

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN SIVI  
ÜRÜNLERİN KİMYASAL EKSERJİLERİNİN HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Lokman Murat AYYILDIZ**

**HAZİRAN 2014  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN SIVI  
ÜRÜNLERİNİN KİMYASAL EKSERJİLERİNİN HESAPLANMASI**

**Kimyager Lokman Murat AYYILDIZ**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.05.2014  
Tezin Savunma Tarihi : 09.06.2014**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Selçuk BİLGİN**

**Trabzon 2014**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjisinin hesaplanması amaçlanmıştır. Elde edilen verileri kullanarak ve bu veriler arasında korelasyon yapılarak kendimiz yeni bir formül ürettik. Bu formül yardımıyla karmaşık görünen birçok basamaklı eşitlikleri tek basamağa indirip basit bir yoldan gerçek sonuca en yakın değerleri bulmak hedeflenmiştir.

Danışmanlığımı üstlenen, önerileriyle çalışmamı yönlendiren, ilgi, hoşgörü ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Selçuk BİLGEN'e,

Bu alandaki bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına katkılarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Sedat KELEŞ'e ve Arş. Gör. İkbâl SARIKAYA'ya,

Bana daima maddi manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve çok değerli nişanlıma sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Lokman Murat AYYILDIZ

Trabzon 2014

## **TEZ BEYANNAMESİ**

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Hızlı Piroliz Yöntemi ile Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Kimyasal Ekserjilerinin Hesaplanması “ başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Selçuk Bilgen’ in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

09/06/2014

Lokman Murat AYYILDIZ

## İÇİNDEKİLER

|  | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--|------------------------|
| ÖNSÖZ .....  | III                    |
| TEZ BEYANNAMESİ .....  | IV                     |
| İÇİNDEKİLER .....  | V                      |
| ÖZET .....   | VIII                   |
| SUMMARY .....  | IX                     |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....  | X                      |
| TABLolar DİZİNİ .....  | XI                     |
| SEMBOLLER DİZİNİ .....   | XII                    |
| 1. GENEL BİLGİLER.....   | 1                      |
| 1.1. Giriş.....  | 1                      |
| 1.2. Biyokütle.....  | 4                      |
| 1.2.1. Tanımı ve Özellikleri.....                                      | 4                      |
| 1.2.2. Biyokütlenin Kimyasal Bileşimi.....                             | 6                      |
| 1.2.3. Biyokütlenin Kısa Analizi.....                                  | 8                      |
| 1.2.4. Biyokütlenin Elementel Analizi.....                             | 9                      |
| 1.2.5. Biyokütlenin Yüksek Sıcaklıkta Kül Bileşimi.....                | 9                      |
| 1.2.6. Biyokütle Kaynakları.....                                       | 10                     |
| 1.2.6.1. Bitkisel Kaynaklar.....                                       | 10                     |
| 1.2.6.2. Hayvansal Kaynaklar.....                                      | 10                     |
| 1.2.6.3. Şehir ve Endüstri Atıkları.....                               | 11                     |
| 1.2.7. Lignoselülozik Biyokütle Kaynakları ve Özellikleri.....         | 12                     |
| 1.2.7.1. Selüloz.....  | 13                     |
| 1.2.7.2. Hemiselüloz.....  | 14                     |
| 1.2.7.3. Lignin.....   | 15                     |
| 1.2.8. Biyokütle Enerji Dönüşüm Sistemleri ve Çevre Teknolojileri..... | 18                     |
| 1.2.8.1. Piroliz.....  | 20                     |
| 1.2.8.2. Karbonlaştırma.....   | 20                     |
| 1.2.8.3. Gazlaştırma.....  | 20                     |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| 1.2.8.4.   | Doğrudan Yakma.....                           | 20 |
| 1.2.8.5.   | Havasız Çürütme.....                          | 21 |
| 1.2.8.6.   | Fermantasyon.....                             | 21 |
| 1.2.9.     | Biyokütle Enerji Kaynakları.....              | 21 |
| 1.2.10.    | Türkiye' nin Biyokütle Potansiyeli.....       | 24 |
| 1.3.       | Piroliz.....                                  | 26 |
| 1.3.1.     | Pirolizin Tanımı ve Özellikleri.....          | 26 |
| 1.3.2.     | Pirolizi Etkileyen Faktörler.....             | 28 |
| 1.3.3.     | Piroliz ve Yanma.....                         | 29 |
| 1.3.4.     | Pirolizden elde edilen ürünler.....           | 30 |
| 1.3.5.     | Biyoyakıtlar.....                             | 30 |
| 1.3.5.1.   | Biyoyakıt Çeşitleri.....                      | 31 |
| 1.3.5.1.1. | Biyometanol.....                              | 33 |
| 1.3.5.1.2. | Biyodizel.....                                | 33 |
| 1.3.5.2.   | Biyoyakıt Üretimini Tetikleyen Faktörler..... | 33 |
| 1.3.6.     | Piroliz Çeşitleri.....                        | 34 |
| 1.3.6.1.   | Torrefaksiyon (Torrefaction).....             | 34 |
| 1.3.6.2.   | Yavaş Piroliz.....                            | 35 |
| 1.3.6.3.   | Hızlı Piroliz.....                            | 35 |
| 1.4.       | Ekserji.....                                  | 37 |
| 1.4.1.     | Ekserjinin Tanımı.....                        | 37 |
| 1.4.2.     | Ekserjinin Önemli Boyutları.....              | 42 |
| 1.4.3.     | Ekserjinin Önemi.....                         | 43 |
| 1.4.4.     | Entropi ve Ekserji.....                       | 45 |
| 1.4.5.     | Ekserji ve Çeşitleri.....                     | 46 |
| 1.4.5.1.   | Ölü Hal.....                                  | 46 |
| 1.4.5.2.   | Fiziksel Ekserji.....                         | 47 |
| 1.4.5.3.   | Kimyasal Ekserji.....                         | 47 |
| 1.4.5.3.1. | Standart Kimyasal Ekserji.....                | 47 |
| 1.4.6.     | Ekserji Verimlilikleri.....                   | 48 |
| 1.4.6.1.   | Ekserji Verimliliğini Artırmanın Yolları..... | 49 |
| 2.         | YAPILAN ÇALIŞMALAR.....                       | 51 |
| 3.         | BULGULAR.....                                 | 61 |

