazlığı sıvı conta ve kelepçelerle sağlandı. Ayrıca reaktör bağlantılarının, aşırı ısınmadan kaynaklı görebileceği zararı en aza indirmek için reaktör bağlantılarının çevresine, içinde sürekli devir daim yapan musluk suyunun olduğu ince plastik hortumlar bağlandı. Piroliz buharlarını yoğuşturmak için  $-40^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutma yapabilen Labo PL400-H22 soğutmalı sirkülator cihazı kullanılmıştır. Piroliz buharlarının yoğunlaştırıldığı cam aparat;  $-40^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmuş, antifiriz-su karışımının olduğu soğutmalı sirkülator cihazı içine yerleştirilmiştir. Piroliz buharları, reaktörün gaz çıkışına bağlı silikon hortum vasıtasıyla soğutucu cihazın içinde bulunan cam aparatın giriş kısmına gönderilmiştir. Yoğunlaşmayan gazların tahliyesi cam aparatın çıkış kısmından olmaktadır. Deneyleerin işlem sırası şu şekilde gerçekleştirilmiştir:

1. Piroliz deneyleri için önceden hazırlanmış, havada kuru, 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve 0,250 mm'den küçük parçacık boyutlarına ayrılmış, fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı karışımlarının  $1\pm 0,001$  g hassasiyetle tartılan örnekleri reaktöre üst kısmından dolduruldu ve kapatıldı.

2. İstenilen sıcaklık ve ısıtma hızı parametreleri sıcaklık ölçere ve güç kaynağına bağlı, dijital gösterge panelinden ayarlandı.

3. Reaktöre azot gazı akışı için debimetre ayarlanıp, reaksiyon süresince sabit miktarda azot akışı sağlandı.

4. Soğutma ünitesinin içine yerleştirilmiş olan cam aparatın tahliye kısmından gaz çıkışı kesilinceye kadar piroliz işlemine devam edildi.

5. Deney sırasında çıkan buharlar sıvılaştırma ünitesine gönderilip sıvılaştırıldı ve sıvılaştımayan kısım atmosfere salındı.

6. Sıvılaştırma ünitesindeki cam aparat çıkarılarak oda sıcaklığına getirilip tartıldı.

7. Daha önceden cam aparatın darası alındığı için içindeki sıvı miktarı belirlenip bu sıvı miktarı başlangıçta reaktöre yerleştirilen biyokütle örnek karışımına oranlanarak ağırlıkça yüzde olarak sıvı ürün miktarı hesaplandı.

8. Reaktörde kalan katı madde tartılarak katı madde miktarı ağırlıkça yüzde olarak tespit edildi. Sıvı, katı ve gaz ürünlerin toplamı yüzde yüz olarak düşünülürse, gaz ürün miktarı da toplam yüzdeden, sıvı ve katı ürünlerin yüzde miktarlarının toplamı çıkarılarak bulundu.

Deneylerdeki biyokütle karışımları 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve <0,250 parçacık boyutlarında seçildi. Sürükleyici azot gazı akış hızı 200 cm<sup>3</sup>/dk. olarak, sıcaklık 350, 450 550, 650°C ve ısıtma hızları 150, 300, 450 ve 600°C/dk. olarak alındı. Piroliz deneylerinde, reaktöre yüklenen 1 g'lık örneklerin hepsi dört farklı parçacık boyutunda da 2:2:1 oranında seçilmiştir. Yani 1 g'lık biyokütleyi oluşturan fındık kabuğu %40, çay çalısı %40 ve fındık budağı %20 oranında alınmıştır.

Birinci grup piroliz deneylerinde ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi araştırıldı. İlk önce 1 g biyokütle karışımı reaktöre koyuldu, 350, 450, 550, 650°C sıcaklıklarda, 1-0,500 mm parçacık boyutunda, farklı ısıtma hızlarında deneyler yapıldı. Sürükleyici azot gazı akış hızı sabit olup 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dır. Nihayetinde sıvı, katı, gaz ürünler ve piroliz dönüşümleri ağırlıkça yüzde olarak belirlendi. Aynı işlemler reaktöre koyulan biyokütle karışımına ağırlıkça %2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Vanadyum Pentoksit) katalizör ilavesiyle tekrarlanmıştır. Her bir piroliz işleminde sonuçlar, üç ayrı tekrar deneyi yapılarak verildi.

İkinci grup piroliz deneylerinde ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi incelendi. Bu araştırma için piroliz deneyleri, 150, 300, 450, 600°C/dk. ısıtma hızlarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu gurup deneylerde parçacık boyutu 1-0,500 mm olarak alındı. Sürükleyici azot gazı akış hızı sabit olup 200 cm<sup>3</sup>/dk'dır. Benzer işlemler reaktöre koyulan biyokütle karışımına %2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizör ilavesiyle tekrar edilmiştir. Her bir piroliz işleminde sonuçlar, üç ayrı tekrar deneyi yapılarak verilmiştir.

Üçüncü gurup piroliz deneylerinde ise ürün verimi üzerine biyokütle örneklerinin parçacık boyutlarının etkisi araştırılmıştır. Bu gurup deneylerde sıvı ürün veriminin en yüksek olarak elde edildiği ısıtma hızı olan 450°C/dk. ısıtma hızında, 350, 450, 550, 650°C sıcaklıklarda, 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve <0,250 mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutundaki katı, sıvı, gaz ve piroliz dönüşümü oranları belirlendi. Burada da sürükleyici azot gazı akış hızı sabit olup 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dır. Benzer işlemler reaktöre koyulan biyokütle karışımına ağırlıkça % 2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalizör ilâvesiyle tekrar edilmiştir. Yine her bir piroliz işlemindeki sonuçlar, üç ayrı tekrar deneyi yapılarak verilmiştir.

## **2.8. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinden elde edilen pirolitik sıvı ürünlerin yapılarını karakterize etmek amacıyla bu piroliz sıvılarına, elementel analiz, kolon kromatografisi, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC uygulandı.

### **2.8.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analizi**

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünler diklorometan ile muamele edilip çözünen organik fazdaki sıvı ürünler alındı. Daha sonra bu ürünlere hacimsel olarak sırasıyla 2:1 oranında karışımı hazırlanan n-pentan ve kloroform karışımı ilave edildi. N-pentan-kloroform karışımında çözünmeyen kısımlar ile n-pentan-kloroform karışımında çözünen kısmın dört ayrı alt fraksiyonundaki (n-hegzan-pentan, toluen, etil asetat, metanol) ürünlere elementel analiz işlemi uygulandı.

### **2.8.2. Piroliz Sıvı Ürünlerine Uygulanan Kolon Kromatografisi İşlemi**

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinden elde edilen pirolitik sıvı ürünler diklorometanla muamele edilip sulu faz ayrıldıktan sonra kalan organik kısım sırasıyla hacimce 2:1 oranında karıştırılan n-pentan ve kloroform karışımında bekletilip, çözünen kısımlar alınmış ve bunlara kolon kromatografisi uygulanmıştır. Şekil 6'da uygulanan kolon kromatografisi işlemi görülmektedir.



Şekil 6. Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz işlemlerinden elde edilen sıvılara uygulanan kolon kromatografisi işleminin görünümü

Bunun için 80 cm uzunluğunda 2,5 cm çapındaki kolona, 70-230 meş parçacık boyutundaki silikajel etüvde 105°C’de iki saat aktive edildikten sonra doldurulmuştur. Katalitik ve katalitik olmayan pirolizden elde edilen piroliz sıvılarından sırasıyla 9,2 ve 7,90 gram alınarak kolonlara ayrı ayrı enjekte edildi. Artan polariteye göre seçilmiş 500’er mL destile n-hegzan-pentan (1:1 oranında), toluen, etil asetat ve metanol kolondan geçirilerek piroliz sıvı ürünlerinde çözünen organik maddeler dört ayrı faza ayrıldı.

Şekil 7’de kolon kromatografisi işleminde sonra katalitik ve katalitik olmayan koşullarda elde edilmiş biyokütle sıvısının, kolon kromatografisinden sonra dört ayrı faza ayrılıp çözücülerıyla birlikte beherlerde toplanmış şekilleri görülmektedir.



Şekil 7. Kolon kromatografisi ile dört ayrı fraksiyonda toplanmış pirolitik ürünlerin çözücülerini birlikte görünümü

Şekil 7'deki dört ayrı fraksiyonda toplanan maddelerin çözücülerini uçurulduktan sonra kalan sıvı ürünlere elementel analiz, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve GC olmak üzere dört farklı yapı aydınlatma tekniği uygulanmıştır.

### 2.8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin İnfared (FT-IR) Spektrumları

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-Pentan-Kloroform karışımında çözünen kısımlarındaki maddelerin dört ayrı alt fraksiyonlarında bulunan fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer 1600 Series FT-IR ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) cihazında spektrumlar alındı.

### 2.8.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının yapısında bulunan, farklı kimyasal çevrelerdeki protonlar ve bu protonların birbirine göre konumlarını belirlemek amacıyla Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında Bulunan Agilent 400 MHz NMR cihazında spektrumlar alındı.

### 2.8.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC Analizleri

Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının yapılarının aydınlatılması için Karadeniz Teknik Üniversitesi Eczacılık Fakültesinde bulunan Shimadzu QP2014 Ultra marka gaz kromatografisi cihazı kullanılmıştır. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum (akış hızı 1 mL/dk.) ve HP5 kapiler kolon (30 m × 0,25 mm) kullanılmıştır. Sonuçlar alınırken başlangıç fırın sıcaklığı 60°C olarak ayarlandı ve cihaz bu sıcaklıkta iki dakika bekletildi, ardından dakikada 10°C sıcaklık artışıyla 320°C'ye çıkıldı ve bu sıcaklıkta on dakika beklenilerek sonuçlar alındı.



### **3. BULGULAR**

Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. İlk olarak deneylerde kullanılan biyokütle karışımı örneğini (findık kabuğu, çay çalısı, findık budağı) oluşturan hammaddelerin kısa analiz sonuçları ağırlıkça yüzde olarak verilmiştir. Yapılan elementel analiz işlemlerinin neticesinde biyokütle örneklerindeki karbon, hidrojen, oksijen ve azot oranları ve bu örneklerin ısıl değerleri hesaplanıp sonuçlar tablolar halinde verilmiştir. Daha sonra biyokütle örneklerinin yapısında bulunan organik ekstraktif, holoselüloz, selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin yüzde ağırlıkça miktarları verilmiştir. İlgili biyokütle karışımına uygulanan hızlı piroliz deneylerinin sonuçları tablo ve grafiklerle ifade edilmiştir.

Ayrıca piroliz sonuçlarından yararlanarak ürün verimleri üzerine sıcaklık, ısıtma hızı ve parçacık boyutunun etkileri yine grafiklerle birlikte verilmiştir. Piroliz sonuçları hem katalitik hem de katalitik olmayan piroliz için ayrı ayrı ifade edilmiş ve kıyaslanmıştır. Katalitik ve katalitik olmayan piroliz sonuçlarından elde edilen sıvı ürünler ve bu sıvı ürünlerden kolon kromatografisi işlemi ile elde edilen alt fraksiyonlara spektroskopik ve kromatografik teknikler uygulanarak sıvı ürünlerin bileşimleri ve ısıl değerleri de ayrıca verilmiştir.

#### **3.1. Kullanılan Biyokütle Örneklerinin Özellikleri**

Fındık kabuğu, çay çalısı ve findık budaklarından elde edilen biyokütle örneklerine uygulanan kısa analiz sonuçları (nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon) ağırlıkça yüzde olarak Tablo 10'da, ilgili biyokütle örneklerine uygulanan bileşen analizlerinin (organik ekstraktif, holoselüloz, selüloz, hemiselüloz ve lignin) sonuçları ağırlıkça yüzde olarak Tablo 11'de ve elementel analiz sonuçları da Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 10. Biyokütle örneklerine uygulanan kısa analiz sonuçları

<b>Kısa Analiz (Ağırlıkça%)</b>	<b>Çay çalısı</b>	<b>Fındık kabuğu</b>	<b>Fındık budağı</b>
Nem	8,2	11,3	7,6
Uçucu madde	71,5	64,1	72,1
Kül	1,5	1,3	1,9
Sabit Karbon*	18,8	23,3	18,4

\*Sabit karbon(C) = 100 – (Nem + Kül + Uçucu madde)

Tablo 11. Biyokütle örneklerine uygulanan bileşen analiz sonuçları

<b>Bileşen(Ağırlıkça%)</b>	<b>Çay çalısı</b>	<b>Fındık kabuğu</b>	<b>Fındık budağı</b>
Holoselüloz	70,90	74,42	72,22
Selüloz	41,86	30,06	37,29
Hemiselüloz	29,04	44,36	34,93
Lignin	31,88	42,82	25,97
Organik Ekstrakt	2,23	3,37	6,24

Tablo 12. Biyokütle örneklerinin elementel analiz sonuçları

<b>Bileşen</b>	<b>Çay çalısı</b>	<b>Fındık kabuğu</b>	<b>Fındık budağı</b>	<b>Karışım</b>
Karbon (%)	47,07	46,11	43,10	45,63
Hidrojen (%)	5,95	5,59	5,55	5,61
Oksijen (%)	46,61	47,96	50,89	48,28
Azot (%)	0,37	0,34	0,46	0,48
Isıl Değer(MJ/kg)	18,62	17,72	16,32	17,54
H/C Molar Oranı	1,52	1,45	1,55	1,47
O/C Molar Oranı	0,74	0,78	0,88	0,79
Ampirik formül	$C_{149}H_{225}O_{110}N$	$C_{160}H_{233}O_{125}N$	$C_{109}H_{168}O_{96}N$	$C_{127}H_{187}O_{100}N$



### 3.2. Katalizörsüz Pirolizden Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Katalizörsüz piroliz deneyleri; her bir parçacık boyutu için (2-1mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm, <0,250 mm), fındık kabuğu çay çalısı ve fındık budağının, sırasıyla 2:2:1 oranında tartılan 1'er gramlık karışımlarının, 200 cm<sup>3</sup>/dk. sabit sürükleyici azot gazı akış hızında, 350, 450, 550, 650°C sıcaklıklarda, 150, 300, 450, 600°C/dk. ısıtma hızlarında pirolize tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz piroliz deneylerinin sonuçları ağırlıkça yüzde değerleriyle birlikte tablolar halinde verilmiştir (Tablo 13-28).

Tablo 13. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		Parçacık Boyutu: 2-1 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	66,59	40,24	33,41	26,35
300	68,80	45,30	31,20	23,50
450	72,41	48,23	27,59	24,18
600	72,56	46,74	27,44	25,82

Tablo 14. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		Parçacık Boyutu: 1-0,500 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	67,04	42,25	32,96	24,79
300	67,84	43,02	32,16	24,82
450	70,05	46,83	29,95	23,22
600	71,23	44,56	28,77	26,67

Tablo 15. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	66,98	43,32	33,02	23,66
300	67,88	44,43	32,12	23,45
450	70,98	45,66	29,02	25,32
600	71,58	44,90	28,42	26,68

Tablo 16. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		Parçacık Boyutu: < 0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	65,78	42,07	34,22	23,71
300	66,02	43,14	33,98	22,88
450	67,96	44,68	32,04	23,28
600	69,37	43,88	30,63	25,49

Tablo 17. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		Parçacık Boyutu: 2-1 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	77,32	51,92	22,68	25,40
300	78,40	53,03	21,60	25,37
450	79,73	55,76	20,27	23,97
600	79,22	53,46	20,78	25,76

Tablo 18. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		Parçacık Boyutu: 1-0,500 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	76,72	53,63	23,28	23,09
300	77,79	54,17	22,21	23,62
450	78,17	57,32	21,83	20,85
600	78,29	55,12	21,71	23,17

Tablo 19. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	75,01	49,84	24,99	25,17
300	75,53	51,75	24,47	23,78
450	78,15	55,12	21,85	23,03
600	77,35	52,31	22,65	25,04

Tablo 20. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		Parçacık Boyutu:< 0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	74,43	49,54	25,57	24,89
300	75,20	50,52	24,80	24,68
450	76,21	54,54	23,79	21,67
600	74,87	52,14	25,13	22,73

Tablo 21. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		Parçacık Boyutu: 2-1 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	78,93	51,96	21,07	26,97
300	80,40	53,05	19,60	27,35
450	81,02	55,85	18,98	25,17
600	81,66	51,04	18,34	30,62

Tablo 22. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		Parçacık Boyutu: 1-0,500 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	78,36	50,81	21,64	27,55
300	79,76	52,16	20,24	27,60
450	81,49	54,74	18,51	26,75
600	82,41	50,34	17,59	32,07

Tablo 23. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	77,28	50,95	22,72	26,33
300	78,04	53,02	21,96	25,02
450	79,62	54,95	20,38	24,67
600	79,79	51,19	20,21	28,60

Tablo 24. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		Parçacık Boyutu: : < 0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	76,27	45,93	23,73	30,34
300	77,68	46,52	22,32	31,16
450	78,58	49,60	21,42	28,98
600	78,82	47,31	21,18	31,51

Tablo 25. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 650°C		Parçacık Boyutu: : 2-1 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	81,92	49,34	18,08	32,58
300	82,56	50,93	17,44	31,63
450	81,81	52,60	18,19	29,21
600	83,58	51,83	16,42	31,75

Tablo 26. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 650°C		Parçacık Boyutu: : 1-0,500 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	79,72	51,23	20,28	28,49
300	80,03	52,35	19,97	27,68
450	80,77	54,07	19,23	26,70
600	81,70	51,96	18,30	29,74

Tablo 27. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

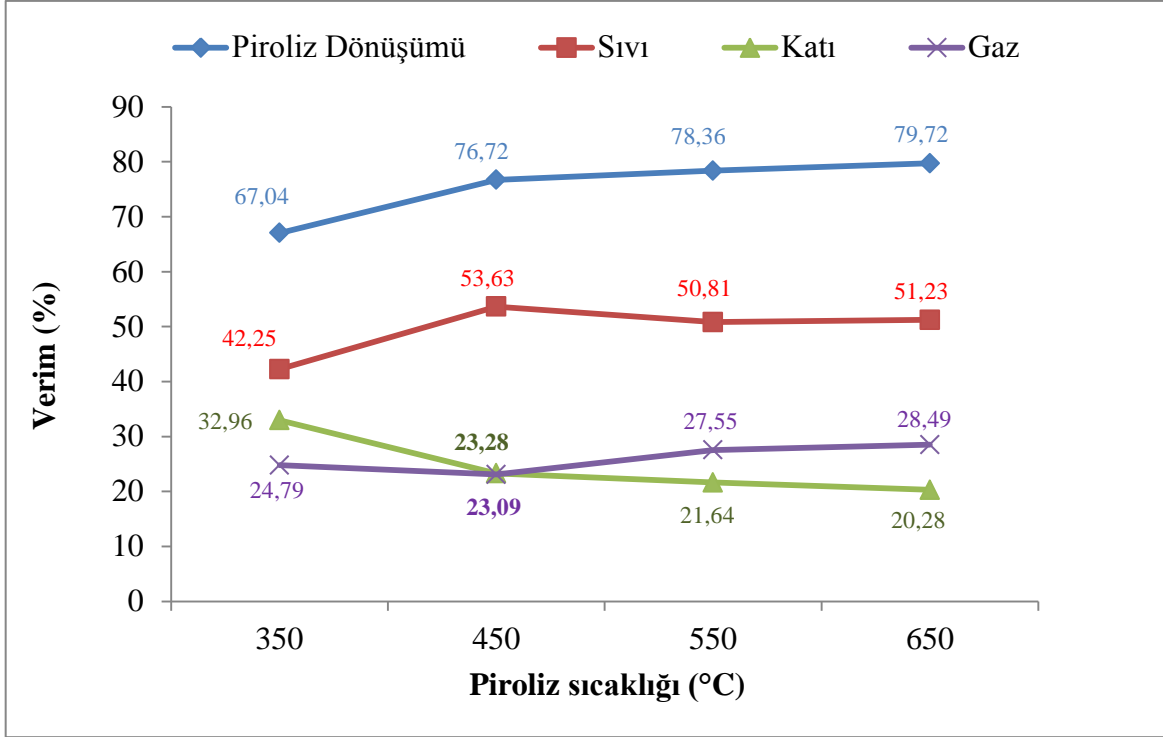
Piroliz sıcaklığı: 650°C		Parçacık Boyutu: : 0,500-0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	78,52	51,35	21,48	27,17
300	79,90	53,70	20,10	26,20
450	80,53	54,44	19,47	26,09
600	79,84	50,67	20,16	29,17

Tablo 28. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

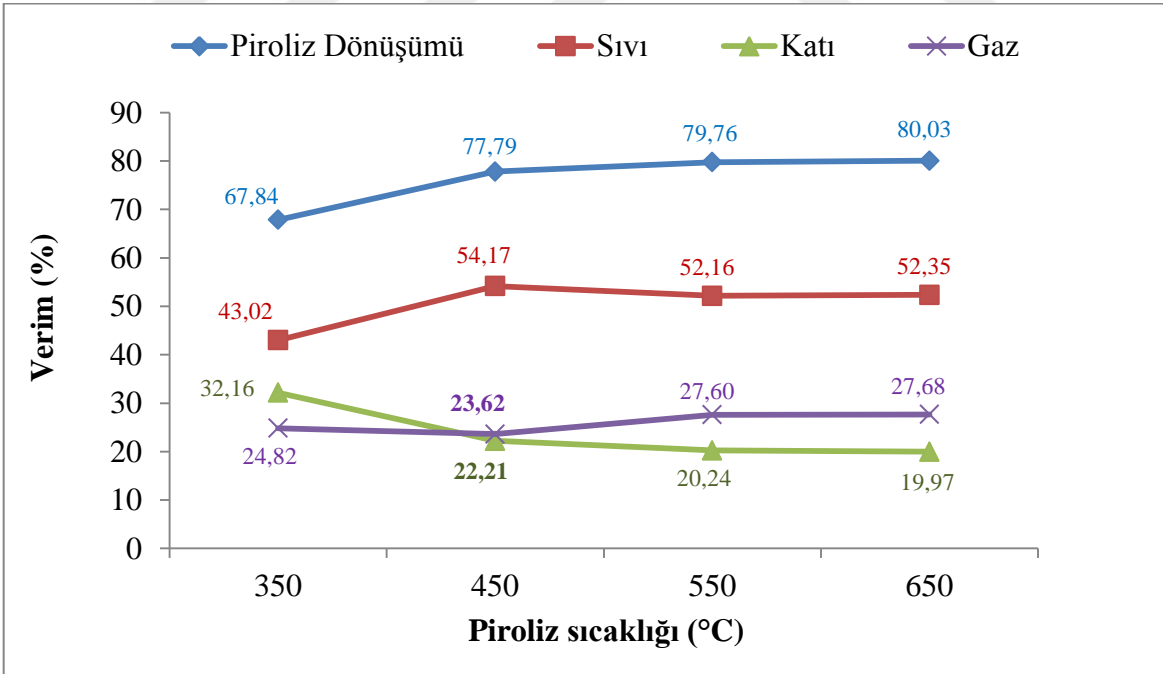
Piroliz sıcaklığı: 650°C		Parçacık Boyutu: : < 0,250 mm		
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
150	78,24	48,07	21,76	30,17
300	78,55	49,18	21,45	29,37
450	79,82	49,57	20,18	30,25
600	82,99	49,14	17,01	33,85

### 3.2.1. Piroliz Ürün Verimlerine Sıcaklığın Etkisi

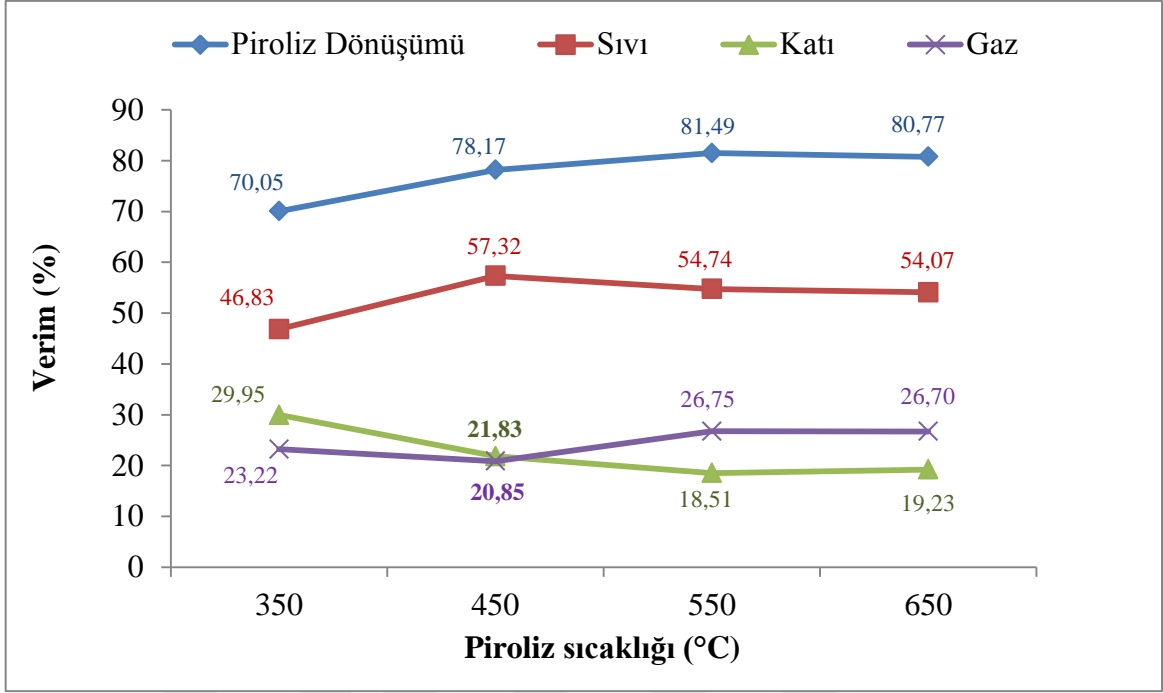
Biyokütlenin pirolizinde en önemli değişkenlerden biri olan sıcaklık, pirolizin ürün miktar ve türlerinin dağılımında oldukça önemli etkilere sahiptir. Genellikle piroliz sıcaklığının artışı ile gaz ürün veriminde artış gözlenirken katı ürün veriminde düşüş gözlenir. Orta dereceli sıcaklıklarda (400-550°C) sıvı ürün veriminde artış gözlenirken, bu sıcaklıklardan sonra buhar ayrışmasına neden olan ikincil reaksiyonlarla sıvı ürün veriminde düşüş gözlenir. Bu çalışmadaki katalizörsüz piroliz deneyleri 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarda yapılmıştır ve tüm sıcaklıklar için sürükleyici azot gazı akış hızı 200 cm<sup>3</sup>/dk. olarak alınmıştır. Hazırlanan biyokütle karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi, aşağıdaki grafikler yardımıyla açıklanmıştır (Şekil 8-11).



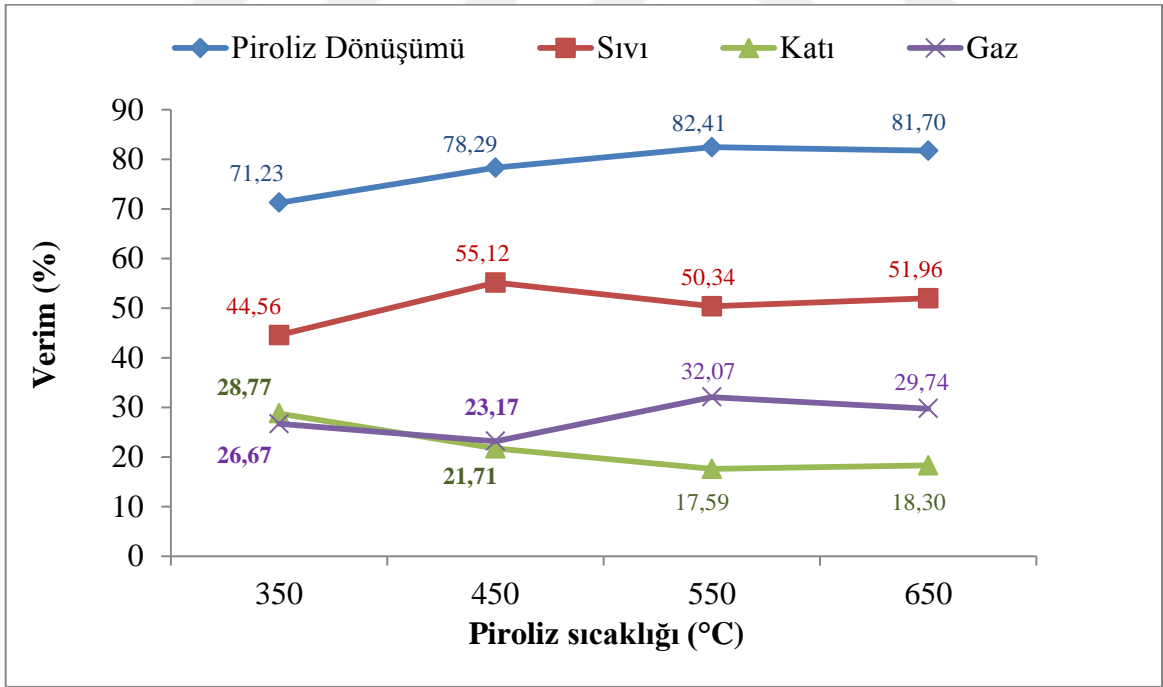
Şekil 8. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 150°C/dk. ısıtma hızında piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 9. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 300°C/dk. ısıtma hızında piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 10. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 450°C/dk. ısıtma hızında piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 11. Biyokütle karışımının katalizörsüz pirolizinde 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 600°C/dk. ısıtma hızında piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi

Her bir grafikteki sıcaklık değişimlerinin ürün verimi üzerine etkisi incelenirken, ısıtma hızlarının değişimiyle sıvı ürün verimi değişse de tüm grafiklerde 450°C’de sıvı ürün verimlerinin en yüksek değerine ulaştığı gözlenmektedir. Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu Şekil 10’daki %57,32 değeri, 450°C/dk. ısıtma hızında, 450°C’de elde edilmiştir. Bu şartlardaki piroliz dönüşümü yine Şekil 10’da görüldüğü gibi %78,17’dir ve deneylerden elde edilen en yüksek piroliz dönüşüm değeri Şekil 11’de görüldüğü gibi 550°C sıcaklıkta, %82,41’lik değere sahiptir.

Şekil (8-9)’daki piroliz dönüşüm verimi değerlerine bakılacak olursa, sıcaklık arttıkça piroliz dönüşümünün sürekli bir artış göstermiştir. Bu artışa 450°C’ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın, bu sıcaklıktan sonra da gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir ve bu davranış literatürle uyumludur (Pütün, 2010). Çalışmada seçilen en düşük sıcaklık olan 350°C’de, sıvı ürün verimlerinin bütün grafiklerde en düşük düzeyinde olduğu görülmektedir. En düşük sıvı ürün verimi 350°C sıcaklıkta, %42,25 değeri ile Şekil 8’de görülmektedir.

Şekil (8-11)’deki dört ayrı grafikteki değerler incelendiğinde 550°C sıcaklıktan, 650°C’ye çıkıldığında sıvı ürün veriminde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir.

Şekil (8-11)’deki katı ürün verimi değişimleri incelenecek olursa, genellikle sıcaklığın artışı ile katı ürün verimi azalmıştır. Şekil 11’de görüldüğü üzere katı ürün verimi 650°C’de, %18,30 değeri ile en düşük seviyede iken en yüksek katı ürün verimi Şekil 8’de görüldüğü gibi 350°C’de, %32,96 ile en yüksek düzeyindedir.

Grafiklerdeki gaz ürün verimi değişimleri incelendiğinde, genel olarak sıcaklığın artması ile gaz ürün verimleri artsa da Şekil (8-11)’de 350°C’deki gaz ürün verimlerinin tamamının 450°C’deki verimlerden yüksek olduğu görülmektedir. Bu değişimin nedeninin 450°C’deki sıvı ürün veriminde gözlenen ani artış olduğu düşünülmektedir. En yüksek gaz ürün verimi Şekil 11’de, 550°C’de, %32,07’lik değere sahipken en düşük gaz ürün verimi yine Şekil 11’de %23,17 olarak belirlenmiştir.

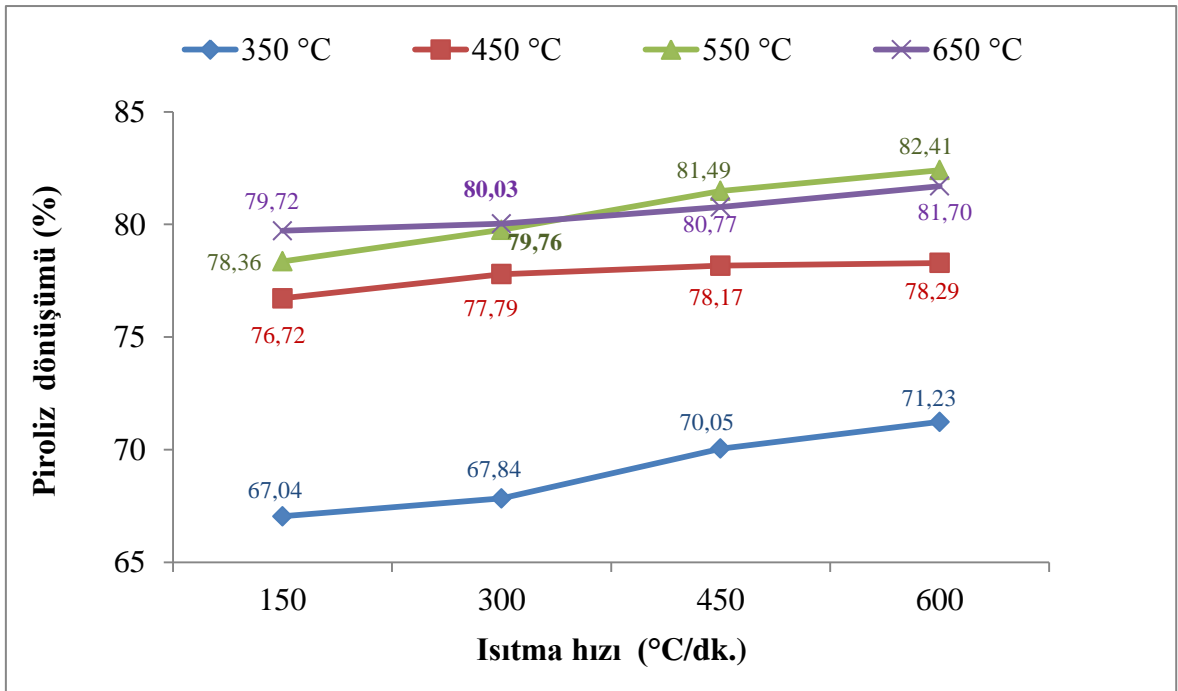
Grafiklerden elde edilen değerlere bakıldığında, sıcaklığın 550°C’den 650°C’ye çıkması durumunda gaz ürün veriminde ciddi bir değişimin olmadığı da ayrıca görülmektedir.

Benzer durum piroliz dönüşüm verileri için de söylenebilir. Örneğin; Şekil 9’da, 550°C sıcaklıktaki piroliz dönüşüm değeri %79,76 iken 650°C sıcaklıktaki dönüşüm değeri %80,03’tür ve bu değerler birbirine oldukça yakın değerlerdir.

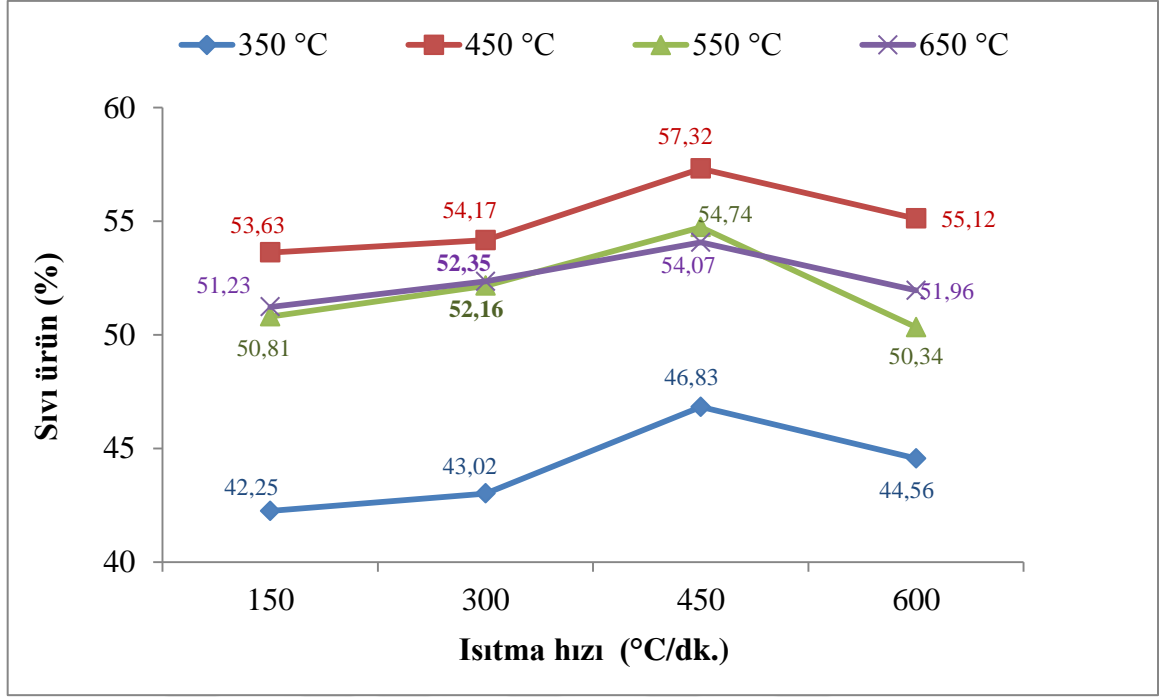


### 3.2.2. Piroliz Ürün Verimlerine Isıtma Hızının Etkisi

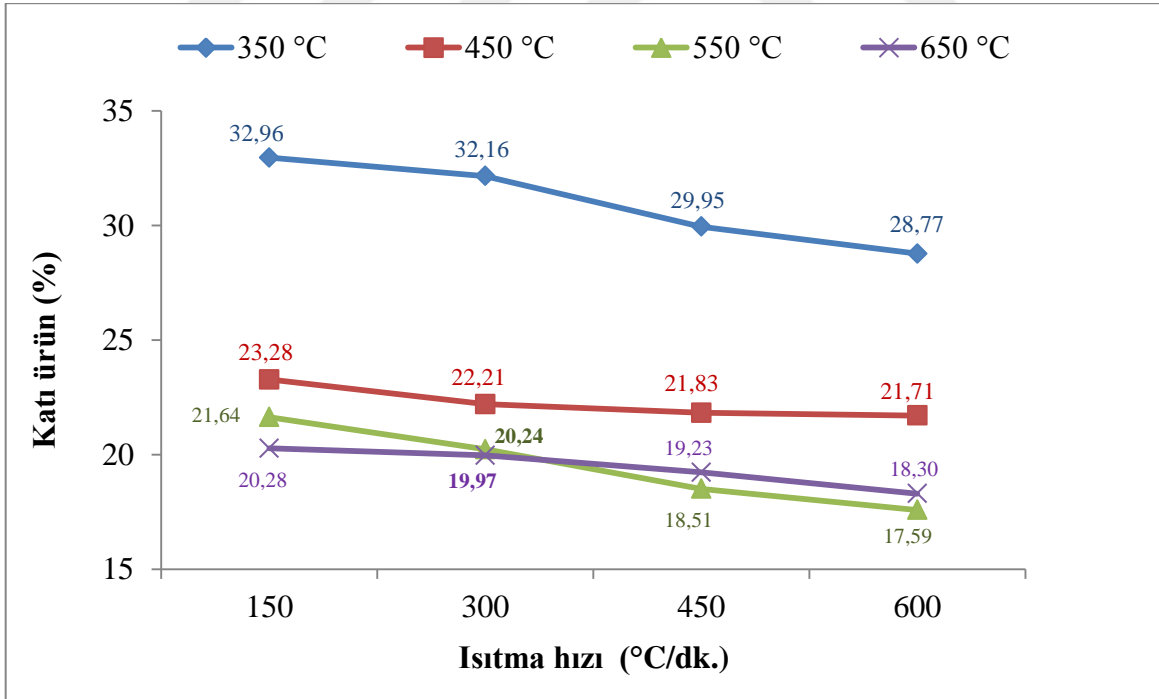
Çalışmanın bu kısmında, en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde, farklı sıcaklıklarda, piroliz dönüşümü, sıvı ürün, katı ürün ve gaz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi, Şekil (12-15)'deki grafiksel verilerden yararlanılarak irdelenmiştir. Sürükleyici azot gazı akış debisi sabit ve 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dır.



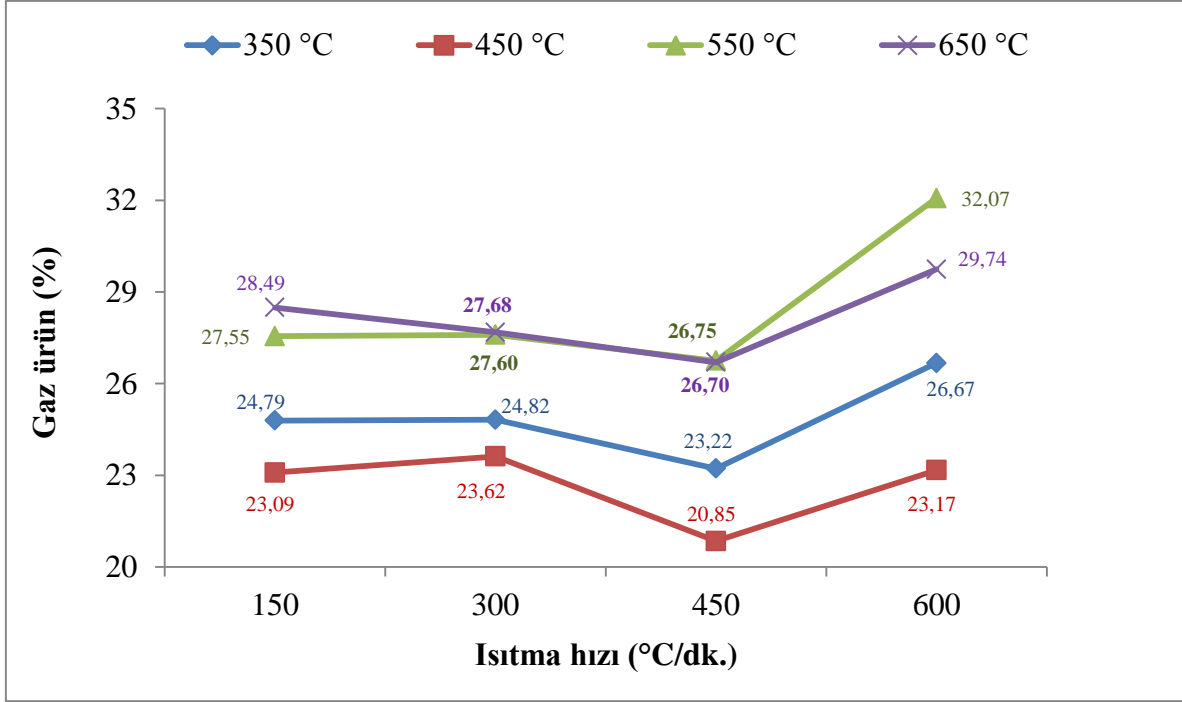
Şekil 12. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinden farklı sıcaklıklardaki piroliz dönüşümü üzerine ısıtma hızının etkisi



Şekil 13. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde farklı sıcaklıklardaki sıvı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi



Şekil 14. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde farklı sıcaklıklardaki katı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi



Şekil 15. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde farklı sıcaklıklardaki gaz ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi

Şekil 12 incelenecek olursa; 350°C’de, ısıtma hızının 150°C/dk.’dan 600°C/dk.’ya artırılmasıyla, piroliz dönüşümünün sürekli artış gösterdiği ve 600 °C/dk. ısıtma hızında % 71,23 değerine ulaştığı görülmektedir. 450°C’de ısıtma hızı 150°C/dk.’dan 300°C/dk.’ya çıktığı zaman piroliz dönüşümü artış gösterirken, 300°C/dk.’dan 600°C/dk. ısıtma hızına çıktığında piroliz dönüşümünde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. 550°C sıcaklıktaki piroliz dönüşümü üzerine ısıtma hızının etkisine bakıldığında; ısıtma hızı 150°C/dk.’dan 600°C/dk.’ya yükseltildiğinde piroliz dönüşümü sürekli artış göstermiş ve % 82,41 değeri ile en yüksek düzeyine ulaşmıştır. Yine benzer şekilde 650°C sıcaklıkta, ısıtma hızının artışıyla piroliz dönüşümü veriminin sürekli artış gösterdiği görülmektedir.

Şekil 13’te 350, 450, 550, 650°C sıcaklıklarda ayrı ayrı sıvı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkileri incelenmiştir. Bu değerlere bakıldığında 450°C sıcaklıkta ve ısıtma hızının 450°C/dk. olduğu durumda en yüksek sıvı ürün verimi olan %57,32’lik değere ulaşıldığı görülmektedir.

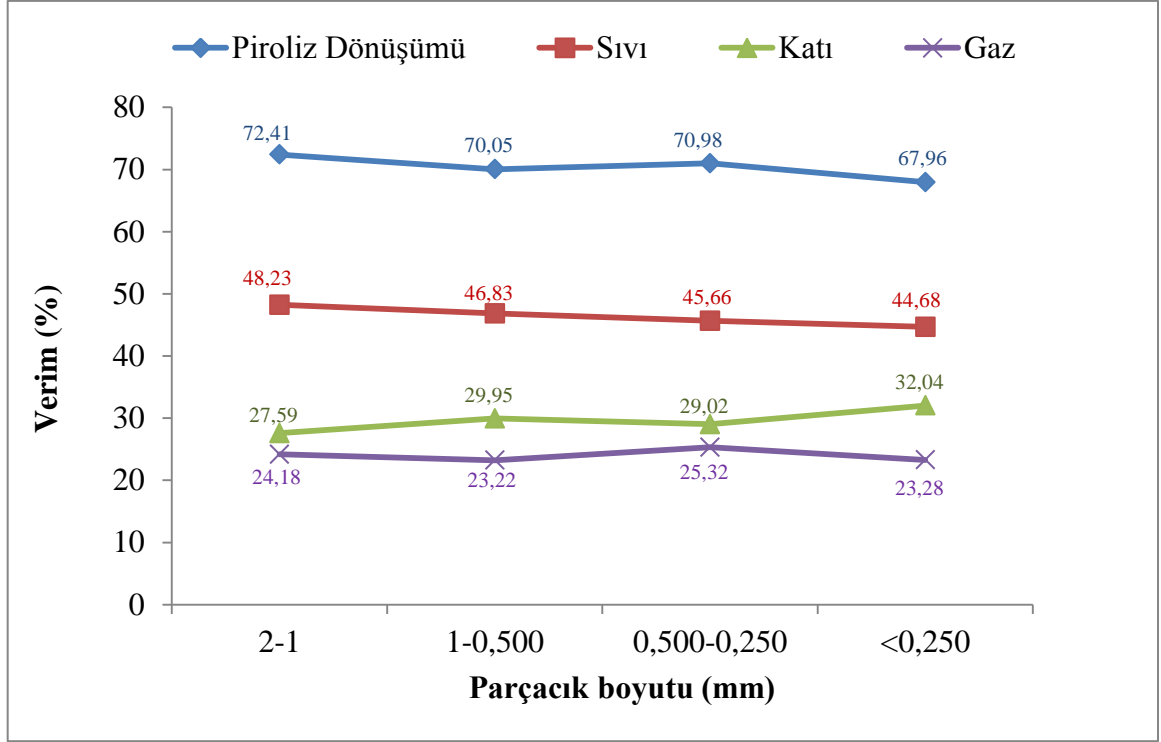
450°C sıcaklıkta ısıtma hızının 150°C/dk.’dan 300°C/dk.’ya artırılmasıyla sıvı ürün veriminde önemli bir değişim gözlenmezken, hızın 300°C/dk.’dan 450°C/dk.’ya artırılmasıyla sıvı ürün veriminde maksimum seviyeye ulaşıldığı görülmektedir.

En düşük sıvı ürün verimi %42,25 değeri ile 350°C'de, 150°C/dk. ısıtma hızında elde edilmiştir. Şekil 13'ten çıkarılabilecek önemli sonuçlardan biri de tüm piroliz sıcaklıklarında ısıtma hızının 450°C/dk. olduğu durumda, sıvı ürün verimlerinin en yüksek değerine ulaştığıdır.

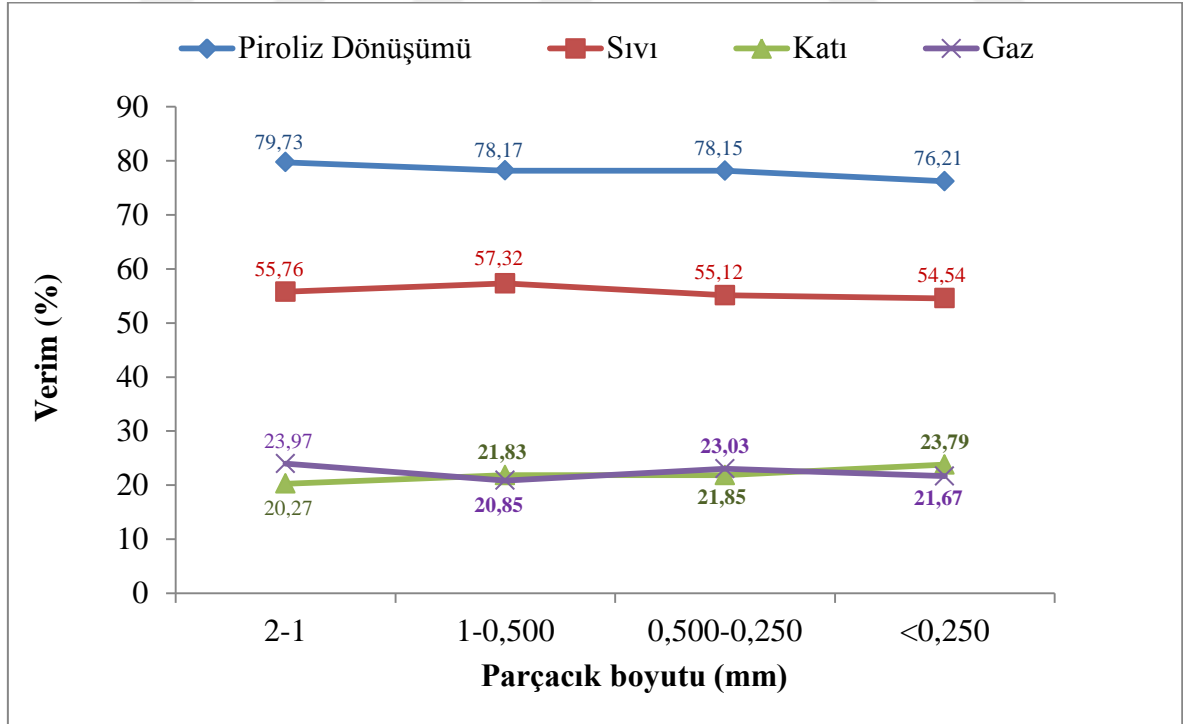
Şekil 14'te yine ayrı ayrı 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarda ısıtma hızının değişimiyle katı ürün verimindeki değişimler görülmektedir. Şekil 13'teki sıvı ürün değişiminin aksine 350°C'de ısıtma hızının 150°C/dk.'dan 600°C/dk.'ya yükselmesiyle katı ürün veriminin sürekli olarak azaldığı görülmektedir. En yüksek katı ürün verimi 350°C'de, 150°C/dk. ısıtma hızında %32,96'dır. En düşük katı ürün verimi ise 550°C sıcaklık ve 650°C/dk. ısıtma hızında %17,59 olarak görülmektedir. Şekil 15'e bakılacak olursa, gaz ürün verimlerinin artışı için genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarının etkili olduğu görülmektedir. En yüksek gaz ürün verimine 550°C'de ve 600°C/dk. ısıtma hızında ulaşılmış ve bu değer %32,07'dir. En düşük gaz ürün veriminin ise %20,85 ile 450°C sıcaklık ve 450°C/dk. ısıtma hızında elde edildiği görülmektedir. Bu düşük gaz ürün verimine ulaşılan sıcaklık ve ısıtma hızı değerleri, sıvı verimi için optimum değerler olduğundan, gaz ürün verimi düşüktür.

### 3.2.3. Piroliz Ürün Verimlerine Parçacık Boyutunun Etkisi

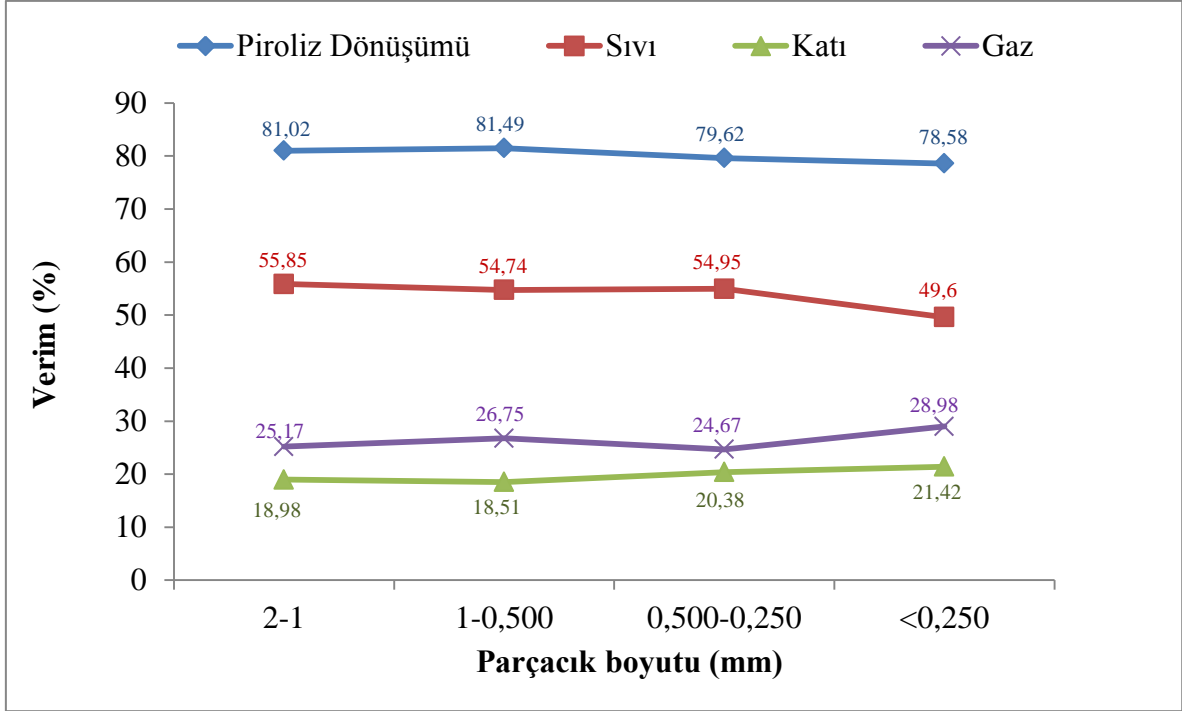
Biyokütle parçacıklarının düşük ısı iletim katsayısı, piroliz sürecinde ısı transferi konusunda zorluklar oluşturmaktadır. Parçacık büyüklüğü ısı transferi ile doğrudan ilişkilidir. Piroliz ürün verimlerine parçacık boyutunun etkisini belirlemek amacıyla, 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarının her biri için 450°C/dk. ısıtma hızında, ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi araştırılmıştır. Seçilen parçacık boyutları: 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve <0,250 mm'dir. Sürükleyici azot gazı debisi sabit ve 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dır. En yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan 450°C/dk. ısıtma hızı esas alınıp bu ısıtma hızındaki deney sonuçlarına göre, farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı incelenen parçacık boyutu etkisi Şekil (16-19)'daki grafiklerde verilmiştir.



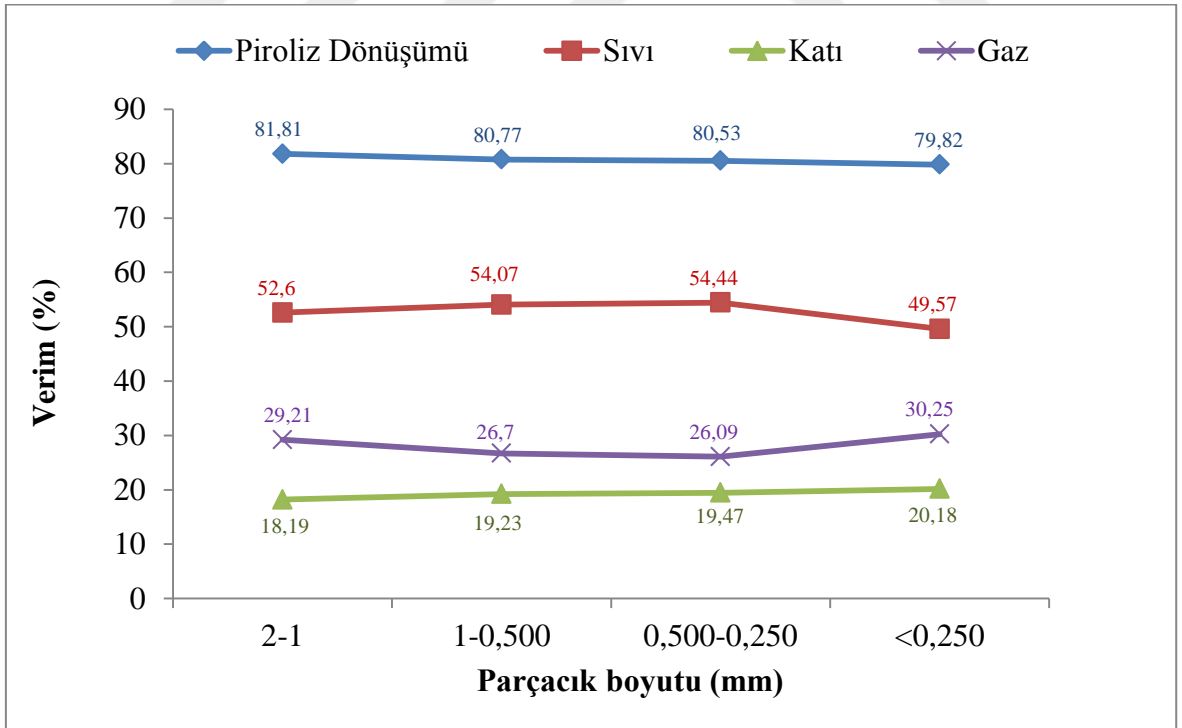
Şekil 16. 350°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 17. 450°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 18. 550°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 19. 650°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalizörsüz pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi

Şekil (16-19)'daki grafikler incelendiğinde parçacık boyutlarının azalmasıyla piroliz dönüşümlerinde çok fazla bir değişim olmasa bile genel olarak değerlerde az da olsa düşüş olduğu görülmektedir. Özellikle en düşük piroliz dönüşüm verimleri parçacık boyutunun 0,250 mm'den düşük olduğu durumlarda (<0,250 mm) gözlenmektedir. Örneğin: Şekil 16' da en düşük piroliz dönüşümünün gerçekleştiği 350°C sıcaklıkta ve parçacık boyutunun 0,250 mm'den küçük olduğu durumda, piroliz dönüşümü %67,96 değerindedir. Bu şartlarda parçacık boyutu 2-1 mm'den, <0,250 mm parçacık boyutuna düştüğünde piroliz dönüşümü azalarak %71,42'den, %67,96 değerine düşmüştür.

Şekil 19'da piroliz dönüşümünün en yüksek olduğu şartlara bakıldığında 2-1 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımının 650°C'deki piroliz sonucu görülmektedir. Bu yüksek dönüşüm veriminin gaz ürünlerin artışıyla ilgili olduğu söylenebilir. Bu sonuç literatürde belirtilen “daha büyük biyokütle parçacıklarının, uçucu maddenin alıkonma süresini arttırdığı dolayısıyla katranın ikincil parçalanma reaksiyonlarına katkıda bulunduğu ve gaz ürün verimini arttırdığı” tespit ile uyumludur (Choi vd., 2012).

Şekil 17'de görüldüğü üzere, sıvı ürün veriminin en yüksek değeri olan %57,32 değerinde olduğu şartlarda parçacık boyutu 1-0,500 mm olarak görülmektedir. Genel olarak sıvı ürün verimlerinin yüksek olduğu durumlarda biyokütle karışımının parçacık boyutu 1-0,500 mm olarak tespit edilmiştir.

Şekil (16-19)'daki grafikler incelendiğinde her bir grafikte parçacık boyutunun değişimiyle katı ve gaz ürün verimi değişimleri çok net bir artış veya azalış göstermemekle birlikte parçacık boyutu değişiminin incelenen sıcaklıklarda ürün verimleri üzerinde çok önemli bir etkisinin olmadığı, tespit edilen sonuçlar arasındadır.

### 3.3. Katalitik Pirolizden Elde Edilen Deneysel Sonuçlar

Katalitik piroliz deneylerinde her bir parçacık boyutu için (2-1mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm, <0,250 mm), fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağının, sırasıyla 2:2:1 oranında tartılan 1'er gramlık karışımlarına ağırlıkça %2 Vanadyum Pentoksit ( $V_2O_5$ ) katalizörü ilave edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan biyokütle karışımları 200 cm<sup>3</sup>/dk. sabit sürükleyici azot gazı akış hızında, 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarda, 150, 300, 450 ve 600°C/dk. ısıtma hızlarında pirolize tabi tutulmuş ve sonuçlar ağırlıkça yüzde değerleriyle birlikte tablolar halinde verilmiştir (Tablo 29-44).

Tablo 29. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		%2 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 2-1 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	67,09	44,46	32,91	22,63	
300	69,52	46,11	30,48	23,41	
450	72,62	51,16	27,38	21,46	
600	72,89	47,84	27,11	25,05	

Tablo 30. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		%2 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 1-0,500 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	67,53	44,51	32,47	23,02	
300	69,48	45,95	30,52	23,53	
450	70,30	47,91	29,70	22,39	
600	70,44	46,71	29,56	23,73	

Tablo 31. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		%2 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	67,53	44,51	32,47	23,02	
300	68,17	45,95	31,83	22,22	
450	71,58	48,89	28,42	22,69	
600	73,08	46,34	26,92	26,74	

Tablo 32. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 350°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 350°C		%2 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: < 0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	66,58	44,83	33,42	21,75	
300	66,87	45,04	33,13	21,83	
450	68,46	47,67	31,54	20,79	
600	69,45	46,69	30,55	22,76	



Tablo 33. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		%2 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 2-1 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	77,70	53,90	22,30	23,80	
300	78,95	56,25	21,05	22,70	
450	80,57	60,16	19,43	20,41	
600	79,88	58,71	20,12	21,17	

Tablo 34. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		%2 (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 1-0,500 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	78,11	54,42	21,89	23,69	
300	78,23	56,50	21,77	21,73	
450	79,37	60,58	20,63	18,79	
600	79,85	58,11	20,15	21,74	

Tablo 35. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	76,07	52,50	23,93	23,57	
300	76,28	53,15	23,72	23,13	
450	78,95	58,43	21,05	20,52	
600	77,17	56,24	22,83	20,93	

Tablo 36. Biyokütle karışımının <0,250 parçacık boyutu ve 450°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 450°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu:< 0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	75,05	51,02	24,95	24,03	
300	75,41	52,33	24,59	23,08	
450	77,15	56,29	23,45	20,26	
600	75,20	53,02	24,80	22,18	

Tablo 37. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 2-1 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	79,09	53,74	20,91	25,35	
300	80,51	55,74	19,49	24,77	
450	81,28	57,77	18,72	23,51	
600	82,35	53,88	17,65	28,47	

Tablo 38. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 1-0,500 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	79,60	52,51	20,40	27,09	
300	80,60	52,55	19,40	28,05	
450	81,30	55,32	18,70	25,98	
600	81,88	50,97	18,12	30,91	

Tablo 39. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	78,42	52,05	21,58	26,37	
300	78,98	54,02	21,02	24,96	
450	80,90	54,92	19,10	25,98	
600	81,12	52,37	18,88	28,75	

Tablo 40. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 550°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 550°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: < 0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	78,19	53,22	21,81	24,97	
300	79,00	51,13	21,00	27,87	
450	78,05	53,52	21,95	24,53	
600	79,13	50,56	20,87	28,57	

Tablo 41. Biyokütle karışımının 2-1 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 650°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: : 2-1 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	83,13	50,35	16,87	32,78	
300	83,41	51,70	16,59	31,71	
450	83,26	54,97	16,74	28,29	
600	83,74	52,71	16,26	31,03	

Tablo 42. Biyokütle karışımının 1-0,500 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 650°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: : 1-0,500 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	81,29	52,23	18,71	29,06	
300	81,90	53,36	18,10	28,54	
450	82,01	55,31	17,99	26,70	
600	82,76	52,81	17,24	29,95	

Tablo 43. Biyokütle karışımının 0,500-0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

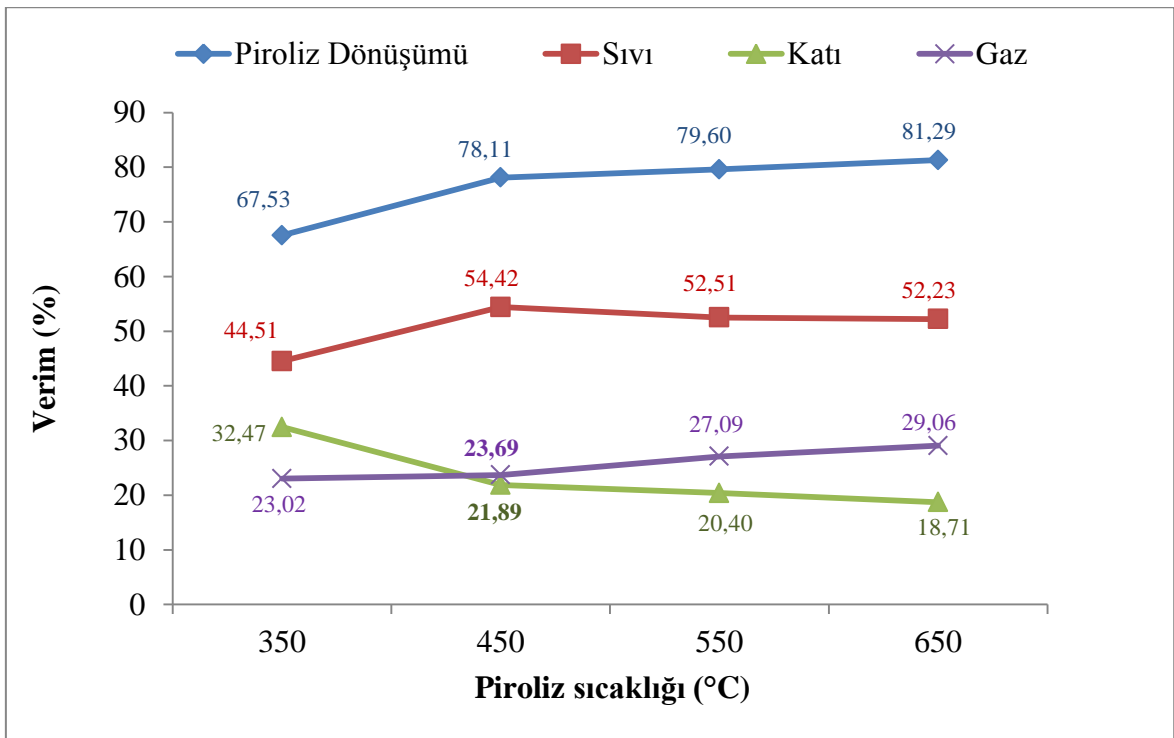
Piroliz sıcaklığı: 650°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: 0,500-0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	80,00	52,01	20,00	27,99	
300	80,32	54,15	19,68	26,17	
450	81,62	54,99	18,38	26,63	
600	80,81	53,02	19,19	27,79	

Tablo 44. Biyokütle karışımının <0,250 mm parçacık boyutu ve 650°C'deki katalitik pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

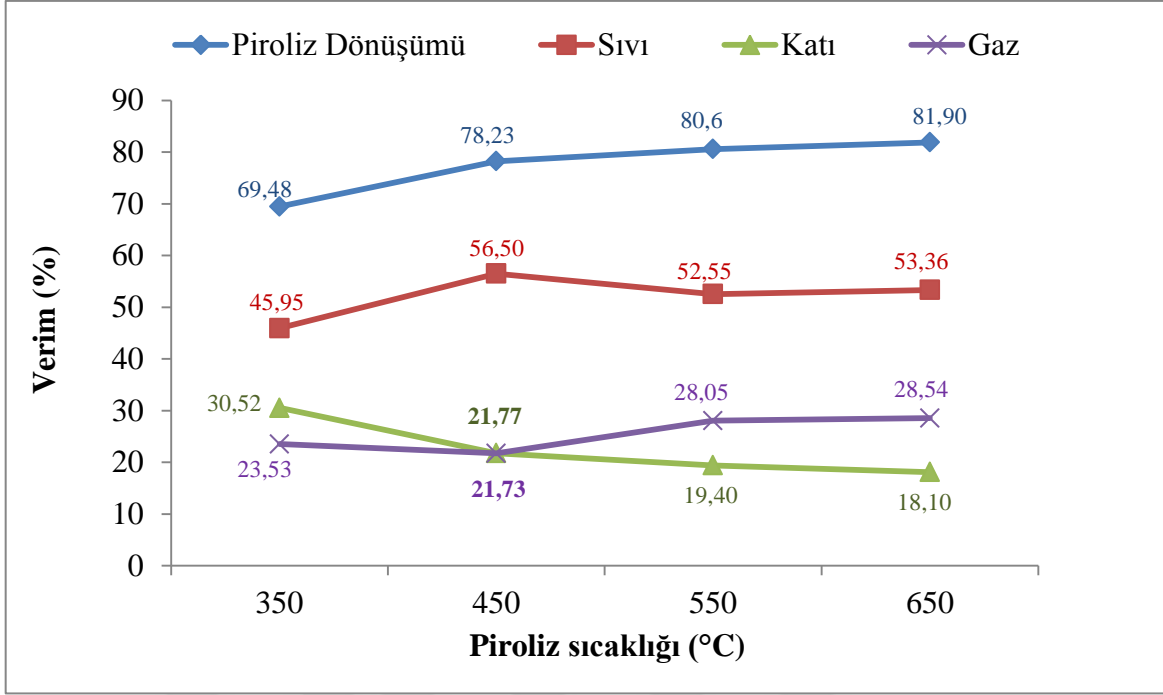
Piroliz sıcaklığı: 650°C		% 2(V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		Parçacık Boyutu: : < 0,250 mm	
Isıtma Hızı (°C/dk.)	Piroliz Dönüşümü (%)	Sıvı Ürün (%)	Katı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)	
150	79,62	49,56	20,38	30,06	
300	79,78	50,10	20,22	29,68	
450	80,49	50,22	19,51	30,27	
600	79,85	49,43	20,15	30,42	

### 3.3.1. Katalitik Piroliz Ürün Verimlerine Sıcaklığın Etkisi

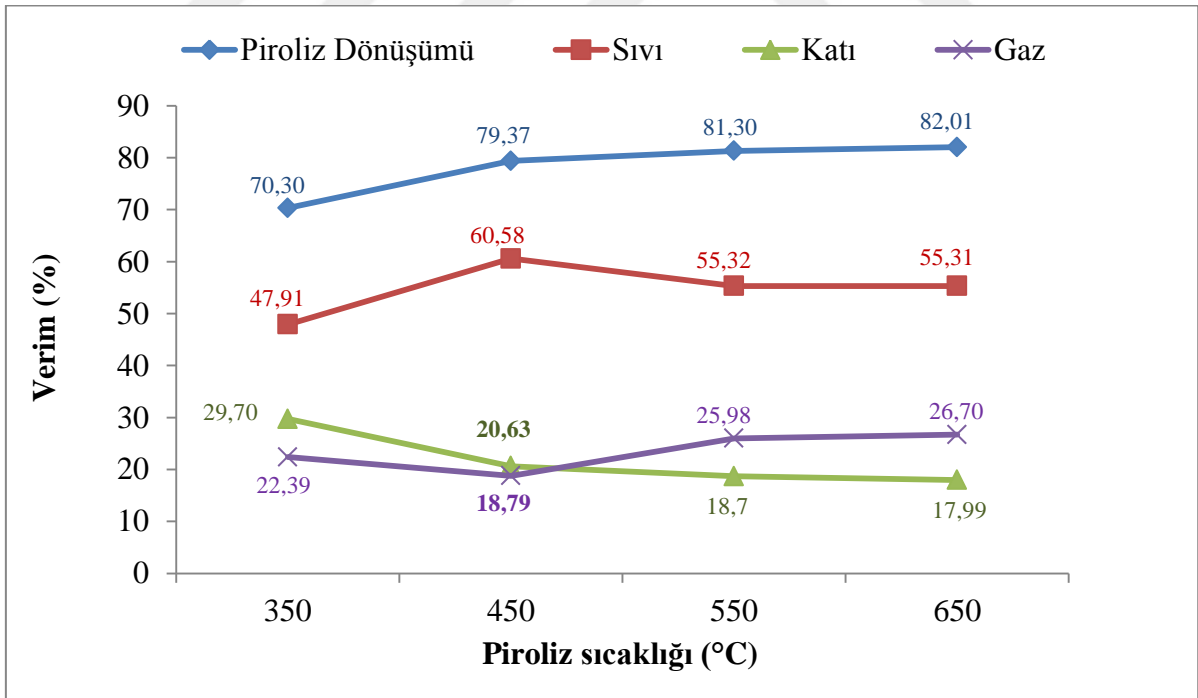
Çalışmanın bu kısmındaki katalitik piroliz deneyleri 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarda, sürükleyici azot gazı akışının sabit ve 200 cm<sup>3</sup>/dk. olduğu şartlarda yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin gözlendiği, 1-0,500 mm parçacık boyutlu, ağırlıkça %2 Vanadyum Pentoksit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) katalizörü ilave edilmiş biyokütle karışımlarının, farklı ısıtma hızlarında ve belirtilen piroliz sıcaklıklarında ürün verimlerine etkileri, aşağıda çizilen grafiklerle verilmiştir (Şekil 20-23).