|    |                           |     |
|----|---------------------------|-----|
| 4. | SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 84  |
| 5. | ÖNERİLER.....             | 87  |
| 6. | KAYNAKLAR.....            | 89  |
|    | ÖZGEÇMİŞ .....            | 100 |

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİ İLE BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN SIVI ÜRÜNLERİN  
KİMYASAL EKSERJİLERİNİN HESAPLANMASI

Lokman Murat AYYILDIZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç.Dr. Selçuk Bilgen  
2014, 102

Bu çalışmada, biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserji değerleri hesaplandı. Bu hesaplamalarda ısı değer ve entropi önemli parametreler olarak dikkate alındı. Kimyasal ekserji değerleri literatürdeki formüllerden hesaplandı ve sıvı organik yakıtların kimyasal ekserji değerlerini bu yakıtların elementel analiz değerlerinden hesaplamak için bir formül geliştirildi. Geliştirilen formül ile temel formülden elde edilen veriler arasındaki farkın %-1.71 ile %5.32 arasında olduğu belirlendi. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserji değerlerini hesaplamak için geliştirilen formülün iyi bir korelasyon katsayısını sahip olduğu ( $R^2 = 0.9992$ ) ve bu formülün elde edilen veriler beklenildiği gibi iyi sonuçlar verdiği görüldü. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar ve geliştirilen formül, gelecekteki biyoyakıt seçenekleri için karar vermede ilgili kişi ve kuruluşlara yardımcı olacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, Kimyasal ekserji, Hızlı piroliz, Isıl değer, Entropi



Master Thesis

SUMMARY

CALCULATION OF THE CHEMICAL EXERGIES OF LIQUID PRODUCTS  
OBTAINED FROM BIOMASS BY FAST PYROLYSIS

Lokman Murat AYYILDIZ

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Doç.Dr. Selçuk Bilgen  
2014, 102

In this study, the chemical exergy values of liquid products obtained from fast pyrolysis of biomass have been evaluated. The calorific value and entropy have been considered as important parameters in these calculations. The chemical exergy values from formulae in literature have been calculated and a formula has been developed for estimating the chemical exergy of the liquid organic fuels from their ultimate analysis values. The mean differences between the developed formula and the basic formula have been determined as these values range from -1.71% to 5.32%. It has been observed that formula developed for estimating the chemical exergy values of liquid products obtained from fast pyrolysis of biomass from their ultimate analyses had a good correlation coefficient ( $R^2 = 0.9992$ ), and the data obtained this formula provides good results as expected. Calculations and developed formula in this study will attribute relevant persons and organizations in decision making for future biofuel options.

**Anahtar Kelimeler:** Biomass, Chemical exergy, Fast pyrolysis, Calorific value, Entropy

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--|------------------------|
| Şekil 1. Selülozun yapısı .....  | 13                     |
| Şekil 2. Hemiselüloz yapısı .....  | 15                     |
| Şekil 3. Lignini oluşturan yapılar.....  | 16                     |
| Şekil 4. Buğday samanı lignininin önerilen yapısı.....   | 17                     |
| Şekil 5. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri.....   | 18                     |
| Şekil 6. Biyokütle enerjisi kaynaklarının sınıflandırılması.....   | 22                     |
| Şekil 7. Modern biyokütle kaynakları.....  | 23                     |
| Şekil 8. Biyokütleden elde edilen yakıtlar.....  | 23                     |
| Şekil 9. Odunun oksijensiz ortamda pirolizi.....   | 27                     |
| Şekil 10. Odunun oksijen ortamda pirolizi.....   | 27                     |
| Şekil 11. Enerji Kaynakları.....   | 31                     |
| Şekil 12. Biyoyakıt Türleri.....   | 32                     |
| Şekil 13. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği.....  | 37                     |
| Şekil 14. Bir prosesin ekserji verimi ile yıkım, kaynak tüketimi ve kayıp ekserji emisyonları arasındaki ilişki..... | 43                     |
| Şekil 15. Verilen durumla çevre arasında çalışan tersinir bir ısı makinesi gösterimi.....                            | 47                     |
| Şekil 16. Bir hidrokarbon yakıtın ( $C_aH_b$ ) kimyasal ekserjisinin hesabı için gerekli düzenek.....                | 51                     |
| Şekil 17. $e_{DAF}^{CH}$ ile $(e^{CH})_1$ korelasyonu.....   | 81                     |
| Şekil 18. $e_{DAF}^{CH}$ ile $(e^{CH})_2$ korelasyonu.....   | 81                     |
| Şekil 19. $e_{DAF}^{CH}$ ile $(e^{CH})_3$ korelasyonu.....   | 82                     |
| Şekil 20. $e_{DAF}^{CH}$ ile $(e^{CH})_4$ korelasyonu.....   | 82                     |
| Şekil 21. $e_{DAF}^{CH}$ ile $(e^{CH})_5$ korelasyonu.....   | 83                     |