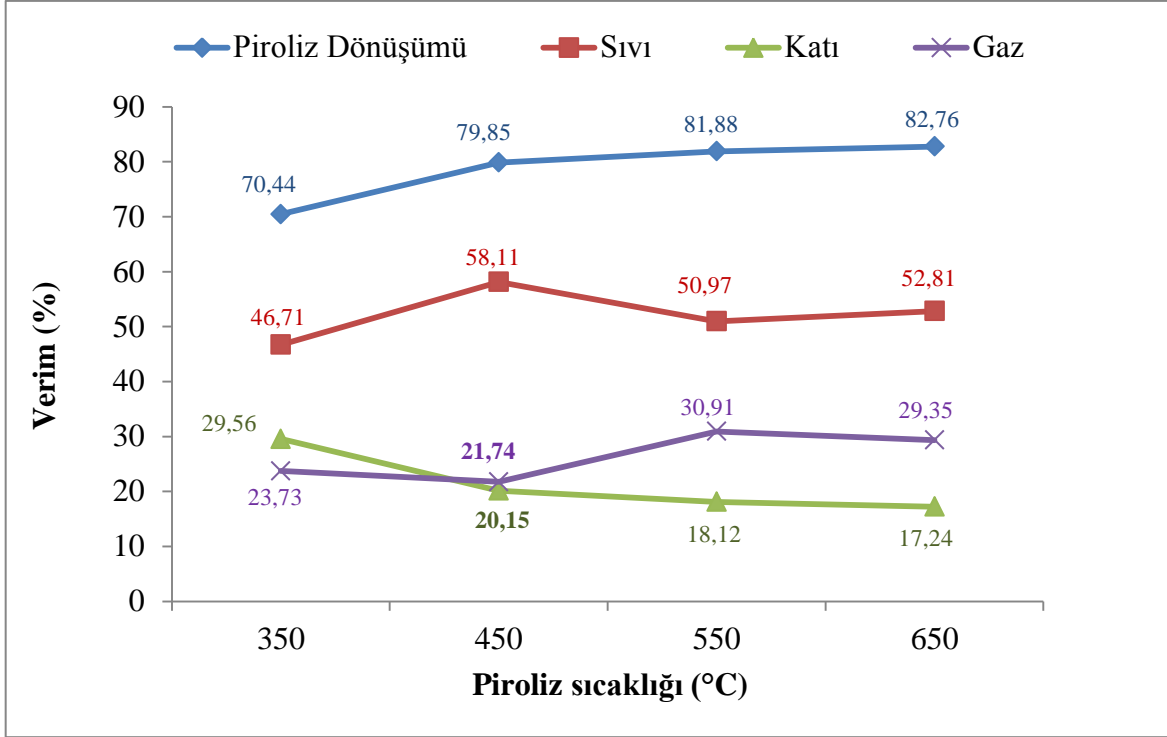
Şekil 20. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 150°C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 21. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 300°C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 22. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450°C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 23. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 600°C/dk. ısıtma hızındaki katalitik pirolizinde piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığının etkisi

Şekil (20-23) verilerine bakıldığında, en yüksek sıvı ürün verimi, Şekil 22’de görüldüğü üzere %60,58 değeri ile 450°C/dk. ısıtma hızında, 450°C sıcaklıkta elde edilmiştir ve bu değer aynı şartlarda katalizörsüz pirolizden elde edilen %57,32’lik değerden daha yüksektir. Şekil (20-23)’teki dört grafik ayrı ayrı incelendiğinde, farklı ısıtma hızlarında yapılan deneylerde, ısıtma hızının değişmesiyle sıvı ürün verimi değişse bile, sıvı ürün verimlerinin en yüksek olduğu sıcaklık her bir grafikte görüldüğü gibi 450°C’de elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimleri sırasıyla Şekil 20’de %54,42, Şekil 21’de %56,50, Şekil 22’de %60,58 ve Şekil 23’te %58,11 değerindedir. En düşük sıvı ürün verimi ise Şekil 20’de görüldüğü gibi 150°C/dk. ısıtma hızında, 350°C’de %44,51 değerinde olup bu değer aynı şartlarda katalizörsüz pirolizden elde edilen %42,25’lik değerden daha yüksektir.

Şekil (20-23)’teki tüm grafiklerdeki piroliz dönüşümü verilerinin, sıcaklık arttıkça sürekli artış gösterdiği görülmektedir. En yüksek piroliz dönüşümü, Şekil 23’te görüldüğü üzere 650°C/dk. ısıtma hızında, 650°C’de, %82,76 değerindedir ve bu değer de aynı şartlarda katalizörsüz pirolizden elde edilen %81,70’lik piroliz dönüşüm değerinden daha yüksektir.

Piroliz dönüşümünde sıcaklığın artmasıyla meydana gelen bu artışa, 450°C'ye kadar sıvı ürün verimindeki artış neden olurken, bu sıcaklıktan sonra da gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu grafiklerden çıkarılabilecek önemli sonuçlar arasındadır. En düşük piroliz dönüşüm verimi, 150°C/dk. ısıtma hızında, 350°C'de %67,53 değeri ile Şekil 20'de görülmektedir ve bu değer aynı şartlarda katalitörsüz pirolizden elde edilen ve %67,04 olan piroliz dönüşüm değerinden az da olsa yüksektir.

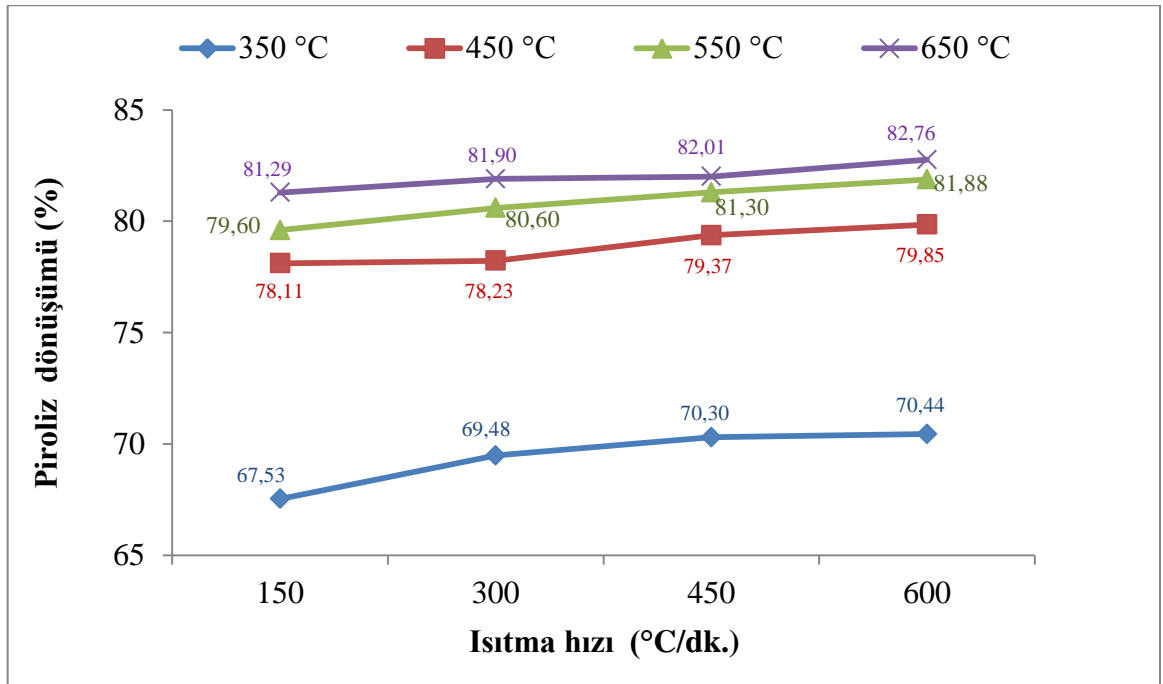
Piroliz dönüşüm verimi ve sıvı ürün verimi değerleri esas alınacak olursa, katalitik piroliz deneylerinden elde edilen değerlerin katalitik olmayan pirolizden elde edilen değerlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil (20-23)'teki grafiklerde katı ürün verimi değerleri incelendiğinde, sıcaklığın artışıyla, katı ürün verimlerinde düşüş olduğu görülmektedir. Şekil (20-23)'teki dört grafikte de sıcaklık 350°C'den 450°C'ye çıktığında katı ürün veriminde ciddi azalmalar görülmektedir ve benzer keskin azalma eğilimleri 450°C'den 650°C'ye çıktığında görülmemektedir. Sıcaklığın 450°C'ye çıkmasıyla, katı ürün veriminde görülen keskin düşüş eğilimlerinin, 450°C'de görülen sıvı ürün verimlerindeki keskin artışlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir. En yüksek katı ürün verimi Şekil 20'de görüldüğü üzere, 350°C'de %32,47'lik değere sahip iken en düşük katı ürün verimi ise Şekil 23'te görüldüğü gibi 650°C'de, %17,24'tür.

Grafiklerdeki gaz ürün verimlerinin farklı ısıtma hızlarında, sıcaklık değişimiyle meydana gelen dağılımları incelendiğinde, genel olarak sıcaklığın artışı ile gaz ürün verimlerinin arttığı görülmektedir fakat istisnai bir durum olarak Şekil 21, 22 ve 23'teki grafiklerde sıcaklığın 350°C'den 450°C'ye çıkması durumunda, gaz ürün verimlerinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu düşüşün sıvı ürün verimlerindeki ani yükselmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 23'te görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün verimi 600°C/dk. ısıtma hızında 550°C'de, %30,91 verimle elde edilirken, en düşük gaz ürün verimi ise Şekil 22'de görüldüğü gibi %18,79'luk değerle 450°C/dk. ısıtma hızında ve 450°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

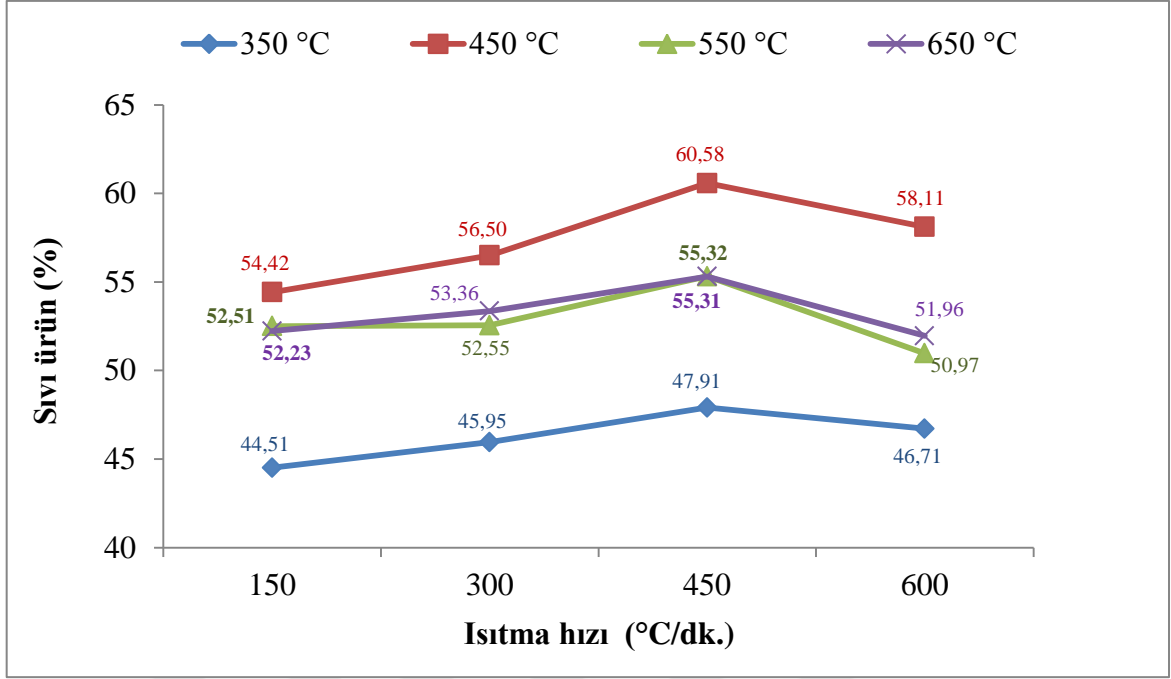
### 3.3.2. Katalitik Piroliz Ürün Verimlerine Isıtma Hızının Etkisi

Bu bölümdeki katalitik piroliz deneylerinde ağırlıkça %2 Vanadyum Pentoksit ( $V_2O_5$ ) katkılı, 1-0,500 mm parçacık boyutundaki biyokütle karışımları kullanılmıştır. Piroliz dönüşümü, sıvı ürün, katı ürün ve gaz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi için yapılan deneylerde; farklı sıcaklıklar için seçilen ısıtma hızları 150, 300, 450 ve 600 °C/dk. olup sürükleyici azot gazı akış debisi sabit ve 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dır. Bu bölümde yapılan deneysel işlemler Şekil (24-27)'deki grafiksel verilerden yararlanılarak incelenmiştir.

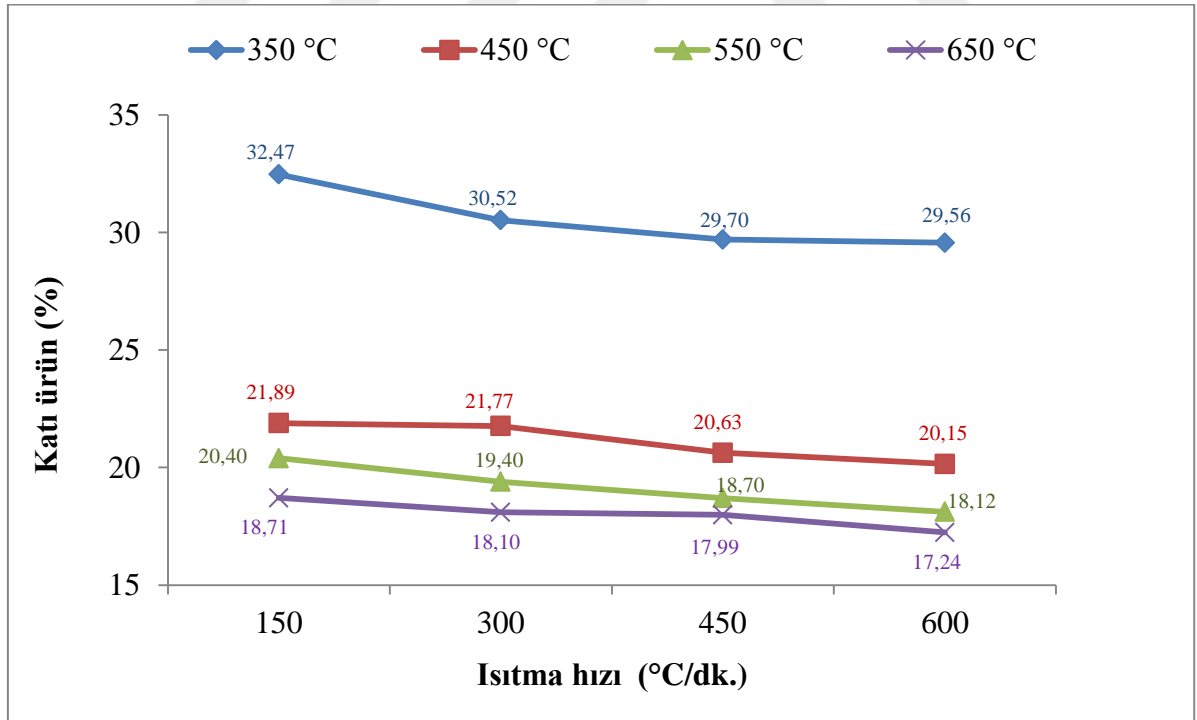


Şekil 24. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki piroliz dönüşümü üzerine ısıtma hızının etkisi

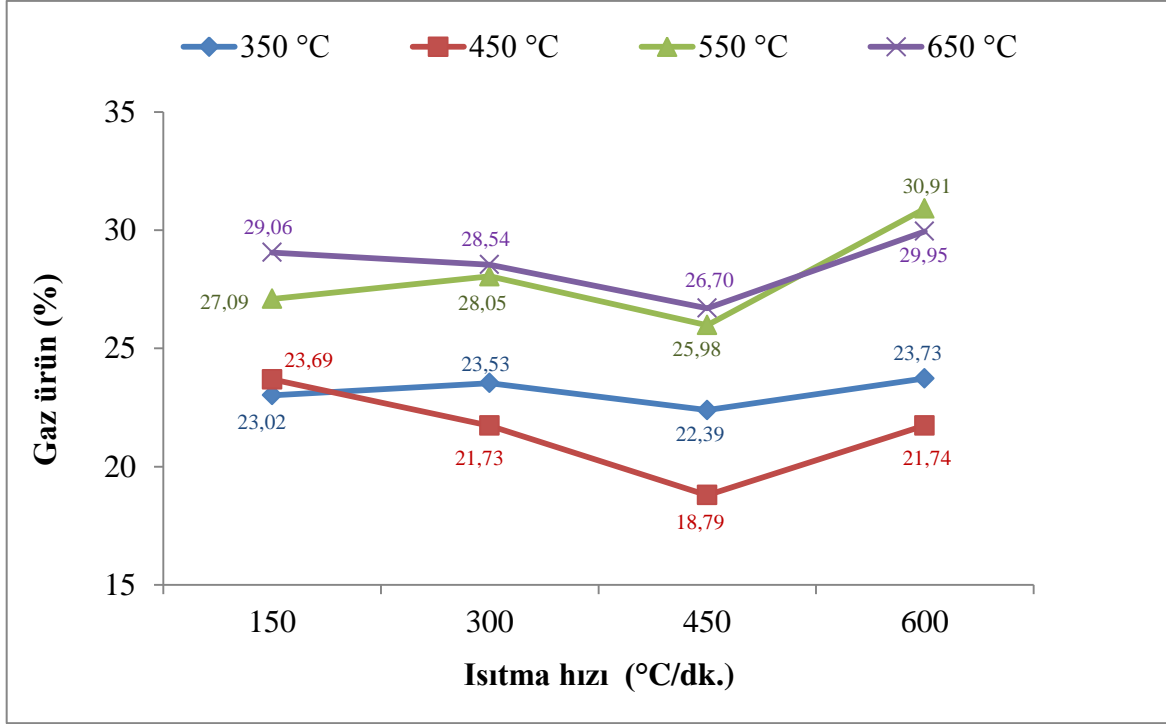




Şekil 25. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki sıvı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi



Şekil 26. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki katı ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi



Şekil 27. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde farklı sıcaklıklardaki gaz ürün verimi üzerine ısıtma hızının etkisi

Şekil 24'teki grafik incelenecek olursa tüm sıcaklık değerleri için ısıtma hızı arttırıldığında piroliz dönüşümünün sürekli artış gösterdiği görülmektedir. En yüksek piroliz dönüşümü; 650°C'de, 600°C/dk. ısıtma hızında %82,76'lık değere sahipken en düşük piroliz dönüşüm değeri, 350°C'de, 150°C/dk. ısıtma hızında %67,53'tür. Şekil 24'te 350°C'de ısıtma hızı, dönüşüm dağılımında daha etkin iken sıcaklık arttıkça bu etki azalmıştır. Benzer sonuçlar literatürde de verilmiştir (Probstein ve Hicks, 1982). En yüksek piroliz dönüşümünün görüldüğü şartlarda, katalitik pirolizdeki dönüşüm verimi %82,76 iken aynı şartlarda katalizörsüz pirolizdeki dönüşüm verimi %81,70 değeri ile daha düşüktür.

Şekil 25'teki grafikte, farklı sıcaklıklarda, ısıtma hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Şekil 25 verilerine göre tüm sıcaklık değerlerinde, ısıtma hızı 150°C/dk.'dan 450°C/dk.'ya yükseldiğinde sıvı ürün verimi sürekli artış gösterirken, 450°C/dk.'dan 600°C/dk.'ya çıkıldığında sıvı ürün verimlerinde düşüş görülmektedir. Burada sıvı ürün verimi için en uygun ısıtma hızının 450°C/dk. olduğu görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi 450°C'de 450°C/dk. ısıtma hızında %60,58 olarak görülmekteyken

en düşük sıvı ürün verimi 350°C sıcaklıkta, 150°C/dk. ısıtma hızında %44,51 değerine sahiptir.

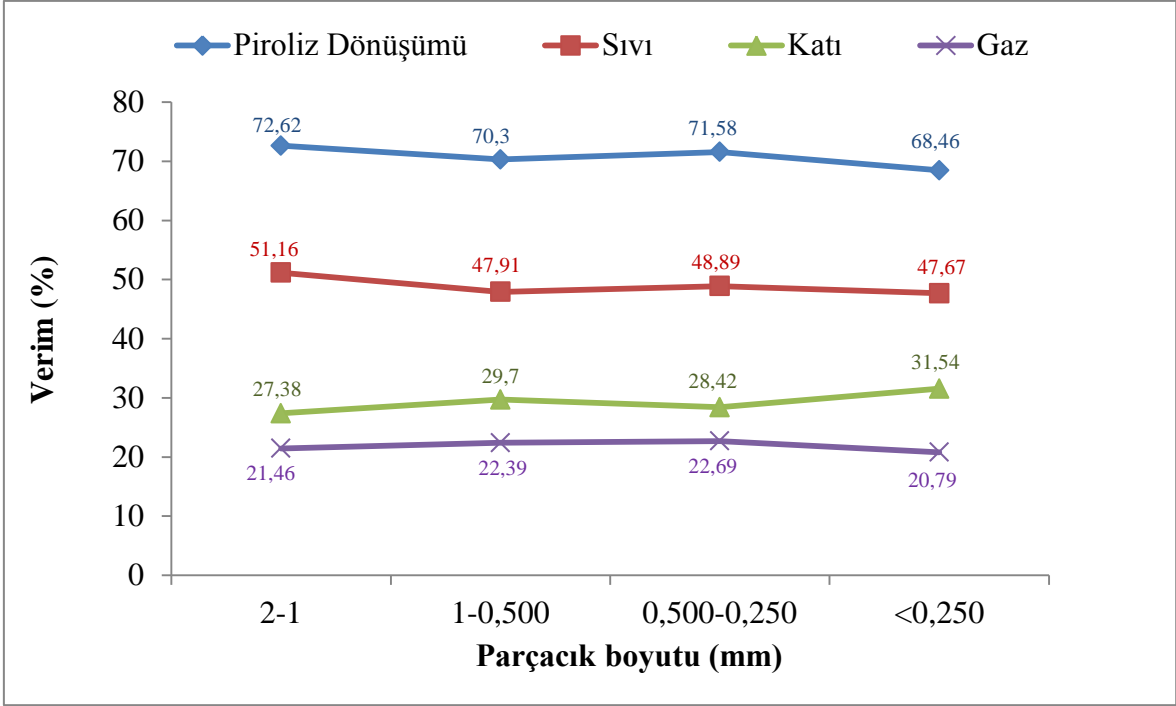
Nispeten yüksek ısıtma hızlarının sıvı ürün verimine olumlu katkıda bulunduğu, düşük ısıtma hızlarının ise sıvı ürün verimi için olumsuz durumlar oluşturduğu literatürde bahsedilen tespitlerden biridir (Uzun vd., 2006).

Şekil 26'da katı ürün verimi değerleri görülmektedir. 350°C sıcaklıkta, 150°C/dk. ısıtma hızından 600°C/dk. ısıtma hızına çıkıldığında katı ürün veriminde azalma görülmektedir. Nitekim Şekil 26'ya göre en düşük sıcaklık olan 350°C ve en düşük ısıtma hızı olan 150°C/dk. katı ürün verimi için en uygun şartları oluşturmuş ve bu şartlarda elde edilen katı ürün verimi en yüksek değeri olan %32,47'ye ulaşmıştır. En düşük katı ürün verimi ise 650°C sıcaklıkta, 600°C/dk. ısıtma hızında %17,24 olarak görülmektedir. Düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda uçucuların parçalanma olmadan piroliz bölgelerinden ayrılması için yeterince zaman olması katı ürün verimlerinde artış oluşturur. Şekil 26'daki ilgili sonuçlar literatürle uyum sağlamaktadır (Samy, 2009).

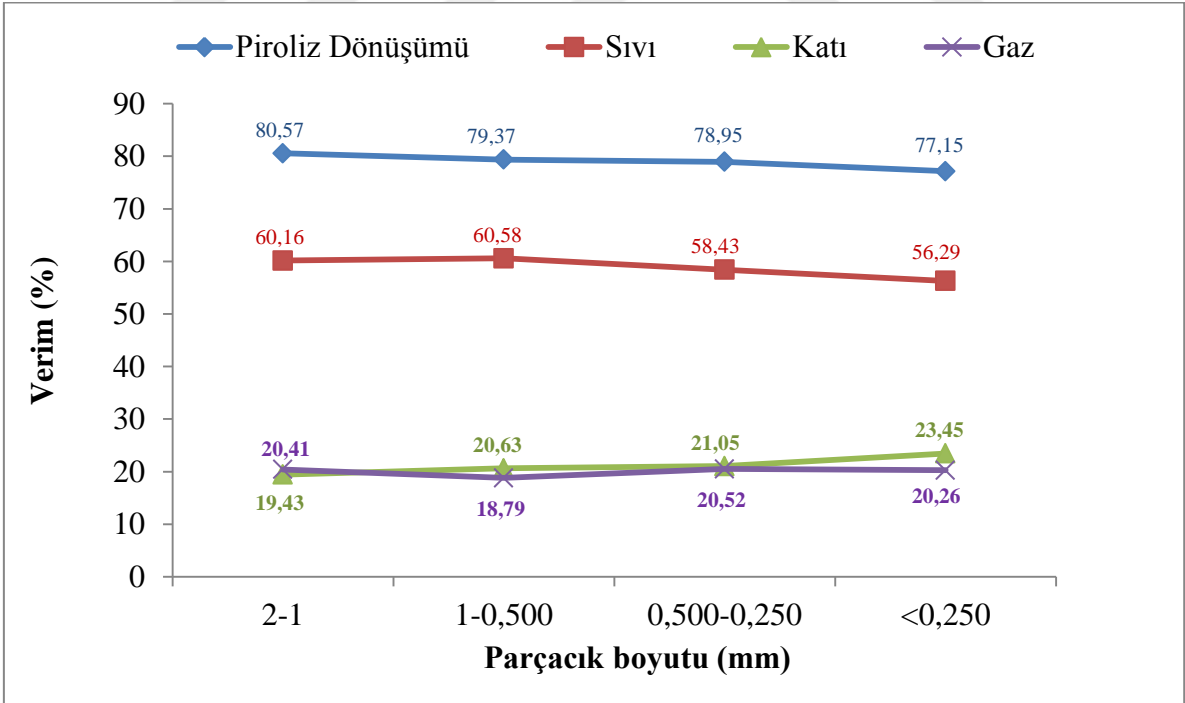
Şekil 27'de gaz ürün verimi üzerine farklı sıcaklıklarda ısıtma hızının etkisi görülmektedir. En yüksek gaz ürün verimi 550°C sıcaklıkta ve 600°C/dk. ısıtma hızında %30,91 olarak görülmekte iken en düşük gaz ürün verimi 450°C sıcaklıkta, 450°C/dk. ısıtma hızında %18,79 olarak görülmektedir. 450°C sıcaklık ve 450°C/dk. ısıtma hızında görülen gaz ürün verimindeki bu düşük değerin bu şartlardaki sıvı ürün veriminin oldukça yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### 3.3.3. Katalitik Piroliz Ürün Verimlerine Parçacık Boyutunun Etkisi

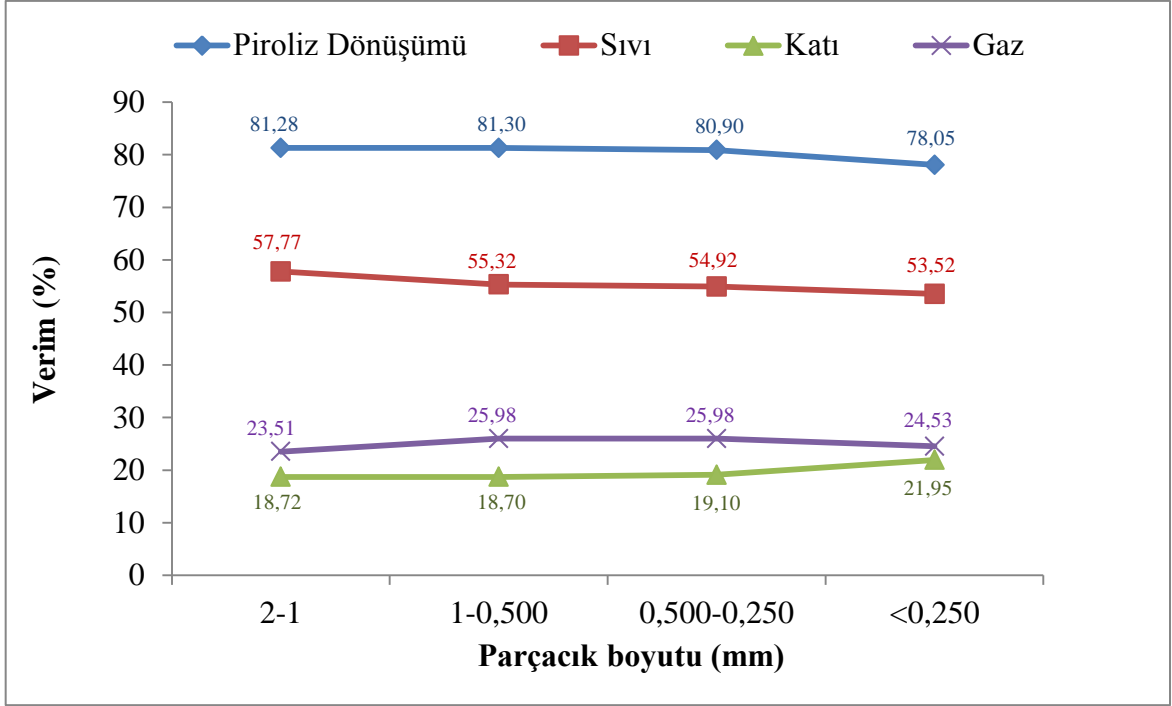
Katalitik piroliz ürün verimlerine parçacık boyutunun etkisini belirlemek amacıyla, 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarının her biri için 450°C/dk. ısıtma hızında, ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi araştırılmıştır. Seçilen parçacık boyutları: 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve <0,250 mm'dir. Her bir parçacık boyutundaki biyokütle karışımına tüm katalitik deneylerde olduğu gibi ağırlıkça %2 oranında Vanadyum Pentoksit katalizörü ilave edilmiştir. Sürükleyici azot gazı akış hızı sabit ve 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dir. En yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan 450°C/dk. ısıtma hızı esas alınıp bu ısıtma hızındaki deney sonuçlarına göre, farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı incelenen parçacık boyutu etkisi Şekil (28-31)'deki grafiklerde verilmiştir.