## TABLolar DİZİNİ

|  | <b><u>Sayfa No</u></b> |
|--|------------------------|
| Tablo 1. Biyolojik Çeşitlilik, Kaynak ve Kökenlerine Bağlı Olarak Biyokütle Türlerinin Katı Yakıt Olarak Genel Sınıflandırılması.....  | 4                      |
| Tablo 2. Biyokütle veya Biyokütle Yakıtların Üstünlük ve Olumsuzlukları.....   | 5                      |
| Tablo 3. Biyokütlenin Faz Bileşimi.....  | 7                      |
| Tablo 4. Biyokütlerdeki Fazların Kökeni.....   | 7                      |
| Tablo 5. Biyokütlenin Elementel Analizi.....   | 9                      |
| Tablo 6. Biyokütlenin Yüksek Sıcaklıkta Kül Analizi.....   | 10                     |
| Tablo 7. Biyokütle kaynaklarının Fiziksel ve Kimyasal içeriği.....   | 11                     |
| Tablo 8. Bazı lignoselülozik maddeler ve bileşenleri.....  | 12                     |
| Tablo 9. Biyokütle Kaynaklarında Kullanılan Çevrim Teknikleri, Elde Edilen Yakıtlar ve Uygulama Alanları.....  | 19                     |
| Tablo 10. Piroliz ve Yanma arasındaki farklar.....   | 29                     |
| Tablo 11. Enerji ve Ekserji kavramlarının karşılaştırılması.....   | 44                     |
| Tablo 12. Entropi ve Ekserji kavramlarının karşılaştırılması.....  | 45                     |
| Tablo 13. Bazı maddelerin standart kimyasal ekserjileri.....   | 48                     |
| Tablo 14. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda elementel analizi ve verimleri.....  | 52                     |
| Tablo 15. HHV eşitlikleri ve bunların Değerleri.....   | 56                     |
| Tablo 16. Çeşitli maddelerin 1 bar basınçta spesifik ısı, entalpi, mutlak entropi ve gibbs fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi.....  | 57                     |
| Tablo 17. Çeşitli maddelerin 298.15 K ve p <sub>o</sub> 'daki standart molar kimyasal ekserji ( $\bar{e}^{CH}$ ) değerleri.....  | 58                     |
| Tablo 18. Bazı hidrokarbonların $\beta$ değerlerinin hesaplanması.....   | 60                     |
| Tablo 19. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda c, h, o, n, s (kmol/kg) ve s <sub>DAF</sub> (kJ/kg.K) değerleri.....   | 62                     |
| Tablo 20. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda $e^{CH}$ , HHV, $v_{CO_2}$ , $v_{H_2O}$ , $v_{SO_2}$ , $v_{N_2}$ , $v_{O_2}$ değerleri.....                          | 65                     |
| Tablo 21. Hızlı piroliz sonucu biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerinin H/C ve O/C oranları, $\beta_1$ , $\beta_2$ , $\beta_3$ , $\beta_4$ ve LHV değerleri.....  | 68                     |
| Tablo 22. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda ( $e^{CH}$ ) <sub>1</sub> , ( $e^{CH}$ ) <sub>2</sub> , ( $e^{CH}$ ) <sub>3</sub> ve ( $e^{CH}$ ) <sub>4</sub> ..... | 73                     |
| Tablo 23. Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin farklı yöntemlerle hesaplanan kimyasal ekserji değerleri ve bunlar arasındaki farklar (%).....   | 76                     |

## SEMBOLLER DİZİNİ

|                        |  |
|------------------------|--|
| ASTM                   | American Society for Testing and Materials         |
| CV                     | Kontrol Hacmi                                      |
| DAF                    | Kuru ve Külsüz                                     |
| DP                     | Degree of Polimerization                           |
| $e^{ch}$               | Kimyasal ekserji                                   |
| Ex                     | Dış  |
| H/C                    | Atomik hidrojen karbon oranı                       |
| HHV                    | Üst ısı değeri                                     |
| LHV                    | Alt ısı değeri                                     |
| MPa                    | MegaPaskal   |
| PE                     | Potansiyel Enerji                                  |
| MW                     | MegaWatt   |
| O/C                    | Atomik oksijen karbon oranı                        |
| s                      | Entropi  |
| t/ha                   | Hektar başına düşen süre                           |
| TEP                    | Ton eşdeğer petrol                                 |
| YSK                    | Yüksek Sıcaklıkta Kül                              |
| $Z_{H_2}$ ve $Z_{O_2}$ | Hidrojen ve oksijen gazlarının kütle fraksiyonları |
| $Z_C$ ve $Z_S$         | Karbon ve kükürtün kütle fraksiyonları             |

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Teknolojinin ilerlemesi, nüfusun artması, insanın dünyaya hâkim olma düşüncesi enerjiye olan gereksinimi giderek artırırken, fosil enerji kaynaklarının rezervleri de hızla tükenmektedir. Burada göz önünde tutulması gereken önemli bir konuda, fosil yakıtların belli bir rezerve sahip olması ve bu şekilde sorumsuzca kullanımı sürerse, gelecek yüzyılın ikinci yarısından bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir. En son istatistiksel değerlendirmelere göre; dünya enerji ihtiyacının %34.8'ini karşılayan petrolün 41, %21.1'sini karşılayan doğalgazın 62, %23.5'ini karşılayan kömürün ise 230 yıl rezerv kullanım süresi bulunmaktadır.

Dünyanın sahip olduğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar özellikle 20. yüzyılda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yakıtların yakılması sonucu çevreye CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> gibi gazlar atılmakta ve bu gazlar ozon tabakasının delinmesi, asit yağmurları, küresel ısınma gibi etkilere neden olmaktadır. Bu etkilerde dünyayı belki de geriye dönüşü zor bir çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmaktadır. Böylece doğaya, acımasızca davranan insanoğluna doğanın tepkisi de, sel baskınları, küresel ısınma sonucu denizlerin yükselmesi, asit yağmurları, ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması vb. olaylarla çok şiddetli olacak ve bu olaylarda bir çok insan yaşamını kaybedecektir.

Türkiye fosil yakıt rezervleri açısından oldukça fakir bir ülke konumunda olup, her yıl enerji ihtiyacının %50'sinden fazlasını ithal etmek zorundadır. Türkiye'deki fosil yakıt rezervlerine bir göz atılacak olursa, neredeyse linyit rezervlerinin yarısını oluşturan Elbistan ve diğer benzer havzaların kalite açısından oldukça düşük sayılabilecek durumda olduğu anlaşılmaktadır. Buradaki linyitlerin kalorileri çok düşük, kükürt, kül ve nem oranları ise oldukça yüksektir. Enerji olarak yakılan miktar değil, üretilen kalori önem taşıdığından, bu rezervler kalori yönünden değerlendirildiğinde, Türkiye de bugünkü üretimle 70-80 yıl yetecek kömür bulunduğu ortaya çıkmaktadır. Düşük kalorinin yanı sıra, yukarıda belirtilen kirletici özellikler de dikkate alındığında, bunları çevreye vereceği zararın boyutları sanılanın çok üzerinde olmaktadır.

Dünyada ise bu biyokütle atıklarından her yıl milyonlarca ton üretilmektedir. Örneğin pirinç sapları, mısır koçanı ve buğday çöpleri biyokütle atıklarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Her yıl dünyada 400 bin ton civarında bu atıklardan elde edilmektedir. Bu atıklar bir kısmı ya yanma sistemlerinde direkt olarak ya da daha değerli ve kullanışlı fuel veya gaz ürünlere dönüştürülerek kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Bir kısımda gübreleme ve balyalama gibi muhtelif amaçlarla tüketilmektedir. Ancak yapılan araştırmalar, biyokütle atıklarının yakılarak değerlendirilmesinin ekonomik olmadığını göstermektedir. Bu atıkların değerlendirilmesinde en etkili yol piroliz, sıvılaştırma veya gazlaştırma işlemleridir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı (yağ) ürünün taşınması, depolanması ve kullanılması petrolden elde edilen yağa benzemektedir.

Bunlar dikkate alındığında ülkemizde modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliğinin azalması açısından önem taşımaktadır. Türkiye’de enerji üretimine yönelik olarak, modern biyokütle çevrim teknolojilerinin de kullanıldığı, çalışmalar küçük ölçekli olarak 1993 yıllarından sonra başlamıştır. Bunlara örnek olarak mischantus ve tatlı sorgum bitkileri üzerinde yapılan çalışmalar gösterilebilir. Etanolu, Brezilya örneğinde olduğu gibi Türkiye’de de taşıtlarda benzine seçenek olarak rahatlıkla kullanmak mümkündür. Ayrıca, hava kirliliğinden büyük ölçüde etkilenen bir çok şehirde, biyokütle ve bunlardan üretilen yakıtların kullanılması ile SO<sub>2</sub> ve benzeri zararlı gazların büyük ölçüde azalacağı da açıktır.

Piroliz, biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan en eski ve basit bir yöntem olup organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması ile ortaya çıkan termal parçalanma sürecidir. Piroliz sonucu gazlar, katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi maddeler elde edilir. Biyokütleyi çeşitli yakıtlara çevirmek için kullanılan en iyi yöntemlerden biri pirolizdir.