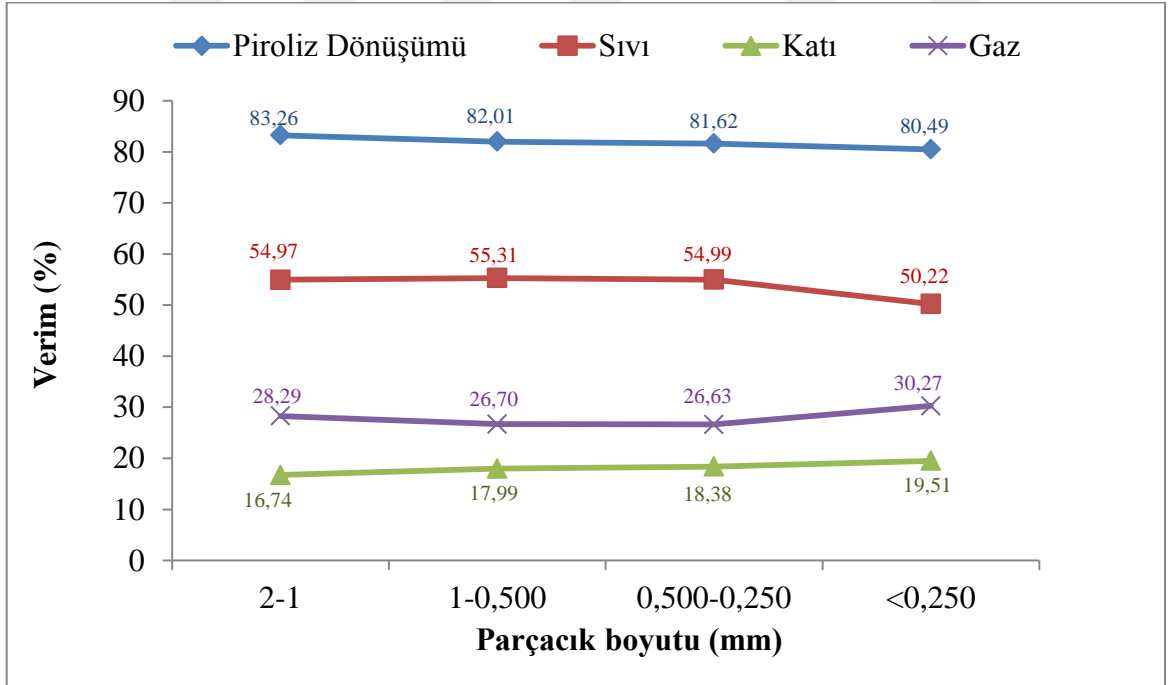
Şekil 28. 350°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 29. 450°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 30. 550°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 31. 650°C sıcaklıkta ve 450°C/dk. ısıtma hızında biyokütle karışımlarının katalitik pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi

Şekil (28-31)'deki grafikler incelendiğinde parçacık boyutlarının düşüşüyle piroliz dönüşümlerinde önemli bir değişim olmasa da genel olarak değerlerde az da olsa düşüş görülmektedir. Özellikle en düşük piroliz dönüşüm verimleri parçacık boyutunun 0,250 mm'den düşük olduğu durumlarda elde edilmiştir. Örneğin; Şekil 28'de en düşük piroliz dönüşümünün gerçekleştiği 350°C sıcaklıkta ve parçacık boyutunun 0,250 mm'den küçük olduğu durumda piroliz dönüşümü %68,46 değerindedir. Bu şartlarda parçacık boyutu 2-1 mm'den, <0,250 mm parçacık boyutuna düştüğünde piroliz dönüşümü azalarak %72,62'den, %68,46 değerine düşmüştür.

Şekil 31'de piroliz dönüşümünün en yüksek olduğu şartlara bakıldığında 2-1 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımının 650°C'deki piroliz dönüşüm değerinin %83,26 olduğu görülmektedir. Bu yüksek dönüşüm veriminin gaz ürünlerin artışıyla ilgili olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar katalizörsüz piroliz deneyleriyle benzer özellikler göstermekte fakat katalitik piroliz deneylerindeki piroliz dönüşüm değerleri, katalizörsüz deneylerdeki piroliz dönüşüm değerlerinden az da olsa yüksek değerlerdir. Örneğin; Şekil 31'de 2-1 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımının 650°C'deki piroliz dönüşüm değeri %83,26 iken katalizörsüz piroliz işleminde aynı şartlarda elde edilen piroliz dönüşüm değeri %81,81'dir ve bu değer katalitik pirolizden elde edilen dönüşüm değerinden daha düşüktür.

Sıvı ürün verimleri için en uygun parçacık boyutunun 1-0,500 mm olduğu görülmektedir. Şekil 29'da 1-0,500 mm parçacık boyutunda sıvı ürün verimi en yüksek değerinde olup bu değer %60,58 olarak görülmektedir.

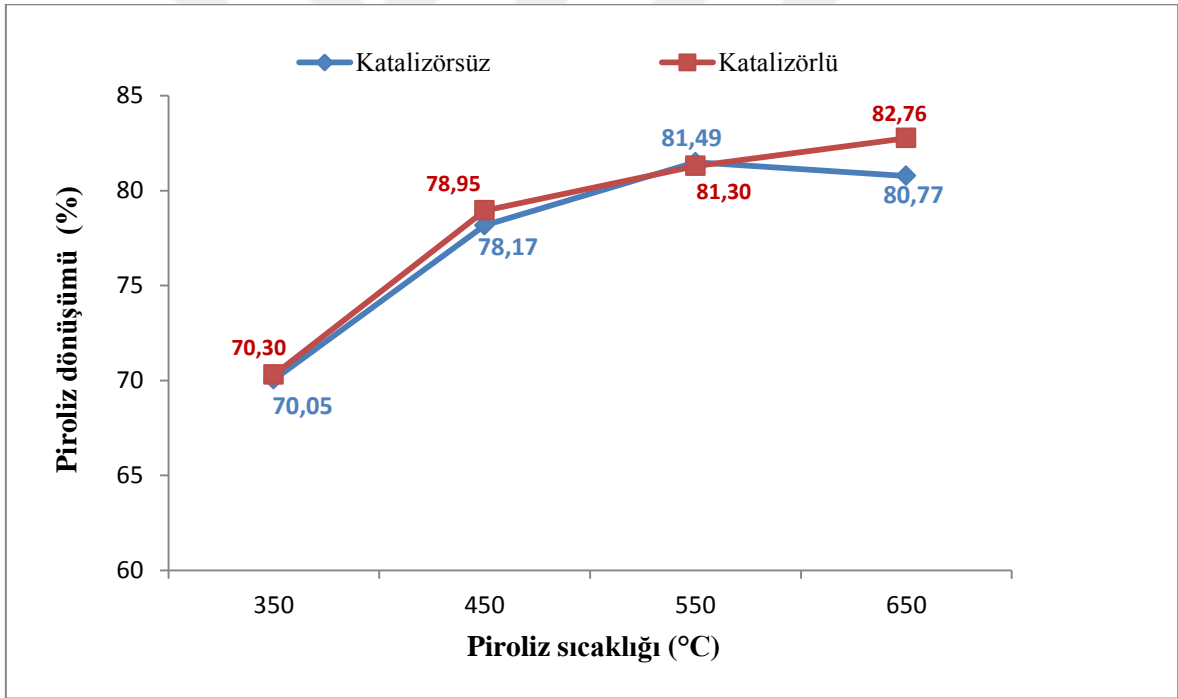
Katı ürün verimi için Şekil 28'e bakılacak olursa, parçacık boyutunun 0,250 mm'den düşük olduğu durumda 350°C'de katı ürün verimi %31,54 ile en yüksek değerine sahiptir. Benzer şekilde Şekil 29, 30 ve 31'de de parçacık boyutlarının en düşük olduğu, 0,250 mm'den küçük parçacık boyutlu biyokütle karışımlarına uygulanan piroliz işlemlerindeki katı ürün verimlerinin en yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.

Gaz ürün verimlerindeki en yüksek değer; 650°C'de, parçacık boyutunun 0,250 mm'den küçük olduğu durumda, Şekil 31'de görüldüğü üzere %30,27 değerindedir. Bu şartlarda parçacık boyutunun küçülmesiyle gaz ürün veriminde sürekli artan ya da azalan bir eğilim görülmemektedir. En düşük gaz ürün verimi ise Şekil 29'da 450°C sıcaklıkta, 2-1 mm parçacık boyutunda, %20,41 değerindedir. Parçacık boyutunun ısı transferini çok fazla etkilemediği 2 mm'den küçük parçacık boyutlu örneklerle yapılan

katalitik ve katalitik olmayan deneylere göre, parçacık boyutunun piroliz ürün verimlerine çok önemli bir etkisi olmamıştır.

### 3.4. Katalitik ve Katalitik Olmayan Piroliz Ürün Verimlerinin Karşılaştırılması

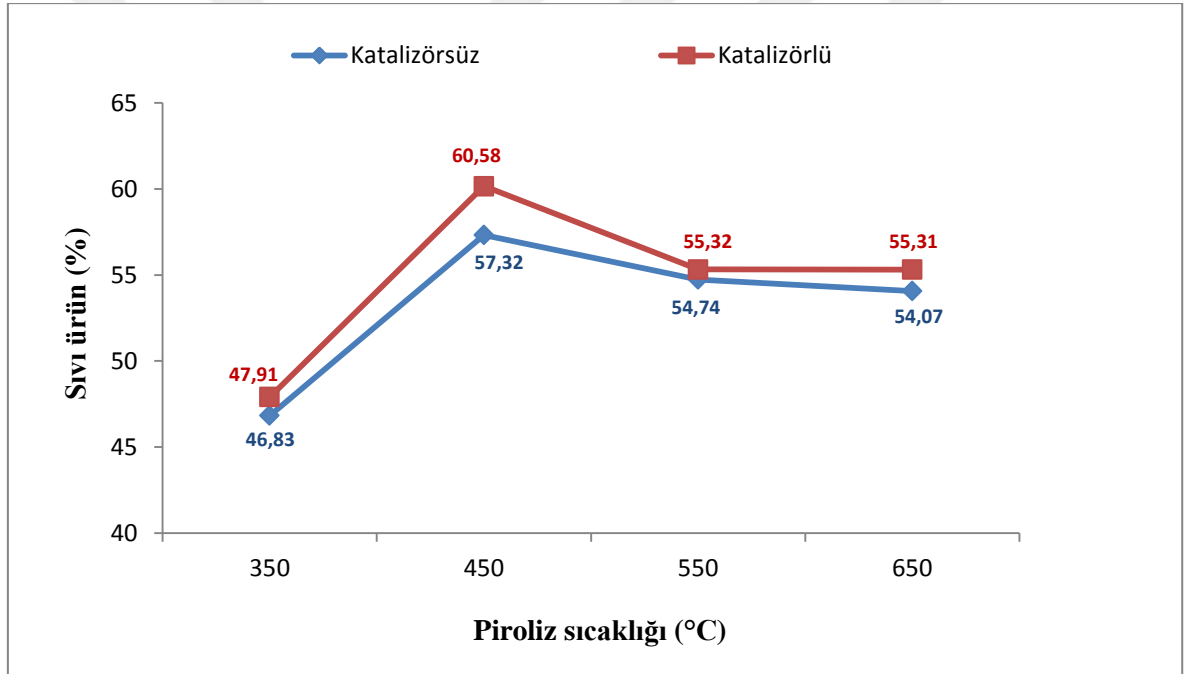
Yapılan çalışmalarda biyokütle karışımlarına ağırlıkça %2 Vanadyum Pentoksit katalizörü ilavesi ile aynı şartlarda katalitik olmayan piroliz verilerine göre sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 1-0,500 mm parçacık boyutunda, 450°C/dk. ısıtma hızında, farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü piroliz ürün verimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 32-35). Buradaki sürükleyici azot gazı akış debisi tüm deneysel işlemlerde olduğu gibi 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dir.



Şekil 32. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450°C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki piroliz dönüşüm verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 32 incelendiğinde 550°C'de, katalizörsüz ortamdaki %81,49'luk piroliz dönüşüm değeri hariç, katalizörsüz ve katalizörlü ortamda sıcaklık arttıkça genel olarak piroliz dönüşümünün arttığı görülmektedir. Ayrıca katalizörsüz ortama göre katalizörlü piroliz işlemlerindeki piroliz dönüşüm değerlerinin genel olarak daha yüksek olduğu tespit

edilmiştir. 650°C'deki piroliz dönüşüm değerlerine bakıldığında, katalitik piroliz dönüşümü %82,76 ile en yüksek değerinde iken katalitik olmayan piroliz dönüşümü bu sıcaklıkta %80,77 değeri ile katalitik pirolizdeki değerden daha düşük olarak tespit edilmiştir. 350, 450 ve 600°C'deki piroliz dönüşüm değerleri kıyaslanacak olursa, tüm sıcaklıklarda katalitik pirolizdeki dönüşüm değerleri, katalitik olmayan pirolize göre daha yüksek iken en fazla artış 650°C'de görülmüştür. En düşük piroliz dönüşüm değeri katalizörsüz ortamda 350°C'de, %70,05 olarak görülmektedir. Bu sıcaklıktaki katalizörlü piroliz dönüşüm değeri %70,30 olup çok düşük bir farkla katalizörsüz pirolize göre daha yüksek olarak belirlenmiştir.

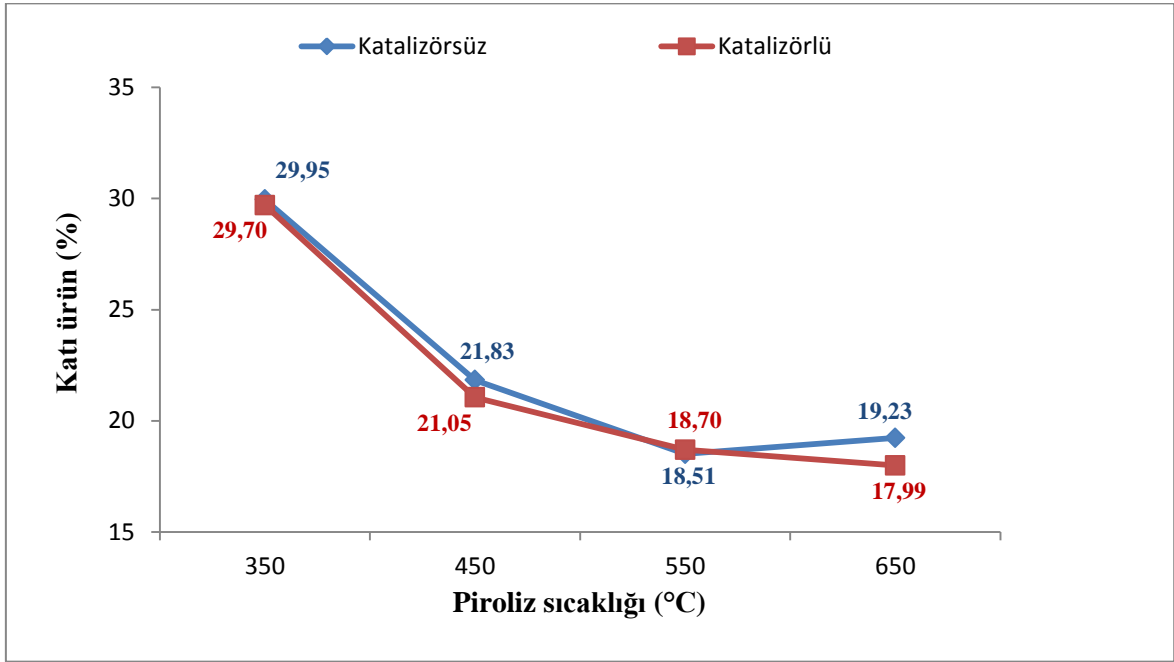


Şekil 33. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450°C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki sıvı ürün verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 33'te katalitik ve katalitik olmayan piroliz işlemlerindeki sıvı ürün verimleri görülmektedir. Şekilde açıkça görüldüğü üzere tüm sıcaklıklarda, katalitik pirolizdeki sıvı ürün verimlerinin, katalitik olmayan pirolizdeki sıvı ürün verimlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek sıvı ürün verimi; 450°C'de katalizörlü ortamda yapılan pirolizden elde edilen %60,58 değeri olup bu sıcaklıktaki katalizörsüz pirolizden elde edilen %57,32'lik değerden daha büyüktür. En düşük sıvı ürün verimi, katalizörsüz

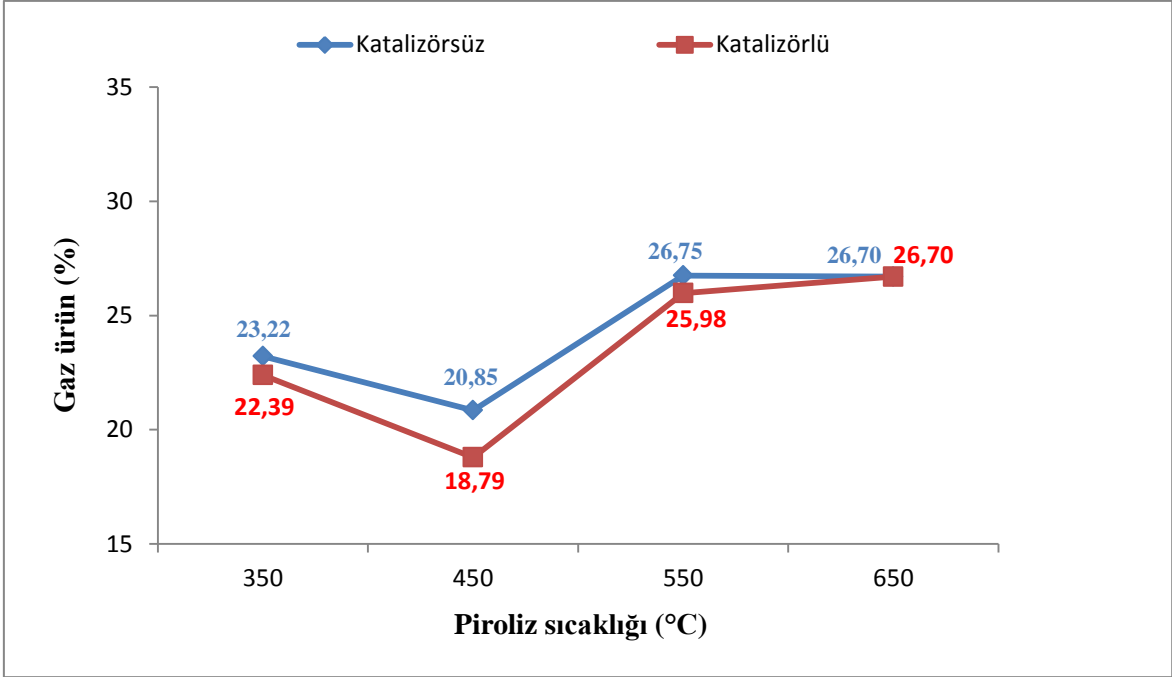


ortamda yapılan piroliz işleminden elde edilen %46,83 değeridir ve bu değer aynı sıcaklıkta katalizörlü ortamda elde edilen %47,91’lik değerden daha düşüktür. Şekil 33 verilerine göre katalizör ilavesinin piroliz işlemindeki sıvı ürün verimlerini arttırdığı görülmektedir.



Şekil 34. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450°C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki katı ürün verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 34’e göre piroliz sıcaklığının artması ile genel olarak katı ürün veriminde düşüş olduğu görülmektedir. İstisna olarak 550°C’de katalizörsüz ortamdaki %18,51’lik katı ürün verimi, 650°C’deki katalizörsüz katı ürün verimi olan %19,23 değerinden daha düşüktür. En düşük katı ürün verimi katalizörlü pirolizden elde edilen %17,99 değeri iken, en yüksek katı ürün verimi, katalizörsüz ortamdaki pirolizden elde edilen %29,95 değeridir. 650°C’deki katı ürün verimlerine bakılacak olursa, katalitik pirolizden elde edilen %17,99 değerindeki katı ürün verimi, katalizörsüz pirolizden elde edilen %19,23’lük katı ürün verimi değerinden daha düşüktür. Şekil 34’e göre, genel olarak katalizör kullanımının katı ürün verimini olumsuz etkilediği görülmektedir.



Şekil 35. 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının 450°C/dk. ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki gaz ürün verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 35'e göre en düşük gaz ürün verimi %18,79 ile katalizörlü ortamda 450°C'de elde edilmiştir. Aynı şartlarda katalizörsüz gaz ürün verimi %20,85 olup bu değer katalitik ortamda elde edilen değerden daha büyüktür. En yüksek gaz ürün verimi 550°C'de katalizörsüz ortamdaki pirolizden elde edilmiştir (%26,75) ve bu değer aynı şartlarda katalizörlü ortamdaki pirolizden elde edilen değerden (%25,98) daha büyüktür. 650°C'de katalizörlü ve katalizörsüz ortamdaki gaz ürün verimleri aynıdır ve bu değer %26,70 olarak görülmektedir. 450°C'deki katalizörlü ve katalizörsüz ürün verimlerinin farkının daha fazla oluşu, bu sıcaklıkta katalitik pirolizin sıvı ürün verimini olumlu yönde etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Bahsedilen bu durum aynı zamanda katı ürün verimindeki düşüşün de nedenleri arasındadır. Genel olarak yapılan deneylerdeki piroliz ilavesinin gaz ürün verimlerini olumsuz yönde etkilediği Şekil 35'ten çıkarılabilecek önemli sonuçlardan biri olarak değerlendirilebilir.

### 3.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 450°C sıcaklık ve 450°C/dk. ısıtma hızında, 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının katalitik ve katalitik olmayan piroliziyle elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin yapısını aydınlatmak için bunlara kromatografik ve spektroskopik teknikler uygulanmış, elde edilen sonuçlar tablo ve şekillerle verilmiştir.

#### 3.5.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Fraksiyonlanmadan Önceki Elementel Analizi

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda, piroliz işleminden elde edilen sıvılar diklorometanla muamele edilip yapılarındaki su uzaklaştırıldıktan sonra diklorometanda çözünen kısımlar ağırlıkça sırasıyla 2:1 oranındaki n-pentan ve kloroform karışımında (n-pentan-kloroform), zaman zaman karıştırılarak bir gün bekletilmiştir. n-pentan-kloroform'da çözünen kısımlara kolon kromatografisi uygulanıp dört ayrı fraksiyona ayrılan kısımların elementel analiz değerleri ilerleyen kısımlarda verilmiştir. n-pentan-kloroform çözücüsünde çözünmeyen kısımların yüzde miktarları ve elementel analiz değerleri Tablo 45'te verilmiştir.

Tablo 45. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen sıvıların n-Pentan-Kloroform'da çözünmeyen kısımlarının ağırlıkça yüzdeleri ve elementel analiz sonuçları

Bileşen	Katalizörsüz Ortam	Katalizörlü Ortam
	n-Pentan-Kloroform'da çözünmeyen	n-Pentan-Kloroform'da çözünmeyen
Ağırlıkça (%)	39	34
Karbon (%)	48,61	49,47
Hidrojen (%)	6,39	6,31
Oksijen (%)	44,22	43,96
Azot (%)	0,78	0,88
H/C	1,57	1,53
O/C	0,68	0,66
Üst Isıl Değer(kJ/g)	19,91	20,15

Tablo 45'e bakıldığında, n-pentan-kloroform çözücüsünde çözünmeyen kısımların katalizörsüz ve katalizörlü kısımlarının ağırlıkça yüzde miktarlarının sırasıyla %39 ve %44 olduğu görülmektedir. n-pentan-kloroform çözücüsünde katalitik pirolizden elde edilen sıvı ürünler katalitik olmayan ürünlere göre %5 daha fazla çözünmüştür. Ayrıca katalizörlü ortamdan elde edilen kısmın elementel analizindeki üst ısıl değerin (19,91 kJ/g), çok az bir farkla katalizörsüz ortamda elde edilen sıvı ürünün üst ısıl değerine (20,15 kJ/g) göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

### 3.5.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisi İle Fraksiyonlarına Ayrılması

Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin ağırlıkça sırasıyla 2:1 oranında karıştırılan n-pentan-kloroform çözücüsünde çözünen kısımlarına kolon kromatografisi uygulandı. Kolon kromatografisi ile bu çözünen sıvı kısım n-hegzan-pentan, toluen, etil asetat ve metanol olmak üzere dört alt fraksiyona ayrıldı. Bu dört fraksiyona geçen sıvıların ağırlıkça yüzdeleri Tablo 46'da görülmektedir.

Tablo 46. Katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki piroliz sıvılarının fraksiyonlanmasından elde edilen dört fraksiyonda toplanan sıvı ürünlerin ağırlıkça yüzdeleri

Sıvı Ürün	Ağırlıkça Verim (%)	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
n-Pentan-kloroform'da Çözünen	61	66
n-Hegzan-pentan Alt Fazı	27,75	17,86
Toluen Alt Fraksiyonu	5,69	5,34
Etil asetat Alt Fraksiyonu	45,20	56,01
Metanol Alt Fraksiyonu	21,36	20,79

Tablo 46'da katalizörlü pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin n-pentan-kloroform çözücüsünde, katalizörsüz piroliz işleminde elde edilen sıvı ürünlere göre %5 daha fazla çözüldüğü görülmektedir. Kolon kromatografisi işleminde kolona yüklenen

n-pentan-kloroform karışımında çözünen piroliz sıvısının, belirlenen dört alt fraksiyondan en fazla etil asetat fraksiyonunda çözüldüğü görülmektedir. Etil asetat fraksiyonunda katalitik piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünün %56,01 oranında çözüldüğü görülmektedir ve bu değer katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen sıvının çözünme oranına göre %10,81 daha fazladır. Toluen alt fraksiyonuna geçen sıvı ürün miktarı katalizörlü ortamda elde edilen sıvıda en düşük olup %5,34 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki kısımda, kolon kromatografisinden sonra elde edilen sıvı ürünlerin yapısının aydınlatılmasındaki işlemler, sırasıyla n-hegzan-pentan, toluen, etil asetat ve metanol fraksiyonu olmak üzere dört ayrı başlık altında incelenmiştir.

### 3.5.2.1. n-Hegzan-pentan Alt Fraksiyonlarının Analizi

n-hegzan-pentan alt fraksiyonlarının karakterizasyonu için katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen ve n-hegzan-pentan fazına geçen sıvı ürünlere elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC olmak üzere dört ayrı yapı aydınlatma işlemi uygulanmıştır.

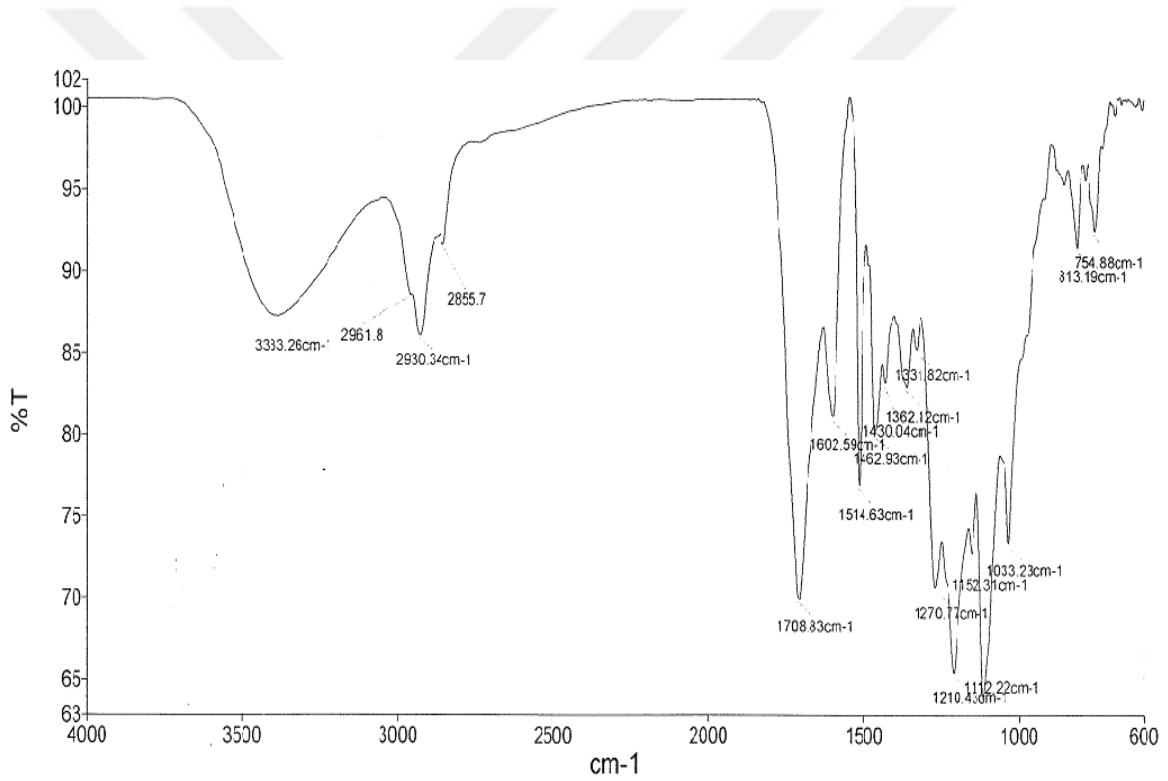
Tablo 47’de katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 47. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen n-hegzan-pentan fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

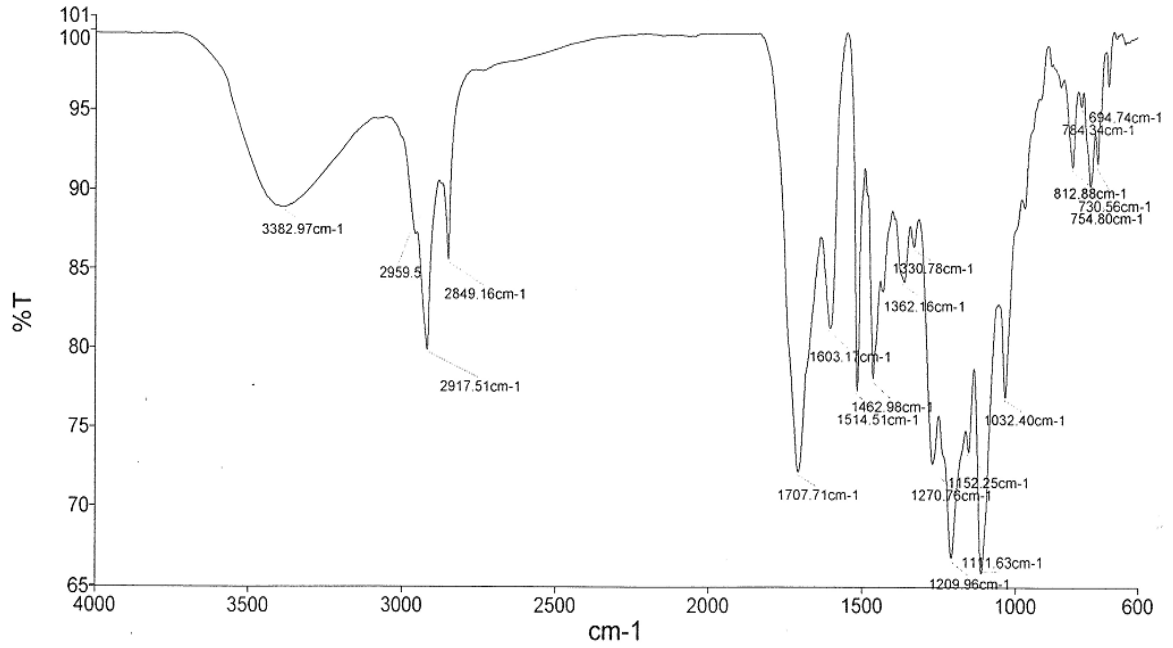
Bileşen	n-Hegzan-pentan Alt Fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon (%)	62,06	63,92
Hidrojen (%)	7,08	6,98
Oksijen (%)	30,84	29,10
Azot (%)	0,02	-
H/C Molar Oranı	1,37	1,30
O/C Molar Oranı	0,37	0,34
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	26,82	27,35

Tablo 47'deki deneysel sonuçlara bakıldığında, katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunda karbon yüzdesi ağırlıkça %62,06 iken katalizörün kullanılmasıyla az da olsa bu oran artarak %63,92 değerine yükselmiştir.

Oksijen miktarı ise katalizör kullanımıyla %1,74 oranında azalmıştır. Hidrojen miktarı kıyaslamasında ise katalizör kullanımıyla hidrojen yüzdesinde çok az da olsa bir düşüş olduğu görülmektedir. Karbon miktarının katalizör ilavesiyle artışından kaynaklanan enerji artışı, yaklaşık %2 seviyesinde olup enerji değerini 26,82 kJ/g'dan 27,35 kJ/g'a yükseltmiştir. Şekil 36 ve 37'de sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz ortamından elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonundaki sıvı ürünlere uygulanan İnfrared Spektroskopisi işleminden elde edilen spektrumlar görülmektedir.