Piroliz işleminde, en önemli proses değişkenleri, ısıtma hızı, sıcaklık ve kalma süresi olarak ele alınabilir. Bu değişkenlerden ısıtma hızı üzerine ise özellikle reaktör tipi ve partikül boyutunun etkisi vardır. Herhangi bir reaktör tipi kullanılarak, partikül boyutunun artırılması halinde bitkisel yapıda ısı iletkenlik azalır, parçacık içinde ısıtma hızı düşer ve ürün verimlerinde değişimler olur. Seçilen herhangi bir partikül boyutu için ise reaktör tipi ısı aktarımının mekanizması üzerinde etkili olur. Diğer bir deyişle radyasyon, konveksiyon ve kondüksiyon mekanizmaları reaktör tipine bağlı olarak değişiklik gösterir.

Yavaş piroliz, uzun yıllardır kömürlerde uygulanan klasik bir yöntemdir. Zamanımızda metalürjide, özellikle çelik endüstrisinde gerekli olan kokun üretiminde uygulanan karbonizasyon işlemi yavaş pirolizin en bilinen, tipik bir örneğidir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Çabuk pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özellik ısıtma hızı ve maddenin piroliz ortamında kalış süresidir. Çabuk pirolizde maddenin piroliz ortamında kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir. Özellikle kömürlerin alternatif değerlendirme yollarından biri olan çabuk piroliz, kömürden hidrokarbonların elde edilmesi açısından etkin bir metoddur.

Çabuk pirolizi etkileyen parametreler ise maddenin cinsi (yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin oranları), sıcaklık, ısıtma hızı, partikül boyutu ve basınçtır. Serbest düşmeli reaktörde partikül boyutu arttıkça, reaktörde kalma süresi azalmaktadır. Partikül boyutu ile reaksiyon süresi ters orantılıdır. Kalma süresi aynı zamanda taşıyıcı gaz geçirilerek de değiştirilmektedir. Reaktör içinden gaz geçirilmesi ile ürünler sürüklenerek ikincil, üçüncül parçalanmaya fırsat bulamadan sistemden ayrılır. Bu da sıvı ürün verimini arttırır.

Yenilenebilir enerji kaynakları veya ileride bulunabilecek farklı enerji kaynakları tahta geçene kadar, gereksiz enerji sarfiyatının minimuma çekilebilmesi için insanların bilinçlendirilmesinin yanı sıra, mevcut sistem ve ekipmanların da iyileştirilmesi ve verimliliklerinin artırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır. Örneğin kojenerasyon adı verilen sistemde, elektrik enerjisi üretilirken ısı olarak çevreye atılan enerjinin çok büyük bir kısmı, ikinci bir çevrimle geri kazanılır ve sistemin yaklaşık %40 olan elektriksel verimliliğinin yanına, yaklaşık %50 oranında ısı verimliliği ilave edilmiş ve böylece toplam sistem verimi %90'lara çıkartılmış olur

İşte bu iyileştirme ve verim artırımını noktasına gelindiğinde, son yıllarda geliştirilen ve kullanılmaya başlanan ekserji kavramı devreye girmektedir. Ekserji, termodinamiğin ikinci kanunundan yola çıkarak kütle korunumu ve enerjinin korunumu prensiplerine dayanan ve enerji sistemlerinin tasarım ile analizlerinde kullanılan verimli bir metot olarak tanımlanabilir. Mevcut sistemde iyileştirmelere nereden başlanacağını ve hangi noktada en çok enerji kaybı olduğunun bulunabilmesi için kullanılmakta olan enerji analizleri yeterli olmamaktadır. Zira enerji analizleri enerjinin kalitesi değil ancak miktarı hakkında bilgi edinilebilmesini sağlar.

## 1.2. Biyokütle

### 1.2.1. Tanımı ve Özellikleri

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genel olarak güneş enerjisini fotosentez yardımıyla organik formlarda depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların, belirli bir sürede sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir. Biyokütleyi aynı zamanda bir organik karbon olarak da kabul etmek olanaklıdır. Canlı kütle deyimiyle eş anlama gelen biyokütle, çoğu kez bitkisel ve hayvansal kökenli olmak üzere ikiye ayrılır. Ölçü birimi ise, belirli bir alana ve süreye oranlanmış yaş veya kuru kütledir. Biyokütle, fosil kökenli karbonun enerji içeren formları şeklinde de tanımlanabilir.

Yeryüzünde yaşayan her madde biyokütle olarak tanımlanır. Bitkiler fotosentez işlemi ile sürekli olarak biyokütle üretirler. Biyokütle, fosil kökenli olmayan çağdaş/doğal/teknolojik insan işlemleri ile üretilen biyolojik-organik inorganik katı ürün bütünüdür ve aşağıdaki ürünleri kapsar:

- İnsan ve hayvan besini olarak, fotosentez yaparak karada ve suda yetişen doğal bileşenler,
- Doğal ürünün işlenmesi sonucunda elde edilen teknolojik ürünler.
- Belirgin biyolojik çeşitlilik, kaynak ve kökenlerine bağlı olarak, yakıt kaynağı olarak biyokütle türlerinin genel sınıflandırılması Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Biyolojik Çeşitlilik, Kaynak ve Kökenlerine Bağlı Olarak Biyokütle Türlerinin Katı Yakıt Olarak Genel Sınıflandırılması (Eren ve Öztürk, 2011).

| Biyokütle Grubu                                    | Biyokütle Alt Grubu, Türü ve Çeşidi   |
|--|---|
| Odun ve odunsu biyokütle                           | Gövde, dal, kabuk, yonga, briket,pelet  |
| Otsu ve tarımsal biyokütle                         | Yıllık ve çok yıllık, doğal veya işlenmiş ürünler: otlar ve çiçekler, samanlar, diğer atıklar |
| Suda yaşayan biyokütle                             | Tuzlu veya tatlı su yosunları   |
| Hayvan ve insan atığı biyokütle                    | Hayvan ve insan dışkıları   |
| Bulaşık biyokütle ve endüstriyel biyokütle atıklar | Kentsel atıklar, hastane atıkları, endüstri atıkları  |
| Biyokütle karışımları                              | Yukarıdaki türlerin karışımları   |



Biyokütle yakıtlar veya biyoyakıtlar, bazı işlemler ile doğal biyokütle kaynaklardan üretilen teknolojik katı, sıvı ve gaz yakıtlardır. Biyoenerji ise, biyokütle yakıtlardan üretilen enerjidir. Biyokütle veya biyokütle yakıtların önemli üstünlük ve olumsuzlukları Tablo 2’de özetlenmiştir.