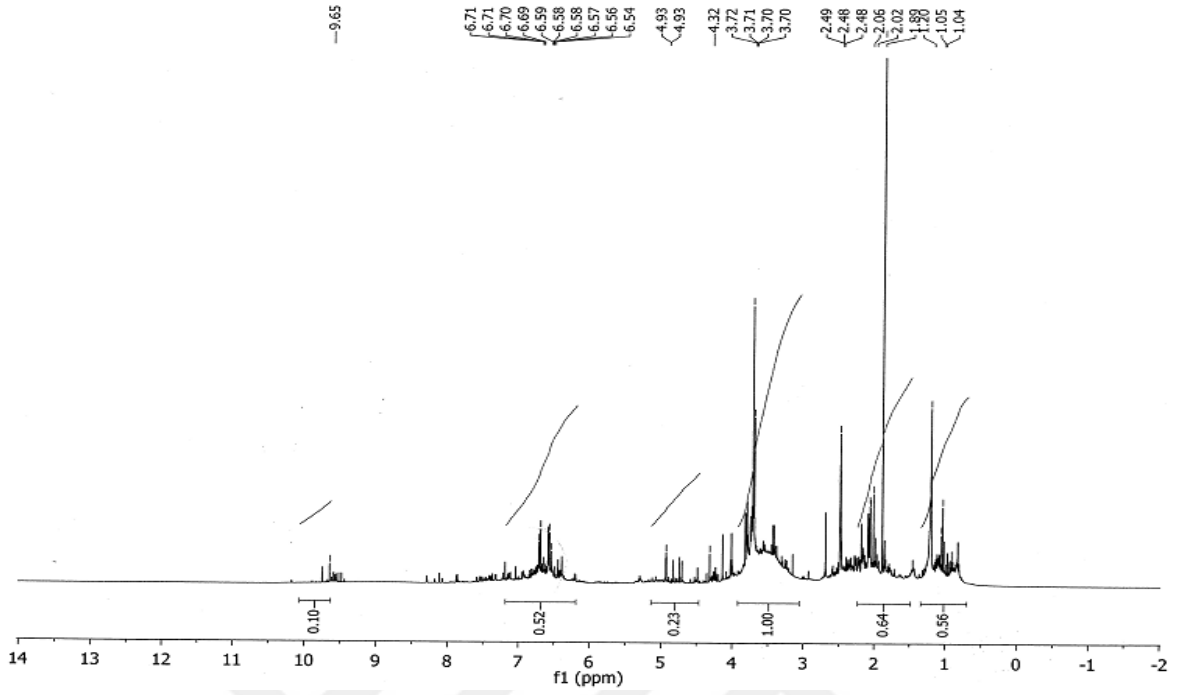
Şekil 36. Katalizörsüz ortamda elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun IR spektrumu



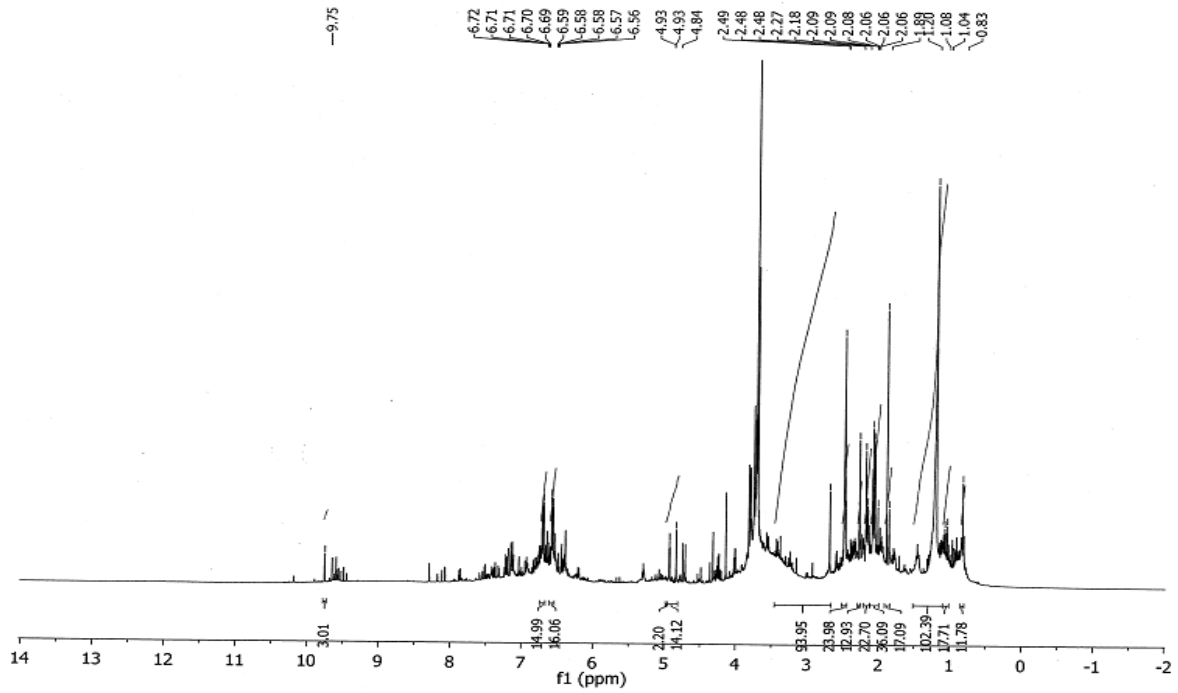
Şekil 37. Katalizörlü ortamda elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun IR spektrumu

Şekil 36 ve 37’de sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonlarının IR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlara bakıldığında, 2840-2970  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen piklerin alifatik metil ( $\text{CH}_3$ ) gruplarının C-H titreşim gerilim bantlarını, 1707 ve 1708  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen piklerin aldehit, keton ve çoğunlukla karboksilli asitlere ait C=O gerilim titreşim bantlarını, 1462  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler alifatik  $\text{CH}_2$  gruplarının titreşim bantlarını, 1209-1210  $\text{cm}^{-1}$  civarında olan pikler karboksilli guruplar, esterler ve ketonlara ait C-O titreşim bantlarını, 1362  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pikler alifatik metil ( $\text{CH}_3$ ) gruplarının simetrik C-H gerilim bantlarını, 1602  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bantlarını, 1100-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler esterlere ait C-C eğilme titreşim banlarını, 1514  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pikler aromatik halkadaki C=C-C gerilme bantlarını ve 1430  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülen pik karboksili asitlerin OH eğilme bantlarını göstermektedir. Bu piklere bakıldığında, n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun çoğunlukla, karboksili asitler, esterler, aldehit ve ketonlar ve hidrokarbonlardan oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçlar Tablo 48’de görülen n-hegzan-pentan fazının katalizörsüz ve katalizörlü GC sonuçlarıyla uyumludur.

Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hegzan-pentan fazına geçen kısımlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 38 ve 39’da görülmektedir.



Şekil 38. Katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

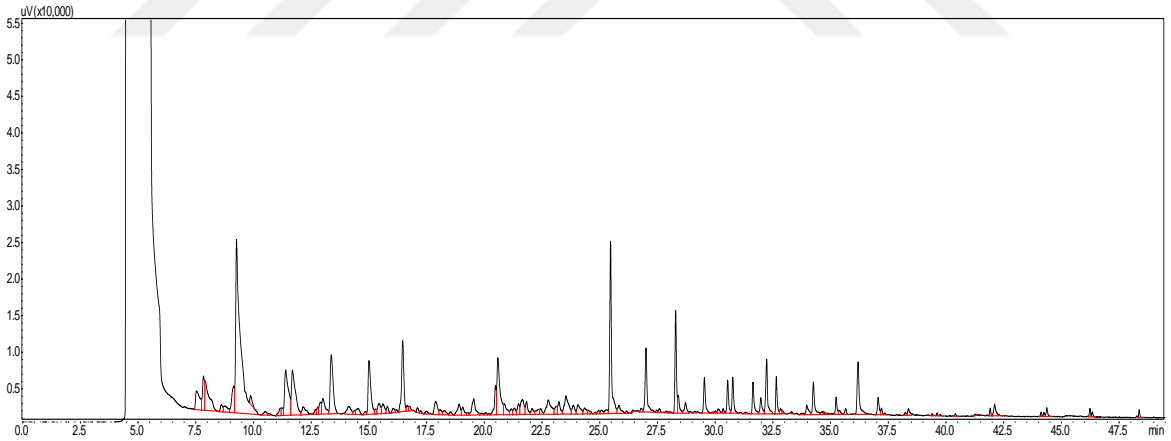


Şekil 39. Katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

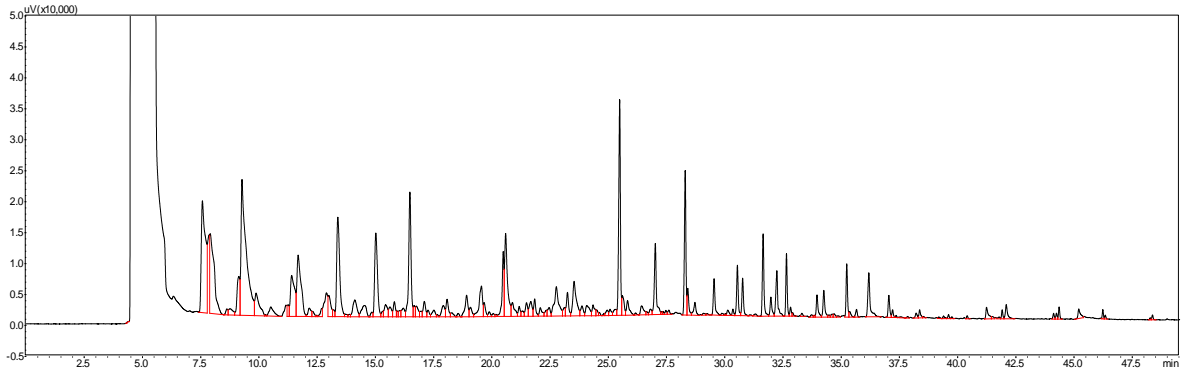


Şekil 38 ve 39 incelendiğinde, yukarı alanda yaklaşık 0,90 ppm civarında görülen piklerin alifatik metil ve metilen protonlarına, 2 ppm'de görülen piklerin karbonil guruplarına komşu protonlara, 2-3 ppm aralığındaki piklerin aromatik halkaya bağlı metil ve metilen protonlarına, 5-6 ppm'de çıkan piklerin fenolik OH veya olefinik gurupların protonlarına, 3,7-4,1 ppm aralığında çıkan piklerin ester guruplarının protonlarına, 7 ppm civarındaki piklerin aromatik yapıların protonlarına, 9,5-10 ppm'deki piklerin aldehit gurubunun protonlarına ve 10 ppm üstünde çıkan pikin karboksili asitlerin OH gurubunun protonlarına ait oldukları düşünülmektedir. GC sonuçlarıyla uyumlu olarak n-hegzan-pentan alt fraksiyonundaki yapıda, ağırlıklı olarak olefinik, fenolik, aromatik yapıları gurupların olduğu; ayrıca karbonil guruplarına sahip aldehit yapıları guruplarla alifatik metil ve metilen guruplarının olduğu protonların varlığıyla da düz zincirli yapıları da içerdiği elde edilen sonuçlar arasındadır.

Şekil 40 ve 41'de ise sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki aynı fraksiyonun GC(FID) spektrumları verilmiştir. Tablo 48'de ise bu kromotogramların yorumları olan GC analiz sonuçları görülmektedir.



Şekil 40. Katalizörsüz ortamda elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı



Şekil 41. Katalizörlü ortamda elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı

Tablo 48. Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen n-hegzan-pentan fraksiyonlarının GC analizi sonuçları

Bileşimin Adı	Deneysel RT	FID %	
		Katalizörsüz	Katalizörlü
1,2-Etandiol, monoasetat	7,505	1,59	1,43
Bütandial	7,820	1,40	1,32
2 - Hidroksi-3-okso-bütanal	7,900	2,49	2,34
4-Metil- 3-Penten-2-on	8,170	0,51	-
2-Furankarboksialdehit	9,120	1,44	1,42
4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	9,245	16,50	9,44
2(5H)-Furanon	11,375	3,50	2,31
1,2-Siklopentandion	11,655	3,57	3,32
5-Metil-2(5H)-furanon	12,135	0,66	-
5-Metil- 2-furankarboksialdehit	12,880	0,53	1,10
3-Metil- 2-siklolopenten-1-on	12,970	1,06	0,78
Fenol	13,340	3,46	3,99
1,4-dimetil, 3-Pirazolidinon	14,080	0,68	0,54
3-metil-1,2-Siklopentandion	14,965	2,90	3,12
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	15,445	0,62	0,52
4-Metil-5H-furan-2-on	15,590	0,55	
p-Cresol	16,440	3,24	3,89
1,1,1-trietoksietan	17,875	0,83	0,50
3,5-dimetil- 3,5-ksilenol fenol	18,885	0,71	0,47
7-metil-1,4-dioksapiro(2.4)heptan-5-on	19,045	0,43	0,34
3,4-dimetil-fenol	19,525	1,16	-

Tablo 48'in devamı.

Bileşğin adı	Deneysel RT	FID %	
		Katalizörsüz	Katalizörlü
2-Metoksi-4-metilfenol	20,455	1,11	1,62
Katekol	20,550	3,45	3,06
1-Bromopropan	21,465	0,48	-
1,3-Benzenediol, diasetat	2,625	1,06	1,32
2,3-Dimetoksitoluen	21,810	0,60	0,47
3-Metoksi-1,2-benzendiol	22,730	1,42	1,70
4-Etil-2-metoksi-fenol	23,210	0,64	0,52
4-Metil-1,2-benzendiol	23,500	1,56	1,64
1,3-di-o-asetil- alfa.-beta.-d-ribopiranoz	23,830	0,49	0,17
5-Asetoksi-2-furaldehit	24,030	0,68	-
2,6-dimetoksi-fenol	25,450	6,09	4,79
1,2,3-Trimetoksibenzene	28,265	2,98	2,91
Eugenol	28,390	0,63	-
2-metoksi-4-propil-fenol	28,690	0,49	0,40
Asetovanilon	29,510	1,25	0,86
5-Tert-Bütilpirogalol	30,515	1,08	-
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-2-propanon	30,740	1,19	0,80
4-Metil-2,5-dimetoksibenzaldehit	31,610	1,11	1,08
3-Bromo-2-okso- propanoik asit etil ester	32,215	2,05	1,21
2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)-fenol	32,620	1,06	1,13
4-Hidroksi-3,5-dimetoksi-benzaldehit	34,230	1,51	0,65
2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-fenol	35,205	0,53	1,01
4-Hidroksi-2-metoksisinnamaldehit	36,165	2,30	1,30
Desaspidinol	37,020	0,60	0,47
1-Nonadecene	44,105	0,56	0,15
<b>Genel Toplam (FID %)</b>		<b>83,23</b>	<b>64,09</b>

Tablo 48'de katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fazında çözünmüş olan pirolitik ürünün yapısındaki kimyasallar görülmektedir. Katalizörün kullanılmadığı durumdaki sıvı ürünlerin yapısının %83,23'ünün aydınlatıldığı görülürken katalizör ilavesiyle n-hegzan-pentan fazına geçen pirolitik maddenin %64,09'u aydınlatılmıştır. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz sıvılarının n-hegzan-pentan alt fazında en fazla bulunan bileşik; katalizörsüz fazda %16,50 ve

katalizörlü fazda %9,44 değeriyle görülen, 4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon bileşigidir ve bu bileşik  $C_6H_{12}O_2$  kaba formülüne sahip karbonil gurubu içeren bir keton yapısıdır. n-hegzan-pentan alt fazının yapısına bakıldığında, yapıda ağırlıklı olarak aldehit, keton, fenolik ve aromatik yapıların olduğu görülmektedir. 4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 2,6-Dimetoksi-fenol, 1,2,3-Trimetoksibenzen, Fenol, p-Kresol, 2-Hidroksi-3-okso-bütanal ve 1,2-Siklopentandion bileşikleri, bu alt fazda oldukça fazla mevcut olan bileşiklerdir.

### 3.5.2.2. Toluen Alt Fraksiyonlarının Analizi

Toluen alt fraksiyonlarının karakterizasyonu için katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen ve toluen fazına geçen sıvı ürünlere elementel analiz, FT-IR,  $^1H$ -NMR ve GC olmak üzere dört ayrı yapı aydınlatma işlemi uygulanmıştır.

Tablo 49'da katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen toluen fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları verilmiştir.

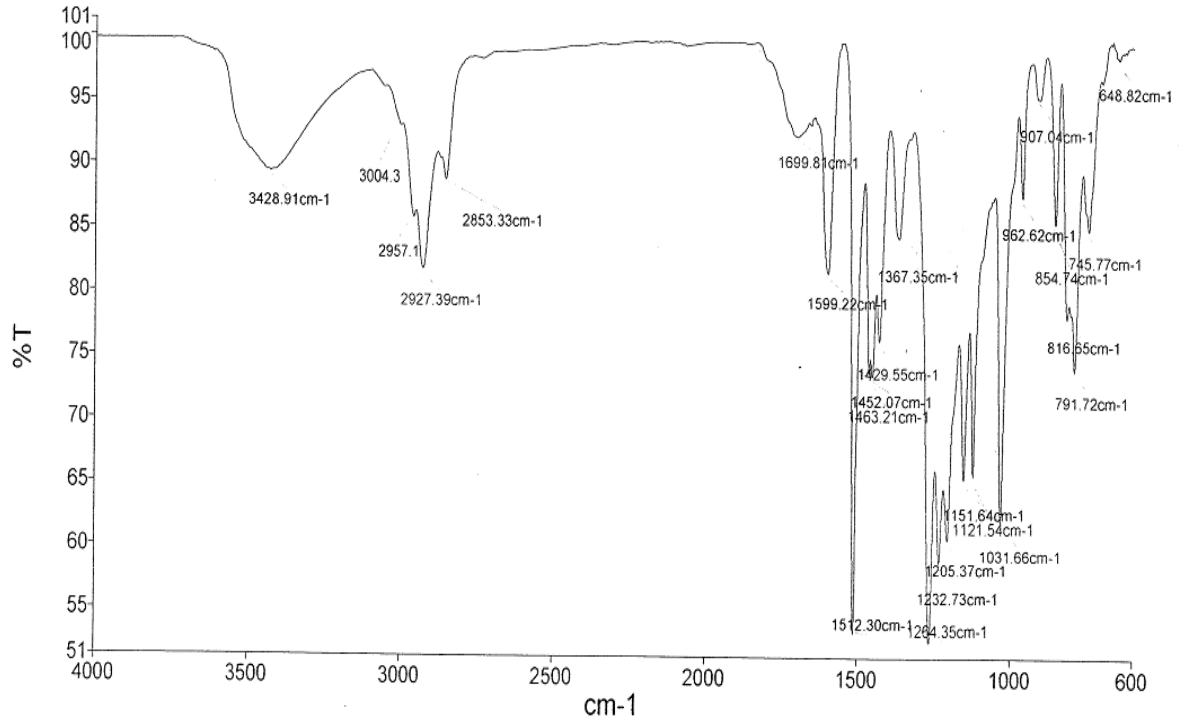
Tablo 49. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	Toluen Alt Fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon (%)	67,49	70,71
Hidrojen (%)	6,95	7,17
Oksijen (%)	25,52	22,10
Azot (%)	0,04	0,02
H/C Molar Oranı	1,24	1,21
O/C Molar Oranı	0,28	0,38
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	29,11	30,85

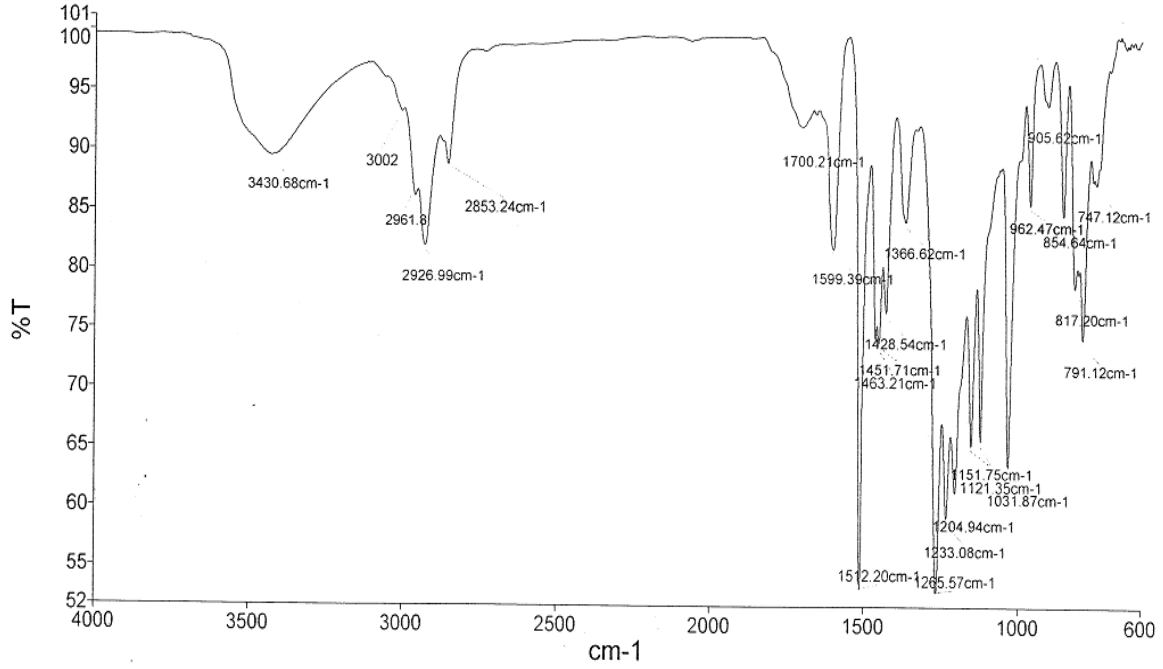
Toluen alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçlarının yer aldığı Tablo 49'da katalizörlü ortamdan elde edilen alt fraksiyondaki karbon miktarı ağırlıkça %70,71'dir ve bu değer katalizörsüz ortamda elde edilen karbon miktarına göre %3,22 daha yüksektir. Yine katalizörlü ortamdaki hidrojen miktarı ağırlıkça %7,17 ile katalizörsüz ortamdaki elementel analizden elde edilen %6,95'lik hidrojen değerinden yüksektir. Olumlu bir sonuç olarak değerlendirilebilecek oksijen miktarının azalması da katalizörlü ortamda ağırlıkça %3,42 olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlara göre katalizör ilavesi enerji miktarını yaklaşık

%6 civarında arttırmış ve 29,11 kJ/g olan değer, katalizörlü ortamda 30,85 kJ/g seviyesine yükselmiştir.

Şekil 42 ve 43'te sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin, toluen alt fraksiyonunda çözünen kısımlarına ait IR spektrumları yer almaktadır.



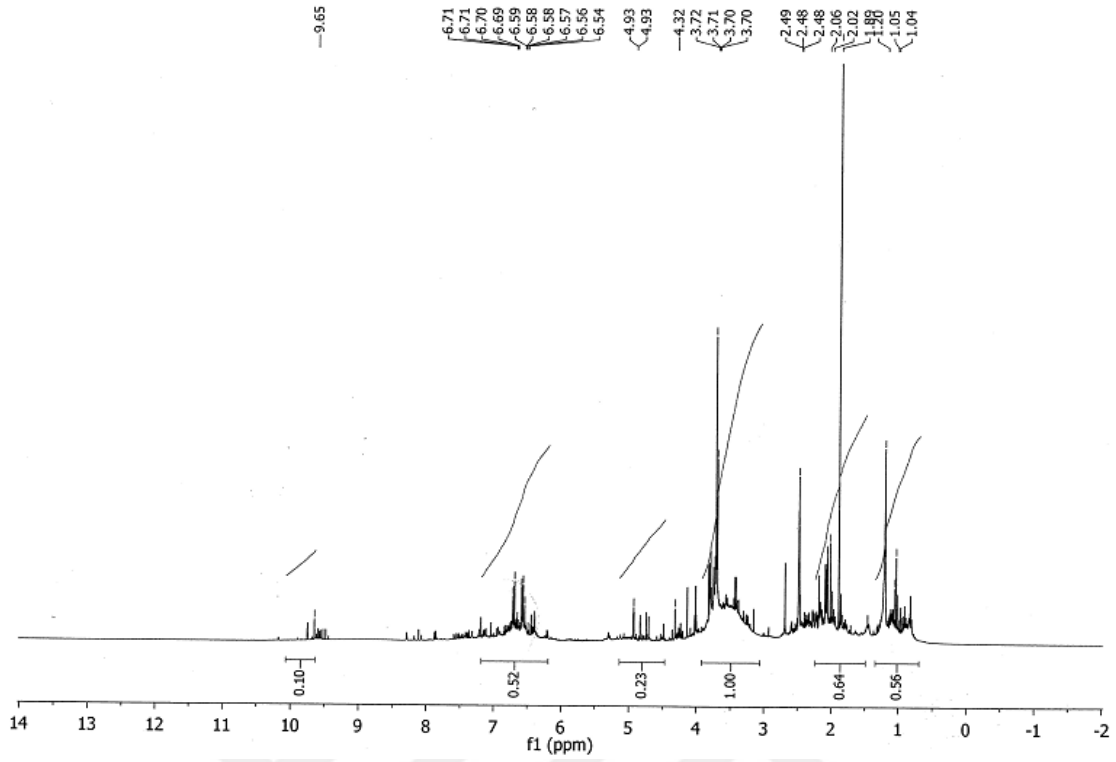
Şekil 42. Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu



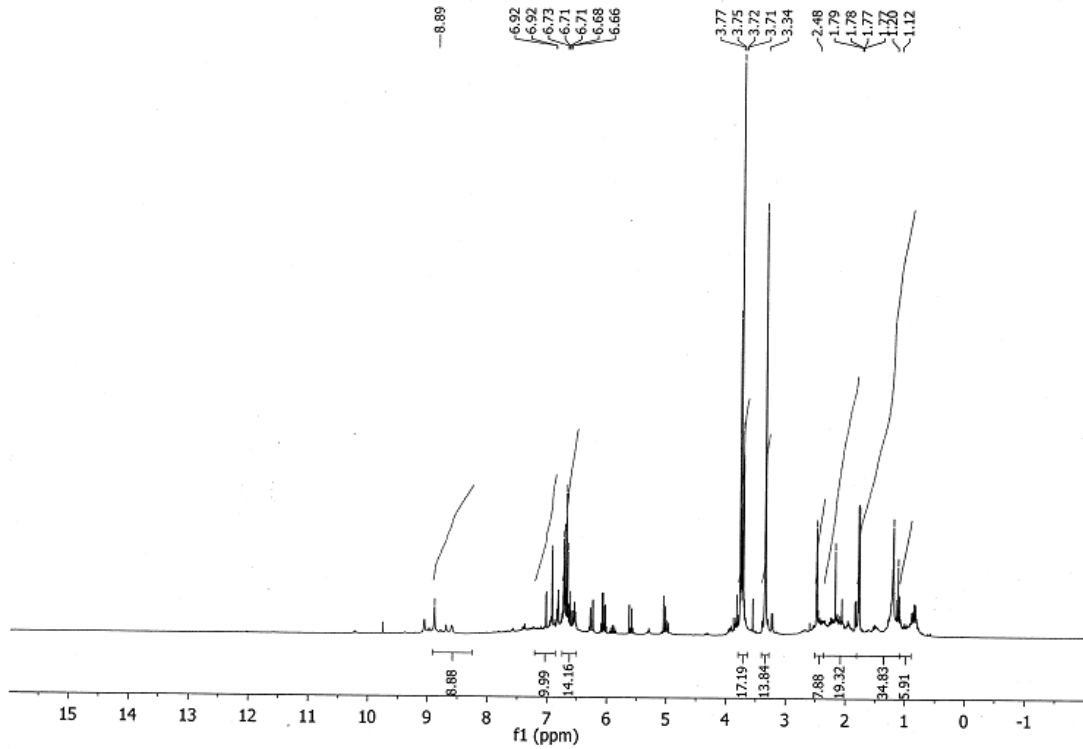
Şekil 43. Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu

Şekil 42 ve 43'e bakıldığında, 1200-1265 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen piklerin ester ve fenol yapılarına ait C-O gerilme titreşim bantlarına, 745, 747, 791, 816 ve 854 cm<sup>-1</sup>'de çıkan piklerin aromatik bileşiklerdeki C-H eğilme bantlarına, 1599,22 cm<sup>-1</sup> ve 1599,39 cm<sup>-1</sup>'de çıkan piklerin aromatik C=C gerilme bantlarına, 1463 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin alifatik metilen gruplarının C-H titreşim bantlarına, 2927 ve 2926 cm<sup>-1</sup> civarında çıkan piklerin alifatik metil ve metilen gruplarının titreşim bantlarına ve 2853 cm<sup>-1</sup>'de çıkan piklerin alifatik CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub> gruplarına ait simetrik C-H gerilme titreşim bantlarına ait olduğu görülmektedir. GC sonuçlarına bakıldığında, verilen sonuçlarla uyumlu olarak fenolik yapıların bu fraksiyonlarda ağırlıklı olduğu görülmektedir.

Şekil 44 ve 45'te sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin toluen alt fraksiyonunda çözünen kısımlarına ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumları yer almaktadır.



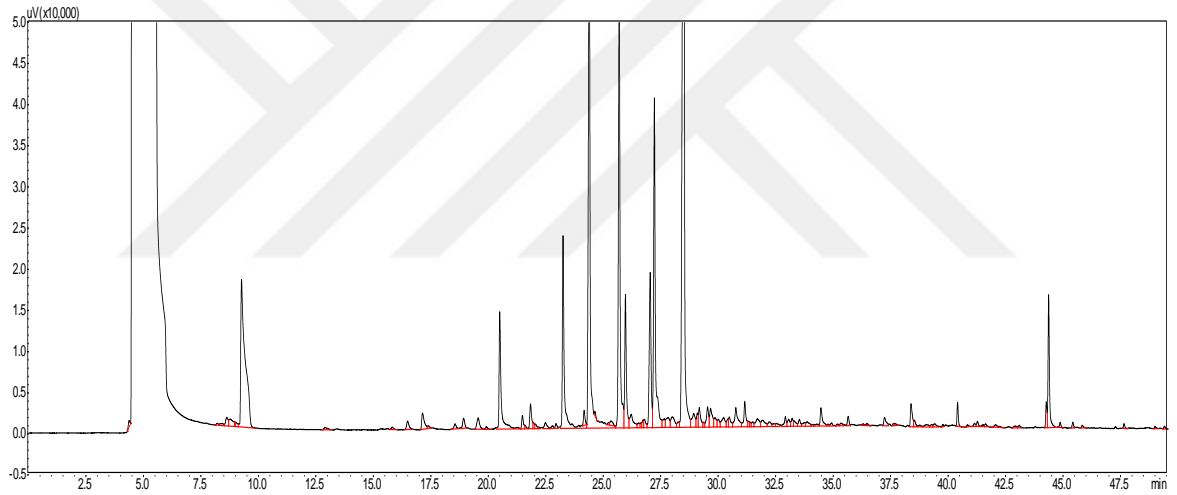
Şekil 44. Katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen toluen alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 45. Katalizörlü piroliz işleminden elde edilen toluen alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

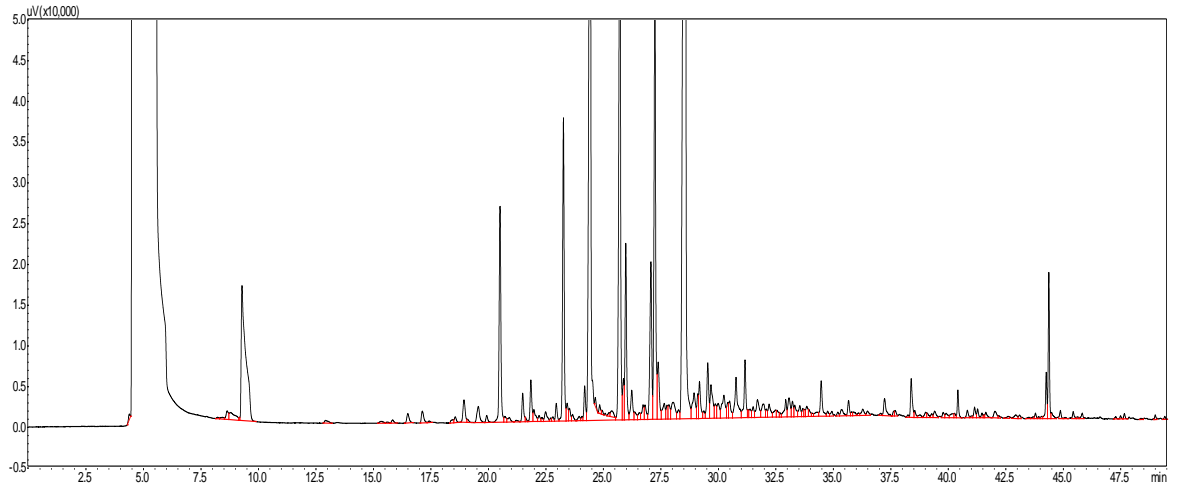
Katalizörlü ve katalizörsüz pirolizden elde edilen toluen alt fraksiyonlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına (Şekil 44–45) bakıldığında, 1,20 ppm civarında çıkan piklerin metilen protonlarına ait olduğu ve biraz yukarı alanda 0,90 ppm civarında çıkan piklerin ise alifatik metil guruplarına ait olduğu görülmektedir. 5-6 ppm'de çıkan piklerin fenolik OH veya olefinik gurupların protonlarına, 7 ppm civarında çıkan piklerin aromatik yapı protonlarına ve 9,5-10 ppm'deki piklerin aldehit gurubunun protonlarına ait olduğu görülmektedir. Bu yorumların desteklendiği GC analizi sonuçları Tablo 50'de verilmiştir.

Şekil 46 ve 47'de sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin Toluen fazında çözünmüş olan kısımlarının GC(FID) spektrumları görülmektedir. Tablo 50'de ise yine Toluen fazındaki maddelerin GC analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 46. Katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı





Şekil 47. Katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki piroliz sıvılarının, toluen fazında toplanan kısımlarına ayrı ayrı uygulanan GC'den elde edilen ve Şekil 46-47'de görülen spektrumların yorumları, Tablo 50'de verilmiştir.

Tablo 50. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen toluen alt fraksiyonlarının GC analizi sonuçları

Bileşiğin adı	Deneysel RT	FID (%)	
		Katalizörsüz	Katalizörlü
2,4-dimetil-heptan	8,610	0,28	0,32
4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	9,245	8,25	4,83
Mequinol	17,075	0,55	0,22
2,3-dimetil-fenol	19,525	0,40	0,40
2-Methoksi-5-metil fenol	20,465	2,98	3,00
4-Etil-2-metoksi-fenol	23,225	4,69	3,80
2-Metoksi-4-vinil fenol	24,370	13,08	13,90
3-Allil-6-methoksi fenol	25,675	9,49	8,50
2-Metoksi-4-propil-fenol	25,940	2,77	2,20
2-Metil-6-(2-propenil)-fenol	26,190	0,69	0,52
4-Hidroksi-3-metoksi-benzaldehit	27,020	3,65	2,32
Eugenol	27,205	7,40	5,78
1-(3,4-Metilendioksifenil)-2-propanol	27,830	0,47	0,25
Trans-izoeugenol	28,485	23,86	27,73

Tablo 50'nin devamı

1-(4-izopropoksi-3-metoksifenil)- propan-2-on	28,900	0,60	0,63
2-Metoksi-4-metil-6-(propenil)-fenol	29,145	0,57	0,56
1,2-dimetoksi-4-(2-propenil)- benzen	29,645	0,67	0,70
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)- 2-propanon	30,730	0,82	0,92
2-Metoksi-4-methyl-6-(propenil)-fenol	31,125	0,69	0,55
Carinol	31,660	0,41	0,45
7-Metoksi-1-naftol	34,440	0,53	0,57
4-Hidroksi-4-metoksibifenil	38,355	0,58	0,51
9,12-Octadekadienoik asit (Z,Z)- metil ester	44,240	0,42	0,51
9-Octadekenoik asit, metil ester	44,355	2,42	1,43
<b>Genel Toplam (FID %)</b>		<b>86,27</b>	<b>80,60</b>

Şekil 46-47 ve bu kromotogramların yorumu olan Tablo 50 incelendiğinde, katalizörsüz ortamda elde edilen toluen alt fazının %86,27'si, katalizörlü toluen alt fazının ise %80,60'ı aydınlatılabilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre toluen alt fazının genellikle fenolik yapılardan oluştuğu görülmektedir. Katalizörsüz ve katalizörlü toluen alt fazında ağırlıkça yüzde olarak en fazla olan madde Trans-izoeugenol'dür ve bu madde katalizörsüz fazda %23,86'lık değere sahip iken katalizörlü fazda bu değer %27,73 olarak görülmektedir.  $C_{10}H_{12}O_2$  kaba formülüne sahip bu bileşik fenolik yapıdadır.

Toluen alt fraksiyonuna ait IR ve NMR spektrumlarında da görülebileceği gibi bu fraksiyonda katalitik ve katalitik olmayan işlemlerden elde edilen ürünlerde vinilik yapılar da açıkça görülmektedir. Katalizör kullanılmadığı durumda ağırlıkça %13,08, katalizör kullanıldığı durumda %13,90'lık değere sahip olan 2-Metoksi-4-vinil fenol bileşiği Tablo 50'de görülmektedir. Katalizörün kullanıldığı ya da kullanılmadığı piroliz işleminden elde edilen toluen alt fazında ayrıca aldehit, keton, karboksilik asit ve ester yapıları da görülmektedir. Hem katalitik hem de katalitik olmayan işlemlerden elde edilen bu alt fazın yapısında çok az da olsa alifatik yapıları olan 2,4-Dimetil-heptan bileşiği de görülmektedir.

### 3.5.2.3. Etil asetat Alt Fraksiyonlarının Analizi

Katalitik ve katalitik olmayan piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerden etil asetat fazına geçen pirolitik ürünün yapısının aydınlatılması için bu ürünlere sırasıyla

elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC olmak üzere dört ayrı yapı aydınlatma tekniği uygulanmıştır.

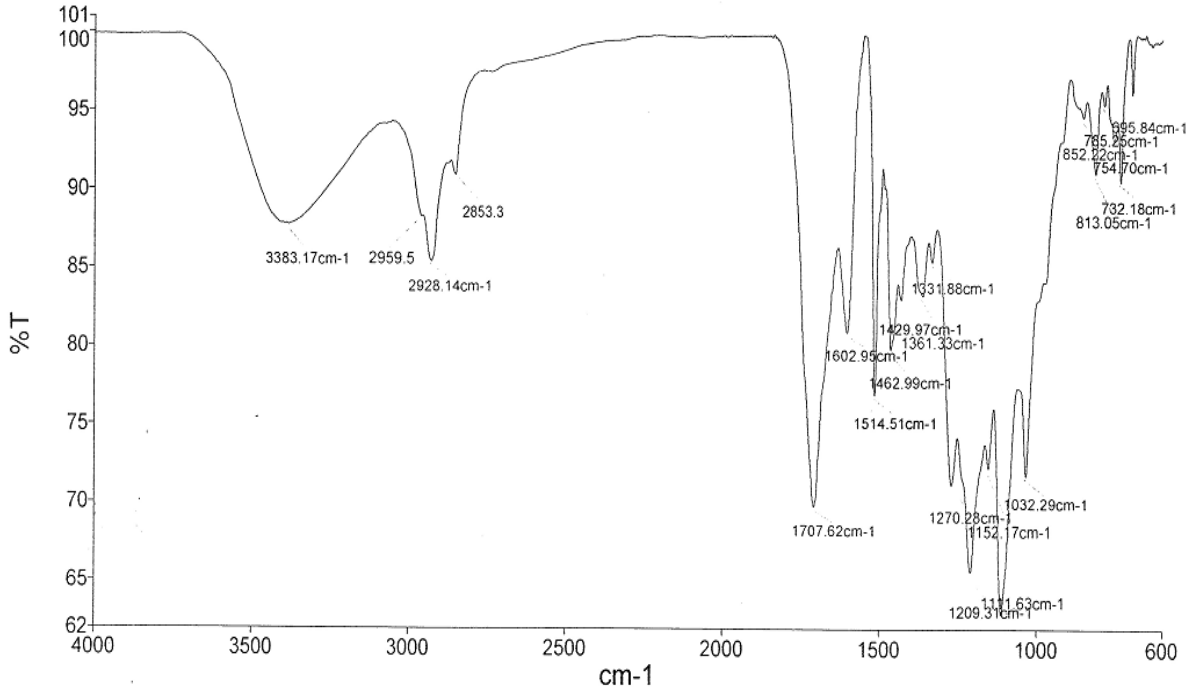
Tablo 51’de katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen etil asetat fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 51. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen etil asetat alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

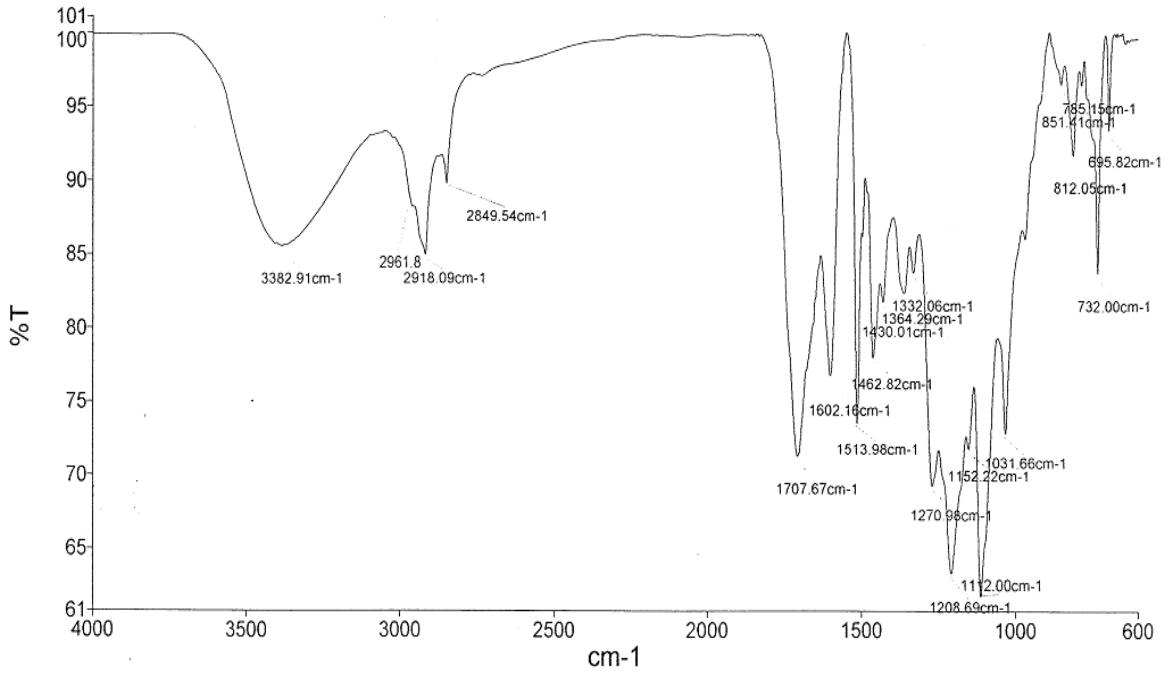
Bileşen	Etil asetat Alt Fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon (%)	61,71	63,88
Hidrojen (%)	6,50	6,51
Oksijen (%)	31,73	29,65
Azot (%)	0,03	0,06
H/C Molar Oranı	1,26	1,22
O/C Molar Oranı	0,38	0,34
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	25,92	26,90

Tablo 51’de yer alan sonuçlar incelendiğinde katalizörsüz pirolizden elde edilen etil asetat alt fraksiyonunda, katalizörlü olana göre karbon miktarının azaldığı, oksijen miktarının arttığı ve hidrojen miktarının hemen hemen aynı kaldığı görülmektedir. Bu değerler katalizör ilavesinden beklenen olumlu sonuçlar arasındadır. Katalizör ilavesinin yakıt kalitesine enerji açısından olumlu etki ettiği tabloda yer alan enerji değerleri farkından da açıkça görülmektedir. Katalizör kullanıldığı durumdaki üst ısıl değer, katalizörsüz ürüne göre yaklaşık %4 artarak 26,90 kJ/g seviyesine ulaşmıştır.

Şekil 48-49’da sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen pirolitik sıvıların etil asetat fazında çözünen kısımlarının FT-IR spektrumları yer almaktadır.



Şekil 48. Katalizörsüz ortamda elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun IR spektrumu

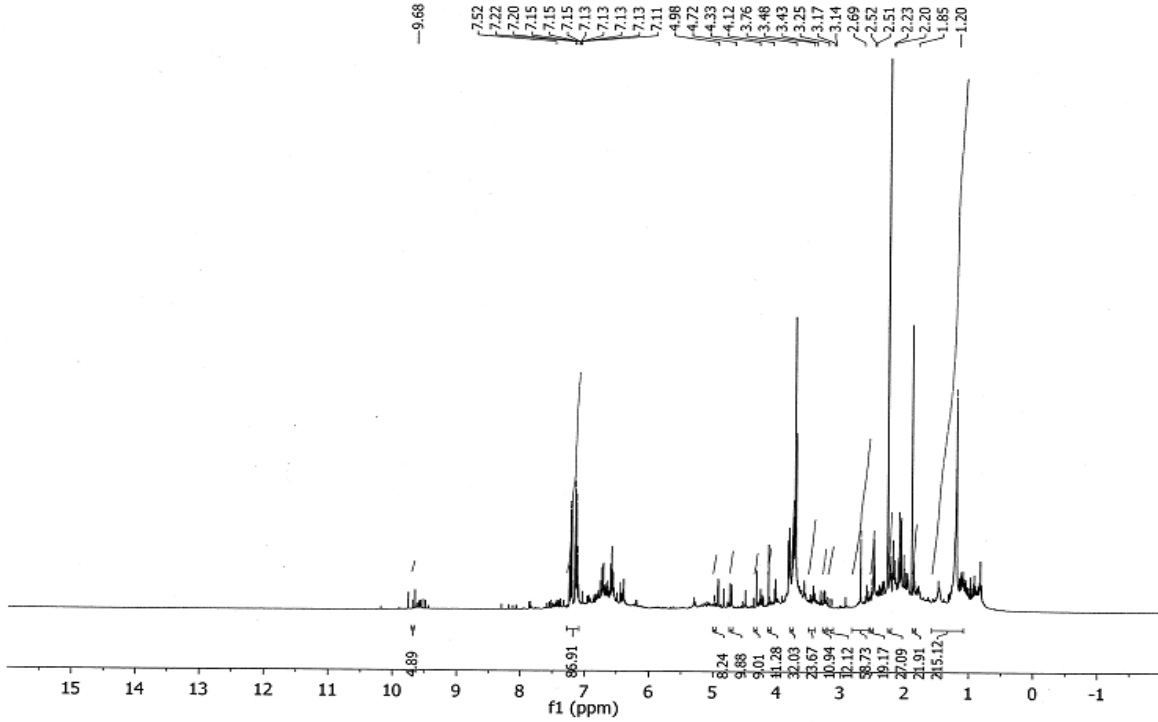


Şekil 49. Katalizörlü ortamda elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun IR spektrumu

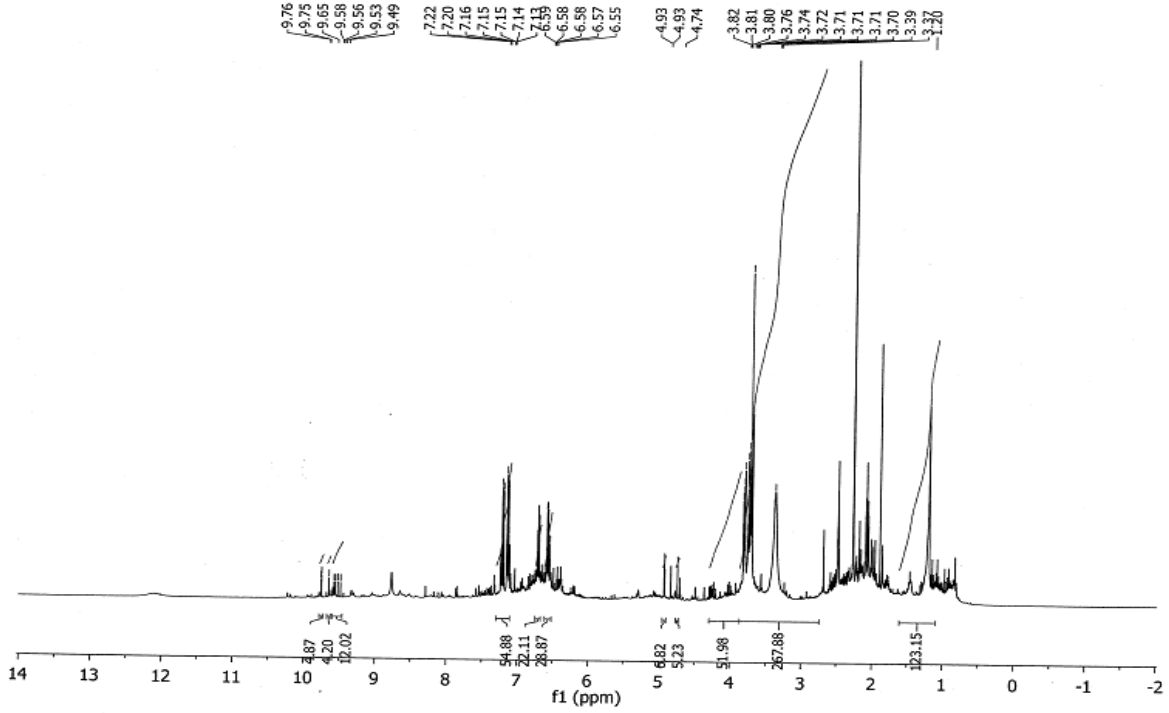
Şekil 48 ve 49'daki spektrumlar irdelendiğinde, 2849-2961 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen pikler alifatik metil (CH<sub>3</sub>) gruplarının C-H titreşim gerilim bantlarını, 1209-1212 cm<sup>-1</sup>

civarında olan pikler karboksilli guruplar, esterler ve ketonlara ait C-O titreşim bantlarını, 1462  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler alifatik  $\text{CH}_2$  guruplarının titreşim bantlarını, 1361 ve 1364  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler alifatik metil ( $\text{CH}_3$ ) guruplarının simetrik C-H gerilim bantlarını, 1602  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bantlarını, 1200-1270  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler ester ve fenol yapılarına ait C-O gerilme titreşim bantlarını, 1707,62 ve 1707,67  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler aldehit, keton ve karboksilli asitlere ait C=O gerilim titreşim bantlarını, 1514 ve 1513  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler aromatik halkadaki C=C-C gerilme bantlarını, 1429 ve 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler karboksilli asitlerin OH eğilme bantlarını göstermektedir. Spektrum yorumlarına bakıldığında Tablo 52'de görülen GC (gaz kromatografisi) sonuçlarıyla uyumlu olarak karboksilik asit, alifatik ester, fenolik bileşikler ve karbonil gurubu içeren yapıların bu fraksiyonda daha fazla yer aldığı tespit edilmiştir.

Şekil 50 ve 51'de sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen piroliz sıvılarının etil asetat fazında çözünen kısımlarının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları yer almaktadır



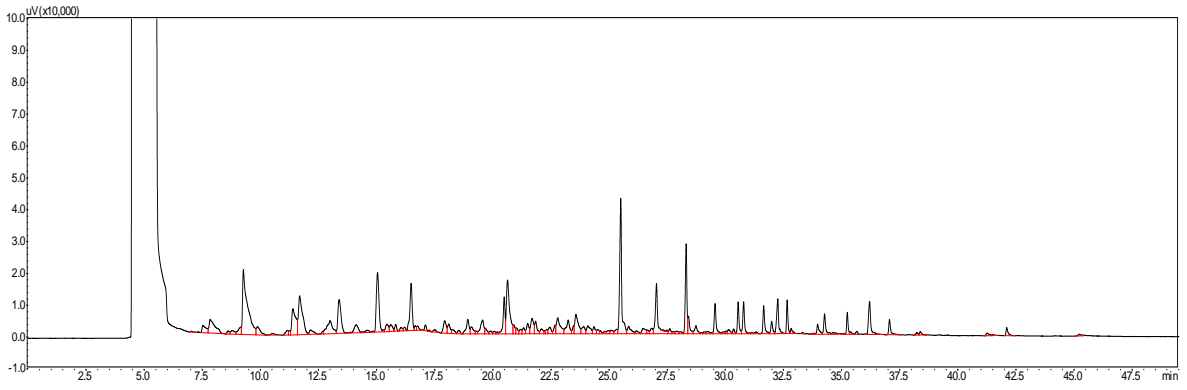
Şekil 50. Katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



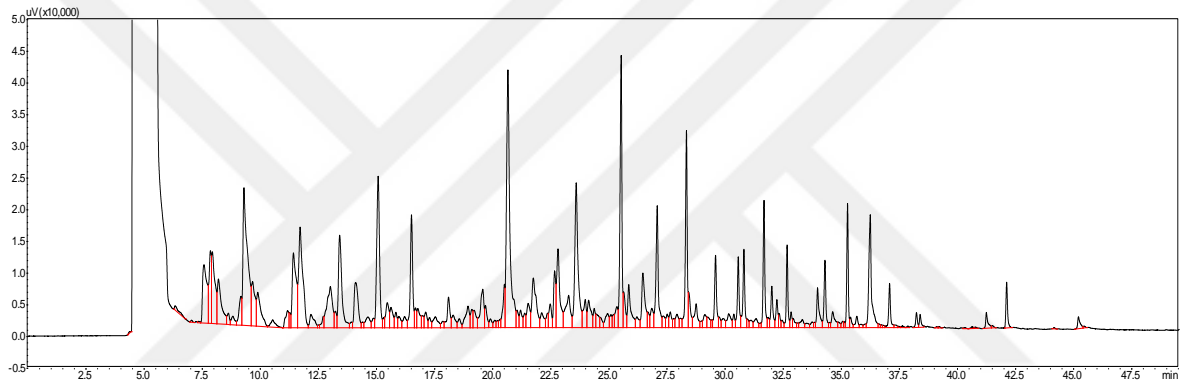
Şekil 51. Katalizörlü piroliz işleminden elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Katalizörlü ve katalizörsüz pirolizden elde edilen etil asetat alt fraksiyonlarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları (Şekil 50–51) incelendiğinde 1,20 ppm civarında çıkan piklerin metilen protonlarına, yukarı alanda 0,90 ppm civarında çıkan piklerin alifatik metil gruplarının protonlarına, 5-6 ppm’de çıkan piklerin fenolik OH veya olefinik grupların protonlarına, 7 ppm civarında çıkan piklerin aromatik yapı protonlarına ve 9,5-10 ppm’deki piklerin aldehit grubunun protonlarına ait olduğu görülmektedir. Bu yorumların desteklendiği GC analizi sonuçları Tablo 52’de verilmiştir.

Şekil 52 ve 53’te sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürünlerin etil asetat fazına geçmiş olan kısımlarının GC(FID) spektrumları görülmektedir. Tablo 52’de ise etil asetat fazındaki maddelerin GC analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 52. Katalizörsüz ortamda elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı



Şekil 53. Katalizörlü ortamda elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı

Tablo 52. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen etil asetat alt fraksiyonlarının GC analizi sonuçları

Bileşimin adı	Deneysel RT	FID %	
		Katalizörsüz	Katalizörlü
1,2-Etandiol, monoasetat	7,505	0,80	1,93
Bütandial	7,820	2,14	1,22
4-Hidroksi-4-metil- 2-pentanon	9,250	8,32	4,69
1-(Asetiloksi)- 2-propanon	9,855	0,85	1,09
2(5H)-Furanon	11,375	2,82	2,26
1,2 Siklopentandion	11,690	4,19	3,19
1-(Asetiloksi)- 2-bütanon	12,665	4,19	1,74
3-Metil- 2-siklopenten-1-one	12,965	1,97	2,54
Fenol	13,365	2,88	1,84
3-Metil- 1,2-siklopentandion	15,010	4,23	2,54
4-Metil-5H-furan-2-on	15,605	0,52	0,47
4-Metil- fenol	16,465	2,93	3,27

Tablo 52'nin devamı

3-Etenil-siklohegzanon	16,765	0,16	0,45
3,5-Dimetil- fenol	18,905	1,08	0,66
6-Metil- 1,4-dioksaspiro(2.4)heptan-5-on	19,060	0,55	-
2,3-Dimetil- fenol	19,530	1,21	-
Katekol	20,610	4,45	6,57
4-Hidroksi-3-metilpent-2-enoik asit, metil ester	20,990	0,48	-
5-Hidroksimetilfurfural	21,665	1,18	1,63
2,3-Dimetoksitoluen	21,820	0,77	-
1,3-Di-o-Asetil- Alfa-.Beta-D-Ribopiranoz	22,405	0,49	0,64
3-Metoksi- 1,2-benzendiol	22,765	1,67	1,90
2-Asetil- rezorsinol	23,225	1,25	1,22
4-Metil- 1,2-benzendiol	23,545	1,78	3,65
1,3-Di-o-asetil-alfa-beta-d-ribopiranoz	23,890	0,64	0,48
2-Metoksi-4-vinilfenol	24,330	0,45	0,74
2,6-dimetoksi- fenol	25,485	6,93	4,92
4-Etil- 1,3-benzenediol	26,430	0,56	1,35
4-Hidroksi-3-metoksi- benzaldehit	27,020	3,33	2,22
1,2,3-Trimetoksibenzen	28,295	3,70	2,71
Eugenol	28,400	0,84	-
2-Metoksi-4-propil- fenol	28,715	0,60	0,63
Asetovanilon	29,540	1,50	1,13
1,2,3-trimetoksi-5-metil- benzen	30,530	1,36	0,98
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)- 2-propanon	30,765	1,43	1,16
4-Metil-2,5-dimetoksibenzaldehit	31,625	1,29	-
3-Bromo-2-okso- propanoik asit	32,240	1,82	1,79
2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)- fenol	32,635	1,23	0,98
4-hidroksi-3,5-dimetoksi- benzaldehit	34,245	0,99	0,95
4-Hidroksi-2-metoksisinnamaldehyt	36,180	1,93	2,31
Desaspidinol	37,030	0,77	-
3,5-Dimetoksi-4-hidroksinnamaldehyt	42,070	0,41	0,40
<b>Genel Toplam (% FID)</b>		<b>80,69</b>	<b>66,25</b>

Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz sıvılarının etil asetat fazında toplanan kısımlarına ayrı ayrı uygulanan GC işleminden elde edilen ve Şekil 52-53'de görülen spektrumların yorumları Tablo 52'de verilmiştir. Tablo 52 verileri incelendiğinde, katalizörsüz ortamda elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun yapısının ağırlıkça %80,69' u, katalizör ilavesiyle elde edilen etil asetat alt fraksiyonunun ağırlıkça %66,25'i görülebilmektedir.

Tüm bileşikler içerisinde diğerlerine nazaran oranı daha yüksek olan bileşiğin katalizörsüz ortamdan elde edilen, %8,32'lik oranla 4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon olduğu görülmektedir. Aynı bileşiğin katalizörlü durumdaki oranının ağırlıkça %4,69 olduğu



görülmektedir. Genel olarak etil asetat alt fraksiyonunun yapısında karbonil gurubu içeren keton ve aldehit yapılarının ayrıca aromatik ve fenolik yapıların da olduğu görülmektedir.

Tablo 52’de yer alan bu bileşiklere bakılacak olursa, bunlardan miktarları itibari ile öne çıkanlar: 4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 2,6-Dimetoksi-fenol, 1,2 Siklopentandion, 3-Metil-1,2-siklopentandion, Katekol, 1,2,3-Trimetoksibenzen, 1-(Asetiloksi)-2-bütanon ve 4-Metil-fenol bileşikleridir.

### 3.5.2.4. Metanol Alt Fraksiyonlarının Analizi

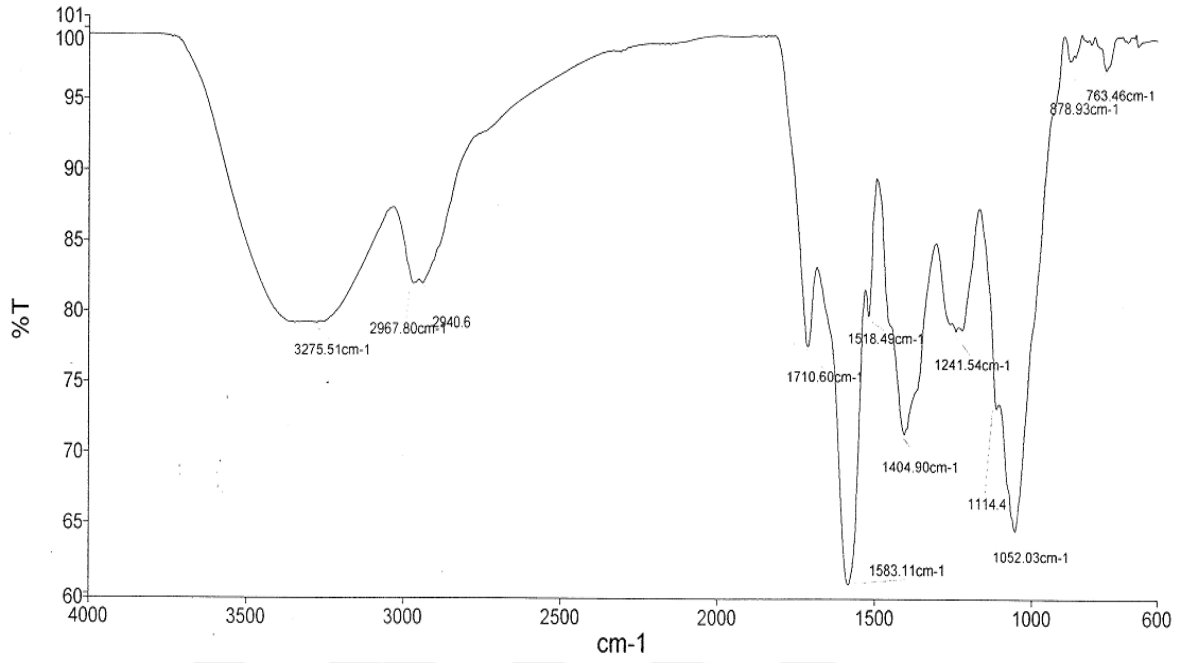
Metanol alt fraksiyonlarının yapı aydınlatması için katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen fraksiyonlara elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC olmak yapı aydınlatma teknikleri uygulanmıştır.

Tablo 53. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen metanol alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları

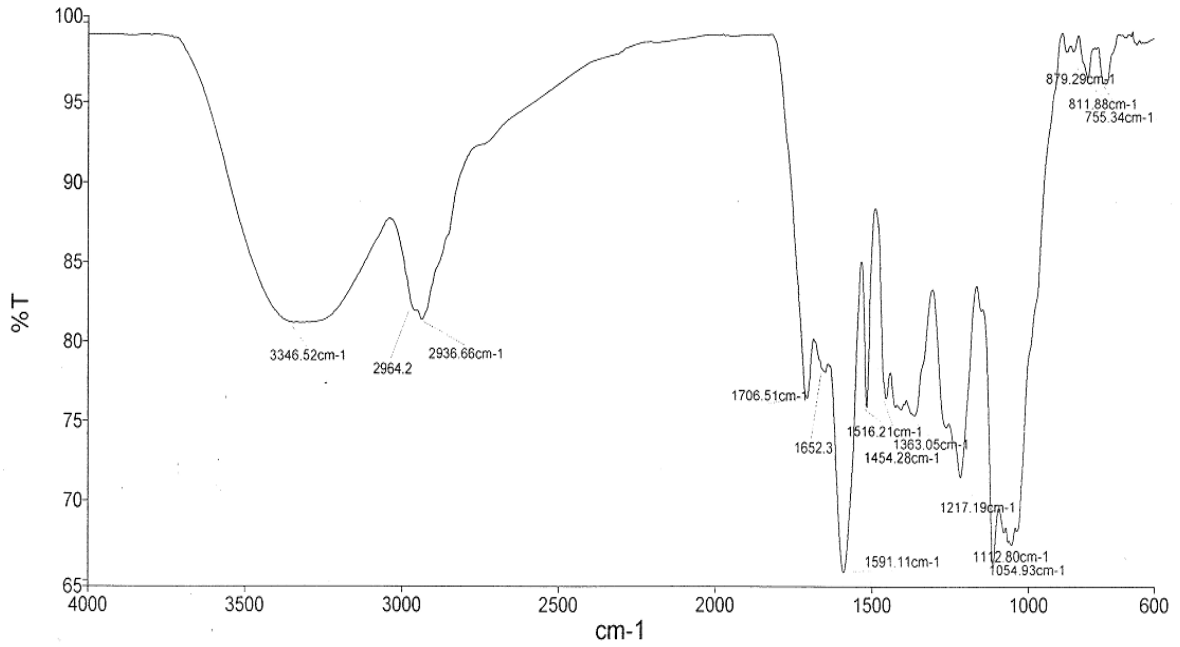
Bileşen	Metanol Alt Fraksiyonu	
	Katalizörsüz	Katalizörlü
Karbon (%)	49,11	50,98
Hidrojen (%)	6,20	6,11
Oksijen (%)	44,00	42,79
Azot (%)	0,59	0,72
H/C Molar Oranı	1,51	1,44
O/C Molar Oranı	0,67	0,63
Üst Isıl Değeri (kJ/g)	19,89	20,56

Tablo 53’te katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında katalizör ilavesinin karbon miktarında %1,87 artışa, oksijen miktarında %1,21 düşüğe ve hidrojen miktarında hemen hemen bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Katalizörsüz ve katalizörlü metanol fazındaki pirolitik ürünlerin enerji değerine bakılacak olursa, katalizör kullanılması durumunda enerji değerinde yaklaşık %5,4’lük bir artış görülmüştür.

Şekil 54 ve 55’te sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü metanol fazında toplanan pirolitik sıvıların FT-IR spektrumları yer almaktadır.



Şekil 54. Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu

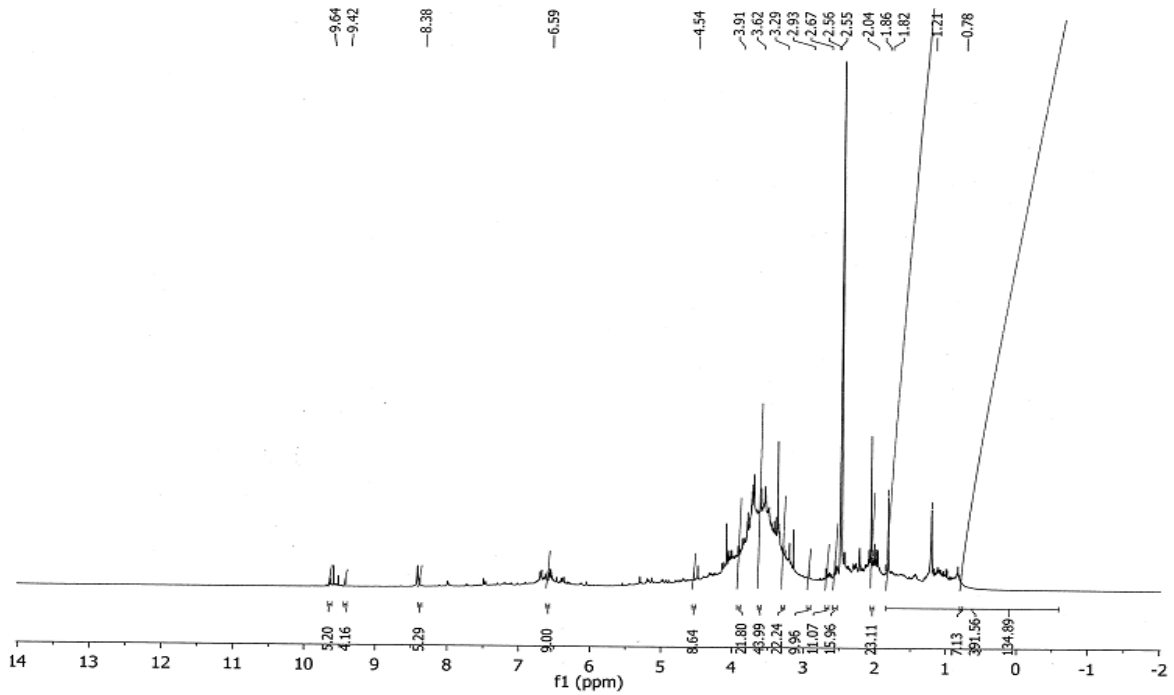


Şekil 55. Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu

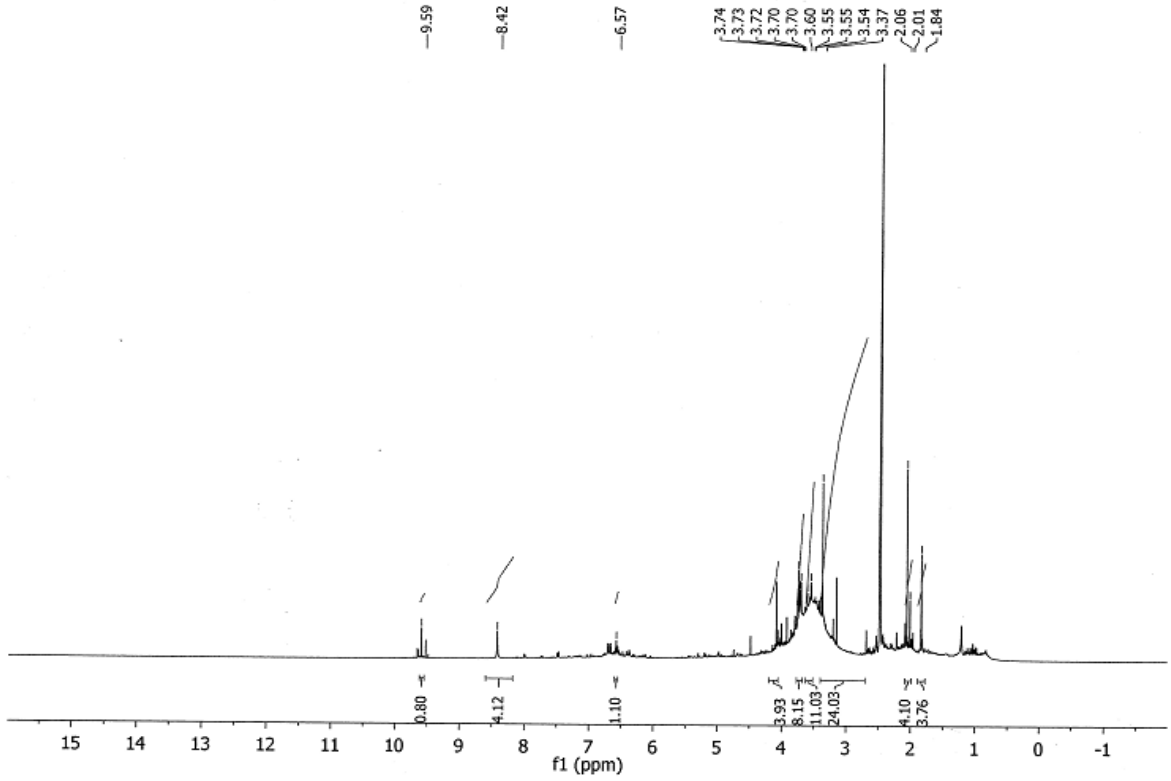
Şekil 54 ve 55'te sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlarda, 1710 ve

1706  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen piklerin aldehit, keton, karboksilli asit ve alifatik esterlere ait C=O gerilim titreşim bantlarını, 1114, 1217 ve 1241  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler eter yapılarının C-O-C gerilme bantlarını, 2940-2967  $\text{cm}^{-1}$  ve 2936-2964  $\text{cm}^{-1}$  civarlarında görülen pikler alifatik metil ( $\text{CH}_3$ ) guruplarının C-H titreşim gerilim bantlarını, 1518 ve 1516  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler aromatik halkadaki C=C-C gerilme bantlarını, 1583  $\text{cm}^{-1}$  ve 1591  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. Katalizörsüz ve katalizörlü olarak elde edilen metanol fraksiyonu IR spektrumlarında görülen alifatik yapılara ait bantlarla birlikte karboksilik asit, ester ve eter yapılarının GC sonucunda elde edilen yapılarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 56 ve 57'de sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü metanol fazında toplanan pirolitik sıvıların  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları yer almaktadır.



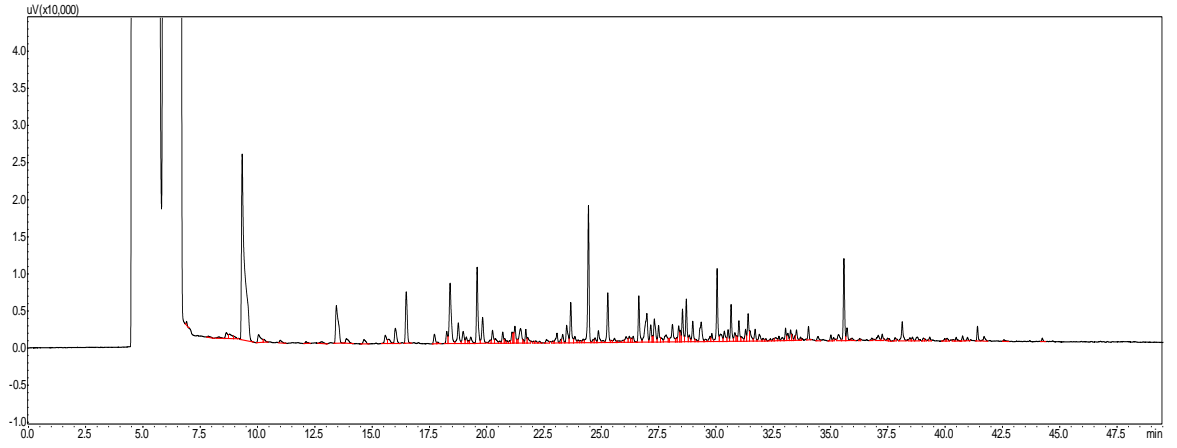
Şekil 56. Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



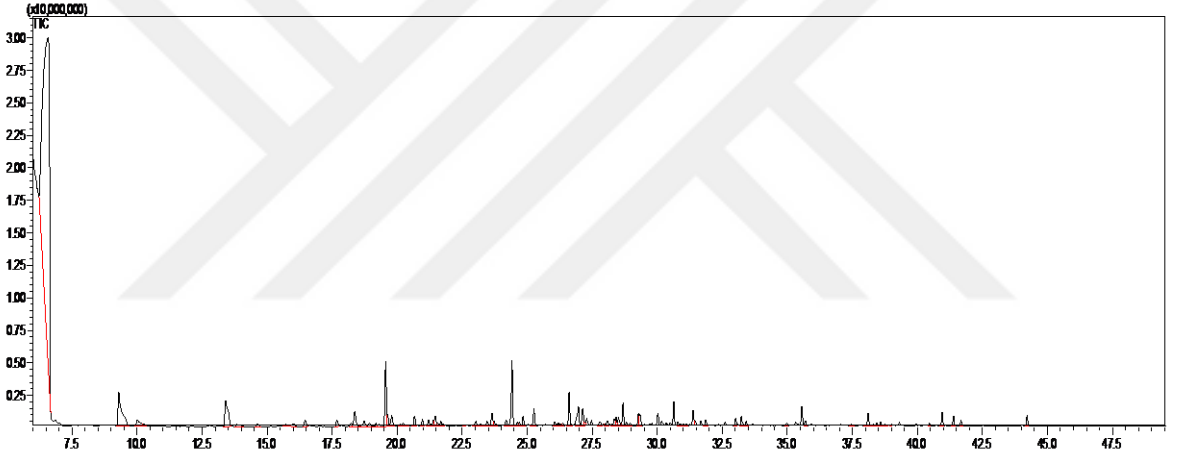
Şekil 57. Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Şekil 56 ve 57'ye bakıldığında, 1,20 ppm civarında çıkan piklerin metilen protonlarına, 2 ppm'de görülen piklerin karbonil guruplarına komşu protonlara, 3,7-4,1 ppm aralığında çıkan piklerin ester guruplarının protonlarına, 3,3-3,9 ppm arasında görülen piklerin eter yapılarının protonlarına, 2,6 ppm civarındaki piklerin keton guruplarının protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 58-59'da metanol alt fraksiyonunun sırasıyla katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen GC(FID) spektrumları görülmektedir.



Şekil 58. Katalizörsüz ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı



Şekil 59. Katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonunun GC(FID) kromotogramı

Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz sıvılarının metanol fazında toplanan kısımlarına ayrı ayrı uygulanan GC işleminden elde edilen ve Şekil 58-59'da görülen spektrumların yorumları Tablo 54'de verilmiştir.

Tablo 54. Katalizörsüz ve katalizörlü pirolizden elde edilen metanol alt fraksiyonlarının GC analizi sonuçları

Bileşimin adı	Deneysel RT	FID %	
		Katalizörsüz	Katalizörlü
4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	9,310	16,39	14,40
2,2,7,7-tetrametil- 3,6-dioksa-2,7-disilaoktan	13,420	2,95	5,42
Pentametil- disilan	15,550	0,53	2,11
2-Metil-4-trimethylsilyloxyoct-5-in	17,695	0,49	1,06
Butanoik asit, 2 - [(trimetilsilil) oksi] -trimetilsilil ester	18,235	0,55	0,66
Pentanoik asit, 4-okso-, trimetilsilil ester	18,380	3,52	2,51
Propanoik asit, 3 - [(trimetilsilil) oksi] -, trimetilsilil ester	18,735	1,13	0,66
Heksanoik asit, trimetilsilil ester	18,950	0,68	0,52
Malonik asit bis- (2-trimetilsilanil-etil ester	19,560	3,31	0,79
Valerik asit, 5-metoksi-trimetilsilil ester	19,800	1,33	1,30
Gliserol, tris(trimetilsilil) eter	20,230	0,65	0,42
o-(trimetilsilil)-pyrokatekol	20,675	0,49	1,56
2,5-Dihidroksi-1,4-dioksan, bis (tert-bütildimetilsilil) eter	21,085	0,44	-
m-Aminofenilasetilen	21,210	0,75	0,78
5-okso-, trimetilsilil ester	21,765	0,51	0,42
Gliserol, tris (trimetilsilil) eter	23,045	0,52	0,42
3-Trimetilsililoksi-2-metilpiran-4-on	23,465	0,93	0,64
2-Oksovalerik asit, tert bütildimetilsilil ester	23,650	1,78	1,49
1,2-Benzenediol bis (trimetilsilil) eter	24,420	5,41	6,63
Trimetil-2-naftalenil-silan	24,845	0,58	1,17
4-Metilkatekol	26,615	1,86	3,13
Glukopiranoz	28,355	0,67	0,63
Ribitol-1,2,3,4,5-PentaTMS	28,685	1,68	1,85
3,9-Dioksa-2,10-disilaundekan, 2,2,10,10-tetrametil-5-	28,970	0,86	0,91
3,9-Dioksa-2,10-disilaundekan, 2,2,10,10-tetrametil-5-	30,030	2,77	0,60
Tetrakis-O- (trimetilsilil) -1,2,5,6-Heksanetetrol	30,510	0,44	-
Akrilik, 2,3-bis [(trimetilsilil) oksi] -,	30,640	1,39	1,28
p-alil-O-metoksi-trimetilsililoksibenzen	31,690	0,51	
D - (-) - Ribofuranoz, tetrakis (trimetilsilil) eter	33,495	0,44	
Levoglucosan	35,565	2,98	1,22
3-Vanililpropanol	38,105	0,91	1,00
<b>Genel Toplam (FID %)</b>		<b>57,45</b>	<b>53,54</b>

Şekil 58 ve 59'un yorumlarının yer aldığı Tablo 54'teki GC analizi sonuçları irdelendiğinde, metanol alt fazında çözünen pirolitik sıvıların katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki yapılarının sırasıyla %57,45'i ve %53,4'ü aydınlatılmıştır. Katalizörsüz metanol alt fazında %16,39 ve katalizörlü Metanol fazında %14,40 oranında bulunan 4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon bileşiği her iki fazda da diğer bileşiklerle kıyaslandığında en fazla bulunan madde olarak görülmektedir. Karbonil gurubu içeren bu yapı  $C_6H_{12}O_2$

kaba formülüne sahip bir keton bileşimidir. Yine katalizörsüz ve katalizörlü yapının sırasıyla %5,41 ve 6,63 oranla ihtiva ettiği, eter yapılı 1,2-Benzenediol bis (trimetilsilil) eter bileşimi Tablo 54'te görülmektedir. Genel olarak metanol alt fazına geçen bileşikler, karbonil gurubu içeren keton yapılı bileşikler, karboksil gurubu içeren asitler, esterler ve eter yapılı bileşiklerdir.



#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Doğu Karadeniz Bölgesinde hammadde kaynağı olarak bolca temin edilebilecek, fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı biyokütle olarak seçilip, bu biyokütle numunelerinin 2:2:1 oranında karıştırılan örneklerine katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemi uygulanmıştır. Buradaki amaç temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütlenin, atık ve direkt yakacak olarak kullanılan kısmının enerji içeriği yüksek sıvı ürünlere dönüştürülmesidir.

Öncelikle biyokütle örneği olarak seçilen fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı örnekleri öğütme ve eleme işlemleriyle 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve 0,250 mm'den küçük (<0,250 mm) olmak üzere dört ayrı parçacık boyutuna ayrılmıştır. Parçacık boyutu, ısı transferi yani verimli yanma işlemi için önemli olduğundan deneyler için kullanılan biyokütle örnekleri farklı parçacık boyutlarında pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz işlemine uğratılan her bir biyokütle örneği sırasıyla 2:2:1 oranında karıştırılan fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı karışımından oluşturulmuştur. Isıl değer bakımından çay çalısı ve fındık kabuğu, fındık budağına göre nispeten daha avantajlıdır. Ayrıca hammadde olarak çay çalısı ve fındık kabuğunun temini, fındık budaklarına göre daha uygun ve kolay olduğundan, karışımda, fındık kabuğu %40, çay çalısı %40 ve fındık budağı %20 oranında karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur.

Biyokütle örneklerine ayrı ayrı kısa analiz işlemleri uygulanmış, çay çalısı için nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarı ağırlıkça yüzde olarak sırasıyla %8,2, %71,5, % 1,5, %18,8 olarak bulunmuştur. Fındık kabuğuna uygulanan kısa analiz işlemlerinden elde edilen sonuçlarda tamamı ağırlıkça yüzde olmak üzere; nem %11,3, uçucu madde %64,1, kül %1,3 ve sabit karbon %23,3 olarak tespit edilmiştir. Son olarak fındık budağındaki nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon miktarları ağırlıkça yüzde olarak sırasıyla %7,6, % 72,1, %1,9 ve %18,4 olarak belirlenmiştir. Kısa analiz sonuçlarında en fazla nem fındık kabuğunda olmasına rağmen sabit karbon miktarı en fazla olan da yine fındık kabuğudur. Fındık budağındaki kül miktarı diğer biyokütle örneklerine göre yüksek; sabit karbon miktarı da yine nispeten diğer örneklere göre düşük olduğundan, fındık budağı, çay çalısı ve fındık kabuğuna göre daha düşük ısıl değere sahiptir. Yapılan elementel analiz sonuçlarında da bu durum açıkça sayısal olarak ifade edilmiştir.



Daha sonra yine her bir biyokütle örneğine bileşen analizleri yapılmıştır. Bu bileşenlerden organik ekstraktif, holoselüloz, selüloz, hemiselüloz ve ligninin tayini yapılmıştır. Çay çalısı hammaddesinden elde edilen biyokütle örneğindeki holoselüloz miktarı ağırlıkça %70,90, selüloz %41,96, hemiselüloz %29,04, lignin %31,88 ve organik ekstrakt %2,23 olarak tespit edilmiştir. Benzer bileşen analizleri fındık kabuğu için yine hepsi ağırlıkça yüzde bileşen olmak üzere holoselüloz %74,42, selüloz %30,06, hemiselüloz %44,36, lignin %42,82 ve organik ekstraktif %3,37 olarak bulunmuştur. Son olarak fındık budağındaki bileşen analizi sonuçlarına ağırlıkça yüzde bileşim olarak bakıldığında, bu değerler: %72,22 Holoselüloz, %37,29 selüloz, %34,93 hemiselüloz, %25,97 lignin ve %6,24 organik ekstraktiftir. Çay çalısı ve fındık kabuğunun lignin oranları, fındık budağına göre oldukça yüksektir. Deneylerde fındık kabuğu ve çay çalısı örneklerinin pirolize tabi tutulan biyokütle karışımındaki miktarları, fındık budağına göre daha fazla olduğundan sıvı ürünlerin yapısındaki fenolik ve aromatik bileşenlerin oldukça yüksek olduğu GC (gaz kromatografisi) sonuçlarında da açıkça görülmüştür.

Bir sonraki aşamada biyokütle olarak seçilen fındık kabuğu, çay çalısı ve fındık budağı örneklerinden her birine ve bunlardan seçilen ve 2:2:1 oranında karıştırılan örnek numuneye elementel analiz işlemi uygulanmıştır. Tablo 12’de verilen sonuçlara göre karbon oranı %47,07 ile en yüksek olan biyokütle örneği çay çalısı iken karbon oranı en düşük olan örnek %43,10 ile fındık budağıdır. Karışımın karbon miktarı ise %45,63 olarak görülmektedir. Elementel analiz sonuçlarından elde edilen H/C molar oranlarına bakılacak olursa, çay çalısı için bu değer 1,52, fındık kabuğu için 1,45, fındık budağı için 1,55 ve karışım için 1,47 olarak tespit edilmiştir. H/C oranının 1-2 arasında olması ilgili biyokütleden elde edilecek sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılabilmesini göstermektedir. Dolayısıyla piroliz işlemine tabi tutulan karışımın H/C oranı 1,47 olduğu için sıvı yakıt olarak kullanılabilmesi düşünülmektedir. O/C oranı da sıvı bir yakıt için oldukça önemlidir ve bu değer yüksek olması yakıtın ısıl değer kalitesi açısından olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Bridgwater, 2006). Seçilen biyokütle örneklerinden çay çalısının O/C molar oranı 0,74, fındık kabuğunun 0,78, fındık budağının 0,88 ve pirolizi yapılan karışımın O/C molar oranı ise 0,79 olarak tespit edilmiştir. Bulunan bu molar oranlar da yine ilgili biyokütle karışımının pirolizinden elde edilen sıvıların yakıt olarak kullanılabilmesi anlamına gelmektedir.

Biyokütle örneklerinin elementel analizi sonuçlarından elde edilen üst ısıl değerlere bakıldığında; bu değerler, çay çalısı için 18,62 kJ/g, fındık kabuğu için 17,72 kJ/g, fındık

budağı için 16,32 kJ/g ve karışım için 17,54 kJ/g olarak hesaplanmıştır ve bu değerler sıvı yakıt eldesi için kullanılabilecek tipik biyokütle örneklerinin olması gereken ısı değerleri arasındadır (Letho vd., 2014). Pirolizi yapılan ilgili biyokütle karışımından elde edilen sıvı ürünün toluen alt fazındaki üst ısı değeri katalitik uygulamayla birlikte 30,85 kJ/g' a kadar yükselmiştir. Çay çalısı, fındık kabuğu ve fındık budağının 2:2:1 oranında karıştırılıp pirolizi yapılan biyokütle karışımından elde edilen sıvıların, hammaddelerine göre üst ısı değerlerindeki artış, bu sıvıların enerji değerlerinin petrol türevi yakıtlara yaklaşması ve çevre açısından olumsuz etkileri oldukça düşük olan yenilenebilir enerji kaynakları üretilmesine olanak tanımaktadır.

Gerçekleştirilen piroliz deneyleri önce katalizör kullanılmadan daha sonra aynı piroliz işlemleri biyokütle karışımı örneklerine ağırlıkça %2  $V_2O_5$  katalizörü ilavesiyle yapılmıştır. Katalizörün ağırlıkça %2 olarak belirlenmesi işleminden önce sıvı ürün verimini optimize edebilmek için bir takım ön denemeler yapılmıştır.

Katalizörsüz piroliz deneyleri; her bir parçacık boyutu için (2-1mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm, <0,250 mm), çay çalısı, fındık kabuğu ve fındık budağının, sırasıyla 2:2:1 oranında tartılan 1'er gramlık karışımlarının, 200 cm<sup>3</sup>/dk. sabit sürükleyici azot gazı debisinde, 350, 450, 550, 650°C sıcaklıklarda, 150, 300, 450, 600°C/dk. ısıtma hızlarında pirolize tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm hızlı piroliz deneylerindeki azot gazı debisi olan 200 cm<sup>3</sup>/dk., ön deneme çalışmalarıyla belirlenmiş ve sıvı ürün veriminin en fazla elde edildiği azot gazı debisi olduğundan tercih edilmiştir.

Katalizörsüz piroliz deneylerinin ilk aşamasında sıcaklığın ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Piroliz işlemlerinde sıcaklık piroliz ürün verimlerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir (Bridgwater, 2011). Sıcaklığın piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyler 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarda, 1-0,500 mm parçacık boyutunda ve 200 cm<sup>3</sup>/dk. sabit sürükleyici gaz debisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 8-11'de çizilen grafiklerle sıcaklık etkisi incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre, en yüksek sıvı ürün verimine 450°C/dk. ısıtma hızında ve 450°C sıcaklıkta ağırlıkça %57,32 verimle ulaşılmıştır. Piroliz deneylerinde seçilen en düşük sıcaklık olan 350°C'de, sıvı ürün verimlerinin tamamının en düşük seviyede olduğu görülmektedir. Düşük orta sıcaklık değerlerinin (400-450°C) altında piroliz sıvı ürün verimlerinde azalma görülmesi yapılan çalışmaların da desteklediği sonuçlar arasındadır (Şensöz vd., 2006; Bridgwater, 2011) En düşük sıvı ürün verimi

350°C sıcaklıkta, %42,25 değeri ile elde edilmiştir. Gaz ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklık 550°C ve bu değer ağırlıkça %32,07 olarak belirlenmiştir.

Deneylelerdeki piroliz dönüşüm verimi değerleri sıcaklık arttıkça sürekli bir artış göstermiş, bu artışa 450°C'ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın, bu sıcaklıktan sonra da gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu düşünülmektedir. Sıcaklığın piroliz ürün verimlerine etkisinin incelendiği ve yapılan bu çalışmayla benzer sonuçlar içeren çalışmalar literatürde görülmektedir (Pütün, 2010; Roy ve Dias 2017; Kar ve Keleş 2015).

Katalizörsüz piroliz deneylerinin ikinci aşamasında piroliz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Biyokütlenin pirolizinde sıcaklıktan sonra ürün dağılımı ve miktarını belirleyen önemli değişkenlerden biri ısıtma hızıdır. Piroliz işleminde ısıtma hızı incelenirken genellikle sıcaklık ve alıkonma zamanları da dikkate alınarak değerlendirme yapılır. Daha yüksek ısıtma hızı, uçucuların hızlı bir şekilde oluşmasını sağlarken, daha düşük ısıtma hızı, uçucuların uzun süre alıkonması ve neticede biyo-kömür oluşturan polimerizasyon reaksiyonlarının oluşmasını sağlar. Katalizörsüz piroliz deneylerinde, ısıtma hızının ürün verimlerine etkisini incelemek için en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 1-0,500 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımlarının farklı sıcaklıklardaki ürün verimleri üzerine ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. Yapılan deneylerde genel olarak ısıtma hızının artışıyla piroliz dönüşüm verimleri artmıştır. Piroliz sıcaklıkları olarak seçilen 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklardan 450°C'deki piroliz işleminde ısıtma hızı 150°C/dk.'dan 300°C/dk.'ya çıktığı zaman piroliz dönüşümü artış gösterirken, 300°C/dk.'dan 600°C/dk. ısıtma hızına çıkıldığında piroliz dönüşümünde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. En yüksek piroliz dönüşümü 550°C sıcaklıkta, ısıtma hızının 600°C/dk. olduğu durumda elde edilmiştir ve bu değer %82,41 olarak bulunmuştur. Isıtma hızının artışıyla piroliz dönüşümünün artışında, düşük sıcaklıkta (350°C) katı ürün veriminin artışı, orta sıcaklıkta (450°C) sıvı ürün veriminin artışı, yüksek sıcaklıklarda (650°C) gaz ürün veriminin artışı etkilidir ve bu durum literatürdeki verilerle uyumludur (Bridgwater, 1990). 450°C sıcaklıkta ısıtma hızının 150°C/dk.'dan 300°C/dk.'ya artırılmasıyla sıvı ürün veriminde önemli bir değişim gözlenmemiş, ısıtma hızının 300°C/dk.'dan 450°C/dk.'ya artırılmasıyla sıvı ürün veriminde maksimum seviyeye ulaşılmıştır. En düşük sıvı ürün verimi ağırlıkça %42,25 değeri ile 350°C'de, 150°C/dk. ısıtma hızında elde edilmiştir. Tüm piroliz sıcaklıklarında ısıtma hızının 450°C/dk. olduğu durumda, sıvı ürün verimlerinin en yüksek değerine ulaştığı belirlenmiştir.

Sıvı ürün değişiminin tersine 350°C’de ısıtma hızının 150°C/dk.’dan 600°C/dk.’ya yükselmesiyle katı ürün verimi sürekli olarak azalmış, en yüksek katı ürün verimi ise 350°C’de, 150°C/dk. ısıtma hızında %32,96 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar, düşük ısıtma hızlarında, düşük sıcaklıklarda katı ürün verimlerinin yüksek olduğunu göstermektedir ve bu sonuçlar literatürdeki verilerle benzerlik göstermektedir (Bridgwater vd., 2002). Isıtma hızının gaz ürünler üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde; gaz ürün verimlerinin artışı için genel olarak yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarının etkili olduğu görülmüştür.

Katalizörsüz piroliz deneylerinin üçüncü aşamasında piroliz ürün verimlerine parçacık boyutunun etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 350, 450, 550 ve 650°C sıcaklıklarının her biri için 450°C/dk. ısıtma hızında, ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan 450°C/dk. ısıtma hızı esas alınmıştır. Deneylerdeki parçacık boyutları 2-1 mm, 1-0,500 mm, 0,500-0,250 mm ve <0,250 mm’dir. Tüm piroliz deneylerinde olduğu gibi sürükleyici azot gazı debisi bu aşamada da 200 cm<sup>3</sup>/dk. olarak seçilmiştir. Yapılan deneylerde özellikle en düşük piroliz dönüşüm verimleri parçacık boyutunun 0,250 mm’den düşük olduğu durumlarda elde edilmiştir. En düşük piroliz dönüşümünün gerçekleştiği 350°C sıcaklıkta ve parçacık boyutunun <0,250 mm olduğu durumda piroliz dönüşümü ağırlıkça %67,96 olarak bulunmuştur. Bu şartlarda parçacık boyutu 2-1 mm’den, <0,250 mm parçacık boyutuna düştüğünde piroliz dönüşüm verimi ağırlıkça %71,42’den, % 67,96 değerine düşmüştür. En yüksek piroliz dönüşüm verimi 2-1 mm parçacık boyutlu biyokütle karışımının pirolizinden elde edilmiştir ve bu dönüşümün elde edildiği sıcaklık 650°C olarak tespit edilmiştir. Bu yüksek dönüşüm veriminin gaz ürünlerin artışı ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu durumda biyokütle karışımının parçacık boyutunun 1-0,500 mm olduğu tespit edilmiştir. Katı ve gaz ürün verimlerinin parçacık boyutu değişimiyle çok net bir artış veya azalış göstermediği görülmüştür. Piroliz işlemlerinde parçacık boyutu ısı transferi açısından genellikle 3 mm’nin altında seçilir. Reaktör ısısının hammadde parçacıklarına daha homojen dağılımı için parçacık boyutunun seçimi önemlidir.

Literatürde yapılan ve bu çalışmayla benzer sonuçlar gösteren çalışmalarda seçilen parçacık boyutları ve bu parçacık boyutlarının piroliz işlemine etkisinin incelendiği çalışmalarda; 2 mm’den daha büyük biyokütle parçacıklarının, uçucu maddenin alıkonma süresini arttırdığı dolayısıyla katranın ikincil parçalanma reaksiyonlarına katkıda bulunduğu ifade edilmiştir. (Choi vd., 2012; Uzun vd., 2006; Probstein ve Hicks 1983).

Katalizörsüz piroliz deneylerinden sonra piroliz ürün verimlerine katalizör etkisini incelemek amacıyla katalizörsüz şartlardaki tüm deneyler, aynı şartlarda ağırlıkça %2 Vanadyum Pentoksit ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça katalizör ilavesinin yüzde oranının belirlenmesinden önce ön deneyler yapılmış ve katalizör ilavesinin optimum yüzdesi belirlenmiştir. Bu ön deneylerde katalizör ilavesinin özellikle istenilen sıvı ürünlerin miktarına etkisi esas alınmıştır. Nihayetinde ağırlıkça %2 katalizör ilavesi uygun bulunmuştur.

Literatürde alkali, toprak alkali metaller ve geçiş metallerinin oksitlerinin katalizör olarak kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Özellikle alümina destekli Kobalt (Co), Nikel (Ni), Molibden (Mo) katalizörlerin piroliz sıvı ürünlerindeki H/C oranını arttırarak petrol türevi yakıtlara yaklaştırdığı bilinmektedir (Dickerson ve Soria, 2013). Çinko (Zn), Demir (Fe), Titan (Ti), Bakır (Cu) oksit katalizörleri de literatürde piroliz sıvı ürün verimleri ve kalitesini arttırmak için çokça kullanılmıştır (Kuznetsov vd., 2017). Vanadyum Pentoksit ( $V_2O_5$ ) metal oksit katalizörü ve piroliz davranışları ile ilgili literatürde çok sınırlı bilgiler olduğundan bu katalizörün kullanılmasına karar verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda biyokütle karışımlarına ağırlıkça %2 Vanadyum Pentoksit katalizörü ilavesi ile aynı şartlarda katalitik olmayan piroliz verilerine göre sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 1-0,500 mm parçacık boyutunda, 450°C/dk. ısıtma hızında, farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizörlü ürün verimleri karşılaştırılmıştır.

Katalizörsüz ortama göre katalizörlü piroliz işlemlerindeki piroliz dönüşüm değerlerinin genel olarak daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 350, 450 ve 600°C'deki piroliz dönüşüm değerlerinin karşılaştırılmasında; tüm sıcaklıklarda katalitik pirolizdeki dönüşüm değerleri katalitik olmayan pirolize göre daha yüksektir ve en yüksek piroliz dönüşüm verimi 650°C'de, %82,76 olarak belirlenmiştir. Yine 650°C'deki katalizörsüz ortamdaki piroliz dönüşüm verimi %80,77'lik değere sahiptir ve bu değer katalitik pirolize göre daha düşüktür. En düşük piroliz dönüşüm değeri katalizörsüz ortamda 350°C'de %70,05 olarak belirlenmiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamdaki piroliz deneyleri sıvı ürün verimi açısından karşılaştırıldığında tüm sıcaklıklarda katalitik pirolizdeki sıvı ürün verimlerinin katalitik olmayan pirolizdeki sıvı ürün verimlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi 450°C'de katalizörlü ortamda yapılan pirolizden elde edilmiştir ve bu değer ağırlıkça %60,58 olarak tespit edilmiştir. Aynı koşullarda katalizörsüz pirolizden

elde edilen değer %57,32 ile daha dūşüktür. Benzer karşılaştırma işlemi katı ürün verimi açısından da ele alınmıştır. Katalizör ilavesinin genel olarak katı ürün verimini dūřürdüęü belirlenmiştir. Yine benzer şekilde gaz ürün veriminin katalizör ilavesiyle olumsuz yönde etkilendiği de tespit edilen sonuçlar arasındadır.

Çalışmanın bir diğer bölümünde katalizörsüz ve katalizörlü deneylerden optimum koşullarda elde edilen pirolitik sıvılara ayrı ayrı karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği koşullar optimum koşullar olarak alınmıştır. Bu şartlardaki sıcaklık 450°C, ısıtma hızı 450°C/dk., parçacık boyutu 1-0,500 mm ve sürükleyici azot gazı akış hızı sabit olup 200 cm<sup>3</sup>/dk.'dır. Katalizörsüz ve katalizörlü ortamdaki elde edilen sıvılar önce diklorometenle muamele edildi ve suda çözünen kısımları ayrıldı. Diklorometende çözünen kısım n-pentan ve kloroform karışımında 24 saat bekletildikten sonra bu karışımda çözünen ve çözünmeyen kısımlar alınarak bunların ağırlıkça yüzde miktarları belirlenmiştir. n-pentan-kloroform çözücüsünde katalizörsüz ortamda elde edilen pirolitik sıvının ağırlıkça %61'i çözünürken katalizörlü ortamda çözünen kısım %66 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca n-pentan-kloroformda çözünmeyen kısımlar katalizörsüz ortamda ağırlıkça %39, katalizör kullanıldığı durumda ise %34 olarak ifade edilebilir. Hem katalizörsüz hem de katalizörlü ortamda elde edilen pirolitik sıvıların n-pentan-kloroform çözücüsünde çözünmeyen kısımlarına elementel analiz uygulanmıştır. Katalizörlü ortamda elde edilen pirolitik sıvının ısı değeri ve karbon miktarı açısından çok az bir farkla da olsa katalizörsüz ortamda elde edilen sıvıdan daha yüksek değerlere sahip olduğu saptanmıştır.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen pirolitik sıvıların n-pentan-kloroform çözücüsünde çözünen kısımlarına kolon kromatografisi uygulanarak bu kısımlar, n-hegzan-pentan, toluen, etil asetat ve metanol olmak üzere dört ayrı fraksiyonda toplanmıştır. Uygulanan kolon kromatografisi işleminde, kolona yüklenen n-pentan-kloroform çözücüsünde çözünen piroliz sıvısının, belirlenen dört alt fraksiyondan en fazla etil asetat fraksiyonunda çözündüğü belirlenmiştir.

Katalitik piroliz işleminde elde edilen sıvı ürünün etil asetat fraksiyonunda ağırlıkça %56,01 oranında çözündüğü ve bu değerin katalizörsüz piroliz işleminde elde edilen sıvının çözünme oranına göre %10,81 daha fazla olduğu görülmüştür. Toluen alt fraksiyonuna geçen sıvı ürün miktarı katalizörlü ortamda elde edilen sıvıda en düşük olup ağırlıkça %5,34 olarak belirlenmiştir.

Çalışmanın daha sonraki kısmında, kolon kromatografisinden sonra elde edilen sıvı ürünlerin yapısının aydınlatılmasındaki işlemler, sırasıyla n-hegzan-pentan, toluen, etil asetat ve metanol fraksiyonu olmak üzere dört ayrı başlık altında incelenmiştir.

Öncelikle katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan fraksiyonlarının elementel analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre katalizörsüz piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunda karbon yüzdesi ağırlıkça %62,06 olarak belirlenirken katalizörün kullanılmasıyla bu miktar az da olsa artarak % 63,92 olarak kaydedilmiştir. Yine n-hegzan-pentan alt fraksiyonundaki elementel analiz sonuçlarında; oksijen miktarı katalizör kullanımıyla %1,74 oranında azalmış, hidrojen miktarı ise katalizör kullanımıyla çok az bir düşüş göstermiştir. Katalizör ilavesiyle karbon miktarının artışı ve oksijen miktarının azalmasından kaynaklı enerji artışı yaklaşık %2 seviyesinde kaydedilmiş ve bu durum enerji değerini 26,82 kJ/g'dan 27,35 kJ/g'a yükseltmiştir. n-hegzan-pentan alt fraksiyonundaki elementel analiz sonuçlarına bakıldığında, ham biyokütle karışımına göre üst ısıl değer, katalizörsüz n-hegzan-pentan fraksiyonunda yaklaşık %52 ve katalizörlü n-hegzan-pentan fraksiyonunda yaklaşık %56 yükseldiği tespit edilmiştir. Üst ısıl değer artışında karbon miktarındaki artış ve oksijen miktarındaki azalışın önemli olduğu literatürde bahsedilen sonuçlar arasındadır. Deneylemlerden elde edilen bu ısıl değer artışının nedeni de karbon ve oksijen miktarlarındaki bu değişimlerle açıklanabilir (Lehto vd., 2014).

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen pirolitik sıvıların kolonlanmasından elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonundaki sıvı ürünlere FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve GC olmak üzere üç ayrı yapı aydınlatma tekniği uygulanmıştır. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonlarının IR spektrumları incelendiğinde; 2840-2970 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen piklerin alifatik metil (CH<sub>3</sub>) gruplarının C-H titreşim gerilim bantlarını, 1707 ve 1708 cm<sup>-1</sup> civarında görülen piklerin aldehit, keton ve çoğunlukla karboksilli asitlere ait C=O gerilim titreşim bantlarını, 1462 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pikler alifatik CH<sub>2</sub> gruplarının titreşim bantlarını, 1209-1210 cm<sup>-1</sup> civarında olan pikler karboksilli guruplar, esterler ve ketonlara ait C-O titreşim bantlarını, 1362 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler alifatik metil (CH<sub>3</sub>) gruplarının simetrik C-H gerilim bantlarını, 1602 cm<sup>-1</sup> civarlarındaki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bantlarını, 1100-1300 cm<sup>-1</sup> aralığındaki pikler esterlere ait C-C eğilme titreşim bantlarını, 1514 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler aromatik halkadaki C=C-C gerilme bantlarını ve 1430 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik karboksilli asitlerin OH eğilme bantlarını ifade ettiği tespit edilmiştir.

Bu IR spektrumlarına göre n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun çoğunlukla, karboksili asitler, esterler, aldehitler ketonlar ve hidrokarbonlardan oluştuğu belirlenmiştir. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen pirolitik sıvıların n-hegzan-pentan fazında çözünen kısımlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde 0,90 ppm civarında görülen piklerin alifatik metil ve metilen protonlarına, 2 ppm'de görülen piklerin karbonil guruplarına komşu protonlara, 2-3 ppm aralığındaki piklerin aromatik halkaya bağlı metil ve metilen protonlarına, 5-6 ppm'de çıkan piklerin fenolik OH veya olefinik gurupların protonlarına, 3,7-4,1 ppm aralığında çıkan piklerin ester guruplarının protonlarına, 7 ppm civarındaki piklerin aromatik yapıların protonlarına, 9,5-10 ppm'deki piklerin aldehit gurubunun protonlarına ve 10 ppm üstünde çıkan pikin karboksili asitlerin OH gurubunun protonlarına ait olduğu saptanmıştır. Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen n-hegzan-pentan alt fraksiyonunun GC analiz sonuçları FT-IR ve H-NMR sonuçlarıyla bağlantılı olarak değerlendirildiğinde, bu alt fraksiyonun ağırlıklı olarak aldehit, keton, fenolik ve aromatik yapıları içerdiği tespit edilmiştir.

Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen pirolitik sıvıların, bir diğer alt fraksiyon olarak belirlenmiş olan toluen fraksiyonunda çözünen kısımlarına elementel analiz uygulanmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen bu elementel analiz sonuçlarına bakılacak olursa, katalizörlü ortamdan elde edilen alt fraksiyondaki karbon miktarı ağırlıkça %70,71'dir ve bu değer katalizörsüz ortamda elde edilen karbon miktarına göre ağırlıkça %3,22 daha yüksektir. Ayrıca katalizörlü pirolizden elde edilen sıvı ürünlerdeki oksijen miktarı, katalizörsüz ortama göre göre ağırlıkça %3,42 daha düşüktür. Bu sonuçlarla uyumlu olarak katalizör ilavesi ile toluen alt fraksiyonundaki üst ısıl değer yaklaşık %6 civarında artarak 29,11 kJ/g'dan 30,85 kJ/g'a yükselmiştir. Bu sonuçlara göre, ham biyokütle karışımının ısıl değerine göre katalizörlü ortamda elde edilen toluen alt fazındaki sıvı ürünün enerji değerinin yaklaşık %76 artarak petrol türevleri olan benzin ve dizel yakıtın enerji değerinin %75'ine kadar ulaştığı görülmüştür. Toluene alt fazında elde edilen bu sıvı ürünlerin H/C ve O/C oranları da yine katalizörlü ve katalizörsüz ortamda elde edilen toluen fraksiyonundaki pirolitik ürünün sıvı yakıt olarak kullanılabilmesi anlamına gelmektedir. Toluene alt fraksiyonunun FT-IR ve H-NMR sonuçları incelendiğinde GC analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak bu fraksiyondaki sıvı ürünün yapısının daha çok fenolik ve aromatik bileşiklerden oluştuğu görülmüştür.

Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işlemlerinden elde edilen pirolitik sıvıların etil asetat fraksiyonunda toplanan kısımlarının elementel analiz sonuçları incelendiğinde,



katalizör ilavesi ile karbon yüzdesinin ağırlıkça %61,71'den %63,88'e yükseldiği, hidrojen yüzdesinin hemen hemen aynı kaldığı, oksijen yüzde miktarının ağırlıkça %31,73'ten %29,65'e düştüğü ve üst ısıl değerin yaklaşık %4 artarak 26,90 kJ/g değerine ulaştığı görülmektedir. Katalizör ilavesi ile artan karbon miktarı ve azalan oksijen miktarı, yakıt olarak kullanılacak sıvı yakıtta üst ısıl değerin artması açısından olumlu etkiler meydana getirmektedir ve bu sonuçlar literatürde çokça bahsedilen araştırma bulguları arasındadır (Asadullah vd., 2013; Jeong vd., 2014). Yine etil asetat fraksiyonuna geçen katalitik olmayan ve katalitik pirolizden elde edilen sıvıların IR spektrumları incelenmiş; 2849-2961  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen piklerin alifatik metil ( $\text{CH}_3$ ) gruplarının C-H titreşim gerilim bantlarını, 1209-1212  $\text{cm}^{-1}$  civarında olan pikler karboksilli gruplar, esterler ve ketonlara ait C-O titreşim bantlarını, 1462  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler alifatik  $\text{CH}_2$  gruplarının titreşim bantlarını, 1361 ve 1364  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler alifatik metil ( $\text{CH}_3$ ) gruplarının simetrik C-H gerilim bantlarını, 1602  $\text{cm}^{-1}$  civarlarındaki pikler zayıf C=C gerilim titreşim bantlarını, 1200-1270  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülen pikler ester ve fenol yapılarına ait C-O gerilme titreşim bantlarını, 1707.62 ve 1707.67  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pikler aldehit, keton ve karboksilli asitlere ait C=O gerilim titreşim bantlarını, 1513 ve 1514  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler aromatik halkadaki C=C-C gerilme bantlarını, 1429 ve 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler karboksilli asitlerin OH eğilme bantlarını gösterdiği, GC ve H-NMR spektrumlarından elde edilen bilgilerle desteklenerek yorumlanmıştır. GC analiz sonuçlarında daha fazla görülen 4-Hidroksi-4-metil- 2-pentanon, 2,6-Dimetoksi- fenol, 1,2 Siklopentandion, 3-Metil-1,2-siklopentandion, Katekol, 1,2,3-Trimetoksibenzen, 1-(Asetiloksi)-2-bütanon ve 4-Metil- fenol bileşikleri, Etil Asetat alt fraksiyonunun yapısında karbonil gurubu içeren keton ve aldehit yapılarının yanı sıra aromatik ve fenolik bileşiklerin de olduğunu göstermiştir. Ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  sonuçlarında 5-6 ppm civarında görülen fenolik OH protonları, 7 ppm civarında görülen aromatik yapı protonları ve 9,5-10 ppm civarında görülen karbonil gurubundaki protonlar da elde edilen sıvı ürünün yapısındaki bahsedilen bileşikleri doğrular nitelikteki sonuçlar arasındadır.

Katalizörsüz ve katalizörlü ortamda elde edilen metanol alt fraksiyonundaki elementel analiz bulguları incelendiğinde katalizör ilavesinin karbon miktarında ağırlıkça %1,87 artışa, oksijen miktarında %1,21 düşüğe ve hidrojen miktarında ise hemen hemen bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. Ayrıca katalizör ilavesinin, katalizörsüz elde edilen sıvı ürüne nazaran enerji içeriğini %5,4 artışla 19,89 kJ/g'dan 20,56 kJ/g'a yükselttiği belirlenmiştir. Katalizörsüz ve katalizörlü piroliz işleminden elde edilen

metanol alt fraksiyonlarının IR spektrumları incelendiğinde bu spektrumlarda alifatik yapılara ait bantlarla birlikte karboksilik asit, ester ve eter yapılarına ait bantlar görülmüştür. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında görülen karbonil guruplarına komşu protonların, ester guruplarına ait protonların, eter ve keton guruplarına ait protonların varlığı IR spektrum verileriyle de desteklenerek elde edilen sonuçlar arasındadır. Ayrıca, metanol alt fraksiyonunda karbonil gurubu içeren keton yapılı bileşikler, karboksil gurubu içeren asitler, esterler ve eter yapılı bileşiklerin varlığı GC analiz sonuçlarında da görülmüştür.

Tüm alt fraksiyonlarda katalizör ilavesi pirolitik sıvıların yapısına ısıl değer açısından olumlu katkılarda bulunmuştur. Ham biyokütle karışımlarının ısıl değerine kıyasla elde edilen sıvı ürünlerin özellikle toluen, etil asetat ve n-hegzan-pentan fraksiyonlarında enerji içeriği açısından ciddi artışlar tespit edilmiştir. Elde edilen pirolitik sıvıların gerek enerji içerikleri, gerekse H/C ve O/C molar oranları bu sıvıların sıvı yakıt olarak kullanılabilir nitelikte olduklarını göstermektedir.

## 5. ÖNERİLER

Enerji toplumların en önemli gereksinimlerinden biridir. Günümüzde kişi başına düşen enerji tüketim miktarı kalkınmışlığın bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Özellikle kalkınmış veya kalkınmakta olan ülkelerin ihtiyaç duyduğu bol ve ucuz maliyetli enerjiyi temin ederken bunu çevresel değerlere zarar vermeden yapabilmeleri çözülmesi gereken en önemli problemlerden biridir. Bilindiği üzere fosil kökenli enerji kullanımının sıklığı, hem çevreye verdiği ciddi zararlar hem de tükenebilir olması sebebiyle riskli olup alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ve kullanımını zorunlu kılmaktadır. Alternatif enerji kaynakları içinde önemli yer tutan biyokütle yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olması, sahip olduğu büyük potansiyel, farklı ekonomik ve sosyal faydaları nedeniyle günümüz ve geleceğin en önemli enerji kaynakları arasında gösterilmektedir.

Biyokütle, doğrudan ısınma amaçlı kullanılabilirdiği gibi taşınması ve depolanması daha kolay, yüksek enerji yoğunluklu sıvı yakıtlara dönüştürülebilmektedir. Bu amaçla biyokütleyle uygulanan termal dönüşüm yöntemlerinden biri pirolizdir. Bu çalışmada bu termal dönüşüm yöntemlerinden hızlı piroliz kullanılmıştır. Yapılan deneylerde esas olarak sıvı ürün verimini arttırmak ve bu sıvı ürünün yakıt olarak kullanılabilmesi için katalizör ilavesiyle iyileştirilmesi düşünülmüştür. Bu çalışmada bir metal oksit katalizör olan  $V_2O_5$  kullanılmıştır. Sıvı ürün verimi ve içeriğinin iyileştirmesi amacıyla seçilen katalizörler değiştirilerek yeni deneylerle, katalizör cinsinin sıvı ürünler üzerindeki etkileri ileriki çalışmalarda incelenmesi gereken araştırma konularından biri olarak düşünülmektedir. Piroliz sonucunda açığa çıkan ve yoğunlaştırılmayan gaz içeriğinin tespiti ve aydınlatılması işlemleri bu çalışmada yer almamıştır. Bu nedenle gaz içeriğinin belirlenmesi ve bu içeriğin sentez gaz elde edilmesindeki potansiyelinin belirlenmesi, araştırılması düşünülen konular arasındadır. Pirolizden elde edilen katı ürünün yapısının aydınlatılması ve reaktöre yeniden beslenmesi ile enerji tasarrufu sağlanması için reaktörün düzenlenmesi gerekmektedir. İleriki çalışmalarda hava sirkülasyonu ile hammaddeyi akışkan bir yapıya dönüştürüp pirolize uğratan, daha yüksek verimli akışkan yataklı reaktörlerin kullanılması düşünülmektedir. Elde edilen piroliz sıvısının yakıt olarak kullanılmasının yanında içerdiği maddeler itibariyle kimyasal hammadde temininde kullanılabileceği de bilinmektedir.

Bu çalışmada sıvı ürünlerin GC analiz sonuçlarından da oldukça fazla bileşeni olduğu görülmektedir. Bu bileşenlerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilme potansiyelinin incelenmesi de gerekmektedir.

Laboratuvar ölçekli bu araştırmada kullanılan hammaddeler ve bunlardan belirli şartlarda elde edilen sıvı ürünlerin miktarı ve yapısının belirlendiği bu çalışmanın, ileride bölgemizde kurulma potansiyeli olan bir biyokütle tesisinde, belirlenen hammaddelerin kullanımının sağlayacağı avantajların değerlendirilmesinde ilham kaynağı olacağı düşünülmektedir.

Doğu Karadeniz Bölgesi ülkemizin havası en temiz, en fazla yağış alan, hala doğallığını önemli ölçüde koruyan, coğrafi şartları ve imkânları bu olumlu özelliklere uygun olan bölgelerinden biridir. Buradaki enerji kaynaklarının ve kurulacak enerji tesislerinin de bölgenin yapısıyla uyumlu olması gerekmektedir. Doğu Karadeniz bölgesinde kurulacak bir biyokütle tesisinin hem bölgenin hem de ülkemizin gelecekteki yerli ve temiz enerji temini açısından oldukça faydalı olacağı düşünülmektedir. Bu bağlamda, mevcut çalışmanın bu amaca hizmet etme noktasında faydalı olabileceği düşünülmektedir.

## 9. KAYNAKLAR

- Acar, C. ve İ. Dinçer., 2014. Comparative Assessment of Hydrogen Production Methods From Renewable and Non-Renewable Sources, Canada.
- Acaroğlu, M., 2008. Türkiye’de Biyokütle-Biyometanol ve Biyomotorin Kaynakları ve Biyoyakıt Enerjisinin Geleceği, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu (UTES’2008), 17-19 Aralık, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 351-362.
- Adisak, P., James, O.T. ve Bridgwater, A.V., 2010. Evaluation of catalytic pyrolysis of cassava rhizome by principal component analysis, Fuel, 89, 244-253.
- Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Bilbao, J. ve Olazar, M., 2012. Biomass oxidative flash pyrolysis: auto thermal operation, yields and product properties, Energy Fuels, 26, 1353–62.
- Apak, S., Atay, E. ve Tuncer, G., 2017. Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 2446-2452.
- Asadullah, M., Rasid, A.S.N., Kadir, A. ve Azdarpour, A., 2013. Production and detailed characterization of bio-oil from fast pyrolysis of Palm Kernel Shell, Biomass and Bioenergy, 59, 316-324.
- Asadullah, M., Zhang, S. ve Li, C.Z., 2010. Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes, Fuel Processing Technology, 91, 877-881.
- Aydın, İ., 2013. Balıkesir’de Rüzgâr Enerjisi, Eastern Geographical Review, 18, 29, 29-50.
- Aysu, T. ve Küçük, M., 2014. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products, Energy, 64, 1002-1025.
- Aysu, T., A study on pyrolysis of Canada thistle (*Cirsium arvense*) with titania based catalysts for bio-fuel production, Bioresource Technology, 219 (2016) 175–184.
- Azargohar , R., Jacobson, K.L., Powell, E.E. ve Dalai, A.K., 2013. Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass, Journal Analytical Applied Pyrolysis, 104, 330–40.
- Basu, P., 2010. Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory, New York, NY: Elsevier Inc.
- BP, British Petroleum. 2017 Statistical Review of World Energy.

- Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass, Organic Geochemistry 30, 1479–1493.
- Bridgwater, A.V., 1990. Biomass pyrolysis technology, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, Grassi, G., Gosse, G. ve Santos, G.D., Elsevier Applied. Sci., London and New York, 2, 489-496.
- Bridgwater, A.V., 2011. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass and Bioenergy, 1-27.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass and Bioenergy, 38, 68-94.
- Bridgwater, A.V. ve Peacocke, G.V.C., 2000. Fast Pyrolysis Processes for Biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 4, 1-73.
- Bridgwater, T., 2006. Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768.
- Brown, R.C., 2011. Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power. USA: Wiley A John Wiley and Sons, Ltd, Publication,
- Büyükmihci, M.K., 2003. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Avrupa Birliği Ülkelerindeki Uygulamalar ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Tarafından Hazırlanmakta Olan Kanun Tasarısı Taslağı Çerçevesinde Planlanan Önlemler, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, TMMOB, Kayseri, Bildiriler Kitabı: 15-22.
- Cao, Q., Jin, L., Bao, W. ve Lv, Y., 2009. Investigations into the characteristics of oils produced from co-pyrolysis of biomass and tire, Fuel Process Technology, 90, 337-342.
- Carlson, T.R., Cheng, Y.T., Jae, J. ve Huber, G.W., 2011. Production of Green Aromatics and Olefins by Catalytic Fast Pyrolysis of Wood Sawdust, Energy and Environmental Science, 1, 4, 145–161.
- Chattopadhyay, J., Kim, C., Kim, R. ve Pak, D., 2009. Termogravimetric study on pyrolysis of biomass with Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 15, 72-76.
- Chen, G., Andries, J. ve Luo, Z., 2003. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production the overall investigation of parametric effects, Energy Conversion and Management, 44, 1875-1884.
- Chen, G., 2003. Catalytic application to biomass pyrolysis in a fixed bed reactor, Energy Sources, 25, 223-228.
- Chen, X., Yang, H., Chen, Y., Chen, W., Lei, T., Zhang, W. ve Chen, H., 2017. Catalytic fast pyrolysis of biomass to produce furfural using heterogeneous catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 127, 292–298.

- Chiaramonti, D., Buffi, M., Rizzo, A.M., Lotti, G. ve Prussi, M., 2016. Bio-hydrocarbons through catalytic pyrolysis of used cooking oils and fatty acids for sustainable jet and road fuel production, Biomass and Bioenergy, 95, 424-435.
- Choi, H.S., Choi, Y.S. ve Park, H.C., 2012. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying, Renewable Energy, 42, 131-135.
- Cleveland, C.J. ve Morris C.G., 2014. Handbook of energy: chronologies, top ten lists and word clouds, Elsevier Science, 326 s.
- Collard, F.X., Bensakhria, A., Drobek, M., Volle, G. ve Blin, J., 2015. Influence of impregnated iron and nickel on the pyrolysis of cellulose, Biomass and Bioenergy, 80, 52-62.
- Corma, A., 2003. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts, Journal of Catalysis, 216, 298-312.
- Crawley, G.M., 2013. The world scientific handbook of Energy, World Scientific, 427 s.
- Czernik, S. ve Bridgwater, A.V., 2004. Overview of application of biomass fast pyrolysis oil, Energy Fuels, 18, 590-598.
- Çolak, İ. ve Demirtaş, M., 2008. Rüzgâr Enerjisinden Elektrik Üretiminin Türkiye'deki Gelişimi, Türk Bilim Araştırma Vakfı (TÜBAV) Bilim Dergisi, 1,2, 55-62.
- Demirbaş, A., 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels, Fuel, 76 , 1-4.
- Deniz, İ., 2013. Odun Kimyası Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Trabzon.
- Derek, W. ve Griffin, M.A., 2012. Fuel and Chemical Products from Biomass Syngas: A Comparison of Gas Fermentation to Thermochemical Conversion Routes. Environmental Progress & Sustainable Energy, 31, 219-224.
- Dickerson, T. ve Soria, J., 2013. Catalytic fast pyrolysis: A review. Energies, 6, 514-538.
- Diebold, J.P., 2002. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis biooils. In: Bridgwater AV, editor. Fast pyrolysis of biomass, a handbook, vol. 2. UK: CPL Press; p. 243-92.
- Dinçer, İ. ve Acar, C., 2015. A Review on Clean Energy Solutions for Better Sustainability, International Journal of Energy Research, 39, 5, 585-606.
- Doğan, S. ve Tüzer, M., 2011. Küresel İklim Değişikliği ve Potansiyel Etkileri, Cumhuriyet Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi, 12,1, 21-34.
- Dou, B.L., Zhang, M.C., Gao, J.S., Shen, W.Q. ve Sha, X.Z., 2002. Hightemperature removal of NH<sub>3</sub>, organic sulfur, HCl, and tar component from coal-derived gas. Ind Eng Chem R, 41, 4195-200.

- Edwards, D., 2015. Scaling up bioenergy technologies. Chem Eng Prog, 111, 58–61.
- Elektrik Üretim Anonim Şirketi, Araştırma Planlama ve Kordinasyon Dairesi Başkanlığı, İstatistik ve Araştırma Müdürlüğü, Elektrik Üretim Sektör Raporu, Mayıs 2017.
- Fogassy, G., Thegarid, N., Schuurman, Y. ve Mirodatosa, C., 2011. From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality, Energy and Environmental Science, 4, 5068-5076.
- Foster, A., Jae, J., Cheng, Y.T., Huber, G. ve Lobo, R., 2012. Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5, Applied Catalysis A: General, 423, 434, 154-161.
- French, R. ve Czernik, S., 2010. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, Fuel Processing Technology, 91, 25-32.
- Gangwal, S.K., Harkins, S.M. ve Woods, M.C., 1989. Bench-scale testing of high temperature desulfurization sorbents, Environmental Progress, 8,4, 265-269.
- Gopakumar, S., Adhikari, S. ve Gupta, R., 2012. Catalytic pyrolysis of biomass over H+ZSM-5 under hydrogen pressure, Energy Fuels, 26, 5300-5306.
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxena, R.C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 504–517.
- Gülsaç, İ.İ., 2009. Okyanuslardan Gelen Enerji, Dalga Enerjisi, Bilim ve Teknik Dergisi, 58-61.
- Hanaoka T., Hiasa S. ve Edashige, Y., 2013. Syngas production by CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gasification of aquatic biomass, Fuel Processing Technology, 116, 9–15.
- Hansson, K.M., Samuelsson, J., Tullin, C. ve Amand, L.E., 2004. Formation of HNCO, HCN, and NH<sub>3</sub> from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds, Combustion Flame, 137,3, 265-77.
- Heo, H., Park, H., Park, Y., Ryu, C., Suh, D., Suh, Y., Yim, J. ve Kim, S., 2010. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed, Biosource Technology, 101, 91-96.
- Hepola, J., Mc Carty, J., Krishnan, G. ve Wong, V., Elucidation of behavior of sulfur on nickel-based hot gas cleaning catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, 20 (1991) 191–203.
- Holmes, R.L., Campbell, J.A., Burford, R.P. ve Karatchevtseva, I., 2012. Pyrolysis behaviour of titanium dioxide–poly(vinyl pyrrolidone) composite materials, Polymer Degradation and Stability 94, 1882–1889.



- Iiopoulou, E.F., 2007. Antonakou, E., Karakoulia, S., Vasalos, I., Lappas, A.ve Triantafyllidis, K., Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al- MCM-41 catalysts, Chemical Engineering Journal, 134, 51-57.
- Iiopoulou, E.F., Stefanidis, S., Kalogiannis, K., Delimitis, A., 2012. Lappas, A.ve Triantafyllidis, K., Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite, Applied Catalysis B: Environmental, 127, 281-290.
- Ingram L., Mohan, D., Bricka, M., Steele, P., Strobel, D., Crocker, D., Mitchell, B., Mohammad, J., Cantrell, K. ve Pittman, C.U., 2008. Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils, Energy Fuel 22, 614–625.
- Iribarren, D., Peters, J.F. ve Dufour, J., 2012. Life cycle assessment of transportation fuels from biomass pyrolysis, Fuel, 97, 812–21.
- İlkılıç, C. ve Aydın, H., 2015. Wind Power Potential and Usage in the Coastal Regions of Turkey, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 44, 78-86.
- Jae, J., Coolman, R., Mountziaris, T.J. ve Huber, G.W., 2014. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal, Chemical Engineering Science, 108, 33-46.
- Jeong, W.Y., Choi, K.S., Choi, S.Y. ve Kim, J.S., 2014. Production of bio-crude oil from swine manure by fast pyrolysis and analysis of its characteristics, Renewable Energy, 79, 14-19.
- Jones, A.W., 2015. Perceived Barriers And Policy Solutions in Clean Energy Infrastructure Investment, Journal of Cleaner Production, 104, 297-304.
- Kapluhan, E., 2014. Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Dalga Enerjisinin Dünyada'ki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu, Uluslararası Avrasya Sosyal Bilimler Dergisi, 5, 17, 65-86.
- Kar T. ve Keleş S., Syngas Cleanup, 21th International Energy and Environment Fair and Conference, 6-8 Mayıs 2015, Bildiriler Kitabı: 167-171.
- Kar, T. ve Keleş, S., 2013. Fast pyrolysis of chestnut cupulae: yields and characterization of the bio-oil, Energy Exploration & Exploitation, 31, 847–858.
- Kar, T., Keleş, S. ve Kaygusuz, K., 2015. Fundamentals of Gasification, 21th International Energy and Environment Fair and Conference, Bildiriler Kitabı: 177-181.
- Karaosmanoğlu, F., 2006. “Biyoyakıt Teknolojisi ve İTÜ Araştırmaları”, ENKÜS 2006-İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi, Bildiri Kitabı, Sayfa: 110-146, 22-23 Haziran 2006, İstanbul.

- Keleş, S., Kaygusuz, K. ve Akgün, M., 2011. Pyrolysis of Woody Biomass for Sustainable Bio-oil, Energy Sources, 33, 879-889.
- Kılıç, F.Ç. ve Kılıç, M.K., 2013. Jeotermal Enerji ve Türkiye, Mühendis ve Makine Dergisi, 54, 639, 45-56.
- Kılıç, F.Ç., 2015. Güneş enerjisi, Türkiye'deki son durumu ve üretim teknolojileri. Mühendis ve Makine Dergisi, 56, 671, 28-40.
- Kılıç, F.Ç., 2011. Türkiye'deki Yenilenebilir Enerjilerde Mevcut Durum ve Teşviklerindeki Son Gelişmeler, Mühendis ve Makine Dergisi, 52, 614, 103-115.
- Kızılkın, Ö. ve Akbaş, Ç., 2016. Güneş enerjisi destekli çok fonksiyonlu trijenerasyon sisteminin termodinamik analizi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 22,1, 71-77.
- Kim, J., Park, S., Jinho, J., Jeon, J. K., Ko, C., Jeong, K.E., 2013. Catalytic pyrolysis of mandarin residue from the mandarin juice processing industry, Bioresource Technology, 136, 431-436.
- Kirkpatrick, A.J. ve Benneer, L.S., 2014. Promoting Clean Energy Investment: An Empirical Analysis of Property Assessed Clean Energy, Journal of Environmental Economics and Management, 68,2, 357-375.
- Klass, D.L., 1998. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego, CA: Academic Press.
- Klemm D., Heublein B., Fink, H.P. ve Bohn, A., 2005. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angewandte Chemie International Edition, 44,22, 3358-3393.
- Koç, E. ve Şenel, M.C., 2013. Dünya'da ve Türkiye'de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme Mühendis ve Makine Dergisi, 54, 639, 32-44.
- Korkut, S. ve Kocaefe, D., 2009. Isıl işlemin odun özellikleri üzerine etkisi, Düzce Üniversitesi Ormanlık Dergisi, 5,2, 11-34.
- Kulkarni S., Reiter, A., Smedley, D., Goldman J.M. ve Cross N.C., 1999. The genomic structure of ZNF198 and location of breakpoints in the t(8;13) myeloproliferative syndrome, Genomics, 55, 1, 118-121.
- Kuznetsov, V., Vladimir, E., Carlos, C., Marlyn, V.O.C. ve Leonor, M.V., 2017. Insights into the metal catalyzed Alkyne Hydroarylation Reactions and Related Processes for the Synthesis of Coumarins 21,11, 949-963.
- Laird, D.A., Brown, R.C., Amonette, J.E. ve Lehmann, J., 2009. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar, Biofuels, Bioprod. Bioref., 3, 547-562.

- Lebo, S.E.J., Gargulak, J.D. ve McNally T.J., 2001. "Lignin", In: K. Othmer, Editor, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons Inc.
- Lehto, J., Oasmaa A.A., Solantausta Y., Kytö, M. ve Chiaramonti, D., 2014. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass Applied Energy, 116, 178–190.
- Li, S., Xu, S., Liu S., Yang, C. ve Lu, Q., 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, Fuel Processing Technology, 85, 1201–11.
- Lu, Q., Zhang, Y., Tang, Z., Li, W., Zhu, X., 2010. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts, Fuel, 89, 2096–2103.
- Mansur, D., Tago, T., Masuda, T. ve Abimanyu, H., 2014. Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals, Biomass and Bioenergy 66, 275-285.
- Marcilly, C.R., 2000. Where and How Shape Selectivity of Molecular Sieves Operates in Refining and Petrochemistry Catalytic Processes, Topics In Catalysis, 4, 357-366.
- Mazlan, F.M.A., Uemura, Y., Osman, N.B. ve Yusup, S., 2015. Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer, Energy Conversion and Management, 98, 208-214.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies, Bioresource Technology, 83, 55–63.
- Mckendry, P., 2001. Energy production from biomass conversion technologies, Bioresource Technology, 83, 37- 46.
- Mihalcik, D., Mullen, C. ve Boateng, A., 2011. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92, 224-232.
- Milne, T.A., Abatzoglou, N., ve Evans, R.J., 1998. Biomass gasifier tars :their nature, formation, and conversion, National Renewable Energy Laboratory, Golden CO, 202 s.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848 – 889.
- Moloodi, S., 2011. Experimental investigation of the effects of fuel properties on combustion performance and emissions of biomass fast pyrolysis bio-oilethanol blends in a swirl burner. Master of Applied Science Thesis. University of Toronto.
- Mondino, E.B., Fabrizio, E. ve Chiabrando, R., 2015. Site selection of large ground-mounted photovoltaic plants: A GIS decision support system and an application to Italy, International Journal of Green Energy, 12,5, 515-525.

- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G. ve Jensen, A.D., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, Appl. Catal. A Gen. 407 (2011) 1–19.
- Muradov, N., Fidalgo, B., Gujar, A.C, Garceau, N. ve T-Raissi, A., 2012. Production and characterization of Lemna minor bio-char and its catalytic application for biogas reforming, Biomass Bioenergy, 42, 123–31.
- Namaalwa J, Sankhayan PL. ve Hofstad O., 2007. A dynamic bio-economic model for analyzing deforestation and degradation: An application to woodlands in Uganda, Forest Policy Economy 9, 479–495.
- Nesta, L., Vona, F. ve Nicolli, F., 2014. Environmental Policies, Competition and Innovation in Renewable Energy, Journal of Environmental Economics and Management, 67, 3, 396–411.
- Nguyen, T.S., Zabeti, M., Lefferts, L., Brem, G. ve Seshan, K., 2013. Conversion of lignocellulosic biomass to green fuel oil over sodium based catalysts, Bioresource Technology, 142, 353-360.
- Oasmaa, A., Kytö M. ve Sipilä, K., 2001. Pyrolysis liquid combustion tests in an industrial boiler, Progress in thermochemical biomass conversion, Oxford, UK: Blackwell Science, 2, 1468–81.
- Oasmaa, A., Peacocke, C., Gust, S., Meier, D. ve McLellan, R., 2005. Norms and standards for pyrolysis bio-oils, End-user requirements and specifications, Energy Fuels, 19, 5, 2155–63.
- Oktit, Ş., 2000. Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Güç Sistemleri Dünyü, Bugünü, Yarını, Türkiye’de Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi 8. Enerji Kongresi, Ankara, Bildiriler Kitabı II: 47-62.
- Önder, İ., 2001. Yeni Dünya Düzeni ve Enerji Politikaları, Türkiye Üçüncü Enerji Sempozyumu, TMMOB, Ankara, Bildiriler Kitabı: 8-18.
- Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., 1983. Synthetic Fuels, Mc Graw Hill, 96, 381-400.
- Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., 2006. Synthetic Fuels, Dover Publications, 63, 98–99.
- Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., 1982. Synthetic fuels, McGraw-Hill Company, New York, 490-495.
- Prug, T., Christopher, F. ve Janet, L., 2005. Petrol Ekonomisini Değiştirmek, Dünyanın Durumu Küresel Güvenliği Yeniden Tanımlamak, TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul, 125-153.
- Puig, M., Carles, B.J. ve Coronas A., 2010. Review and analysis of biomass gasification models, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, 2841–2851.

- Pütün, E., 2010. Catalytic pyrolysis of biomass: Effect of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst, Energy, 35, 2761- 2766.
- Rios, M.L.V., Gonzales M.A., Lora E.E.S. ve Olmo, O.A.A., 2018. Reduction of tar generated during biomass gasification:A Review, Biomass and Bioenergy, 108, 345-370.
- Roy, P. ve Dias, G., 2017. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 77, 59–69.
- Sağlam, M. ve Uyar, T.S., 2005. Dalga Enerjisi ve Türkiye'nin Dalga Enerjisi Teknik Potansiyeli, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu (*YEKSEM*), Bildiriler Kitabı: 275-279.
- Samy, P.E.S., 2009. Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada.
- Saraçoğlu, N., 2006. Enerji Ormancılığının Kırsal Kalkınmaya Katkısı, Ormancılıkta Sosyo Ekonomik Sorunlar Kongresi, Ilgaz/Çankırı, Bildiriler Kitabı: 7-12.
- Shaddix, C.R., Hardesty, D.R., 1999. Combustion properties of biomass flash pyrolysis oils: Final project report. Sandia National Laboratories; [Tech. Rep. SAND 99-8238].
- Sharma, A., Wang, S., Pareek, V., Yang, H. ve Zhang, D., 2015. Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process, Chemical Engineering Science, 123, 311–21.
- Shen, Y. ve Yoshikawa, K., 2013. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis: A Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 371–392.
- Shihadeh, A. ve Hochgreb, S., 2002. Impact of biomass pyrolysis oil process conditions on ignition delay in compression ignition engines, Energy Fuels, 16, 552–61.
- Shirazi, L., Jamshidi, E. ve Ghasemi, M. R., 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size, Crystal Research Technology, 43, 12, 1300-1306.
- Srinivasan, V., Adhikari, S., Chattanathan, A.S, Tu, M. ve Park, S., 2014. Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated cellulose using different acidic zeolites, Bioenergy. Res, 7 867-875.
- Stevens, D., 2001. Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass systems, NREL subcontractor report, Report No.: NREL/SR-510-29952, 103.
- Stevens, D.J., Kinchin, C. ve Czernik S., 2009. Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking: a design case. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory.

- Şenel, M.C. ve Koç, E., 2015. Dünyada ve Türkiye’de Rüzgâr Enerjisi Durumu-Genel Değerlendirme, Mühendis ve Makine Dergisi, 56, 663, 46-56.
- Şensöz, S., Demiral, İ. ve Gerçel, H.F., 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis, Bioresource Technology, 97, 429-436.
- Tezçakar, M. ve Can, O., 2012. Atıktan enerji eldesinde termal bertaraf teknolojileri , *IWES 4.Atık Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi*, İstanbul.
- Thangalazhy-Gopakumar, S., 2012. Adhikari, S., Chattanathan, A.S. ve Gupta, B.R., Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using HZSM-5 catalyst, Bioresource Technology, 118, 150-157.
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Gupta, R., Tu, M. ve Taylor, S., 2011. Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environment, Bioresource Technology, 102, 6742-6749.
- Theodere, D. ve Juan, S., 2013. Catalytic fast pyrolysis: a Review, Energies, 6,1, 514-38.
- TMMOB Makina Mühendisleri Odası. Türkiye’nin Enerji Görünümü, Yayın No: MMO/2014/616, Ankara.
- Topal, M. ve Arslan, I., 2008. Biyokütle enerjisi ve Türkiye VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 241-247.
- Tremblay, J.P., Gemmen, R.S. ve Bayless, D.J., 2007. The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration, Journal Power Source, 169,2, 347-54.
- Tzanetakos, T., Ashgriz, N., James D.F. ve Thomson, M.J., 2008. Liquid fuel properties of a hardwood-derived bio-oil fraction, Energy Fuels, 22,4, 2725–33.
- URL-1, <http://koop.gtb.gov.tr/data/5ad06bb9ddee7dd8b423eb23/2017%20F%C4%B1nd%C4%B1k%20Raporu.pdf>. 13.03.2018
- URL-2, [http://ugsam.com/yazi\\_ve\\_raporlar/jeotermal-enerji.pdf](http://ugsam.com/yazi_ve_raporlar/jeotermal-enerji.pdf). 14.Ekim.2018
- URL-3, <http://www.biyologlar.com/biyokimya/gunes-enerjisi>. 13.Ekim.2018.
- URL-4, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes>. 13.Ekim.2018.
- URL-5, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Hidrolik>. 15 Ekim 2018.
- URL-6, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Jeotermal>. 13 Ekim 2018.
- URL-7, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Komur>. 13.Ekim 2018.
- URL-8, <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar>. 13.Ekim.2018.

URL-9, <https://www.tarim.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/CAYKUR.pdf>.  
15 Mart 2018.

Uzun, B.B. ve Sarıoğlu, N., 2009. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks, Fuel Processing Technology, 90, 705-716.

Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 97, 569-576.

Veses, A., Aznar, J.M., Lopez, M.S., Callen, R. ve Garcia, T., 2015. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials, Fuel, 14, 17-22.

Wang, C., Hao, Q., Lu, D., Jia, Q., Li, G. ve Xu, B., 2008. Production of light aromatic hydrocarbons from biomass by catalytic pyrolysis, Chinese Journal of Catalysis, 29 907-912.

Williams, A., 1990. Combustion of liquid fuel sprays. London: Butterworth Publishers; ISBN 0-408-04113-7.

Xie, Y.R., Shen, L.H., Xiao, J., Xie, D.X. ve Zhu J., 2009. Influences of additives on steam gasification of biomass, 1. Pyrolysis procedure. Energy and Fuels, 5, 23, 199-205.

Xiong, W.M., Fu, Y., Zeng, F.X. ve Guo, Q.X., 2011. An *in situ* reduction approach for bio-oil hydroprocessing, Fuel Process Technology, 92, 1599-1605.

Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, Energy Conversion and Management, 45, 651-671.

Yang, S.I., Wu, M.S., Wu, C.Y., 2013. Pyrolysis characteristics and products, Application of biomass fast pyrolysis part 1, 66, 162-171.

Yigezu, Z.D. ve Muthukumar, K., 2015. Biofuel production by catalytic cracking of sunflower oil using vanadium pentoxide, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 112, 341-347.

Yücel, Ö., 2016. Sabit yatakta katı yakıtların gazlaştırılması ve modellenmesi, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Zabeti, M., Nguyen, T., Heeres, H. ve Seshan, K., 2012. In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina, Bioresource Technology, 118, 374-381.

Zhang, R., Brown, R.C., Suby, A., Cummer, K., 2004. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, Energy Conversion and Management, 45, 995-1014.

Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G., 2009. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, Bioresource Technology, 100, 1428-1434.

- Zhang, M., Resende, F.L.P. ve Moutsoglou, A., 2014. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS, Fuel, 116, 358-369.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. ve Xu, Y., 2007. Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research, Energy Conversion and Management, 48, 87-92.
- Zhou, L., Yang, H., Wu, H., Wang, M. ve Cheng, D., 2013. Catalytic pyrolysis of rice husk by mixing with zinc oxide: Characterization of bio-oil and its rheological behavior, Fuel Processing Technology, 106, 385-391.





## ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Rize İstiklal İlkokulunda, Ortaokulu Rize Mehmet Akif Ersoy Ortaokulunda, lise tahsilini ise Rize Anadolu Lisesinde tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2010 yılı Kasım ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak görevine başladı. Yüksek Lisans eğitimini 2012 yılında tamamlayarak 2012 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında, Fen Bilimleri Enstitüsü 50/d kadrosunda Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır ve iyi derecede İngilizce bilmektedir.