Tablo 2. Biyokütle veya Biyokütle Yakıtların Üstünlük ve Olumsuzlukları

| Üstünlükleri   | Olumsuzlukları  |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Doğal biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.</li> <li>• CO<sub>2</sub> bakımından nötr dönüşüm gerçekleşir. İklim değişikliğine olumlu katkıları vardır.</li> <li>• Kül, C, S, N ve iz elementler genel olarak düşüktür.</li> <li>• Uçucu madde, Ca, H, Mg, O ve P içerikleri normal olarak yüksektir.</li> <li>• Dönüşüm süresince reaktivitesi fazladır.</li> <li>• Zararlı emisyonlar (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, iz elementler) azaltılmıştır ve atıklar ayrılmıştır.</li> <li>• Bazı zararlı bileşenler, yanma süresince kül tarafından tutulur.</li> <li>• Miktarı fazladır ve kısmen ucuz bir kaynaktır.</li> <li>• Yakıt kaynaklarının çeşitlendirilmesini ve enerji güvenliğini sağlar.</li> <li>• Yeni iş olanakları yaratarak kırsal kalkınmaya katkı sağlar.</li> <li>• Okyanusların, düşük kaliteli toprakların potansiyel kullanımını sağlar.</li> <li>• Bozulmuş alanların restorasyonunu sağlar.</li> <li>• Biyokütle atıkların azalımı sağlar.</li> <li>• Çözücü, gübre, nötrleştirici ajan ve yapı malzemelerinin üretimi ve belirli element ve bileşiklerin geri kazanılması veya kısmi sentezi için ucuz kaynaktır.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Yaşam döngüsü değerlendirmesi bakımından biyokütle, yakıt için tamamlanmamış yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.</li> <li>• Dünya genelinde sınıflandırma sistemleri, standartları ve kabul edilmiş teknoloji eksiktir.</li> <li>• Bileşimi, özellikleri ve kalitesi değişkendir ve bu konularda yeterli bilgi yoktur.</li> <li>• Nem, Cl, K, Na, Mn ve bazı iz element içerikleri genellikle yüksektir.</li> <li>• Enerji içeriği düşüktür.</li> <li>• Besin ve besin üretimi ile rekabet halindedir.</li> <li>• Toprağın zarar görmesi ve biyolojik çeşitliliğin kaybolması olasılığı vardır.</li> <li>• Bertaraf etme süresince koku, potansiyel salımlar ve zararlı bileşenlerin yayılması söz konusu olabilir.</li> <li>• Isıl işlem süresince zararlı emisyonların açığa çıkma olasılığı vardır.</li> <li>• Isıl işlem süresince potansiyel teknolojik sorunlar ortaya çıkabilir.</li> <li>• Bölgesel dayanıklılık söz konusudur.</li> <li>• Toplama, taşıma, depolama ve ön izleme giderleri fazladır.</li> <li>• Atık ürünlerden temiz bir şekilde yararlanılamayabilir.</li> </ul> |

Biyokütle kaynakları çok genel bir yaklaşımla, doğal ve türetilmiş kaynaklar olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Biyokütle kaynaklar üç alt grupta incelenebilir:

- Atıklar: Tarımsal üretim atıkları, tarım ürünlerini işleyen sanayi atıkları, ürün atıkları, kırsal kesimdeki odunsu ve organik atıklar
- Orman Ürünleri: Odun, budama atıkları, talaş
- Enerji Bitkileri: Çayır bitkileri, nişasta bitkileri, şeker bitkileri, yağlı tohumlu bitkiler(Eren ve Öztürk, 2011).

### 1.2.2. Biyokütlenin Kimyasal Bileşimi

Biyokütle yakıtlar, kısa ve elementel analiz ile belirlenen özellikleri ile tanımlanırlar. Bu yakıtlar, ısı veya buhar elde etmek için doğrudan yakılabilirler. Kısa analiz; nem, uçucu madde, bağlı karbon ve kül içeriğinin belirli yöntemlerle belirlenmesi işlemidir. Bu analizde, örnek madde belirli koşullarda ısıtılarak, içerdiği ürünlerin dağılımı belirlenir. ASTM D 121 standardına göre, kısa analizde ürünler dört gruba ayrılır:

- Nem,
- Piroliz süresince açığa çıkan gaz ve buharlardan oluşan uçucu madde,
- Materyalin buharlaşmayan bölümü olan bağlı karbon ve
- Yanmadan sonra arta kalan inorganik madde olarak kül.

Kısa analiz, genellikle yakıtların kullanımı ile ilgili olan özelliklerini belirlemek için uygulanır. Elementel analiz, gaz durumdaki ürünlerdeki karbon, hidrojen, azot, kükürt, klor ve oksijen ile organik materyal örneğinin tamamen yandıktan sonra kül yüzdelерinin belirlenmesi işlemidir.

Biyokütle, katı fosil yakıt gibi, değişik katı ve sıvı fazları veya farklı kökenli mineralleri içeren, organik madde ve az miktarda da inorganik maddenin karışımından oluşur (Tablo 3).

Biyokütlerdeki fazlar, faz oluşum mekanizması ve zamanına bağlı doğal ve insan kaynaklı işlemlerin bir sonucudur (Tablo 4).

Tablo 3. Biyokütlenin Faz Bileşimi ( Eren ve Öztürk, 2011).

| Materyal        | Bileşenlerin Tipi ve Durumu | Fazlar ve Bileşenler  |
|-----------------|-----------------------------|---|
| Organik madde   | Katı, kristal değil         | Selüloz, yarı-selüloz, lignin gibi yapısal bileşenler   |
|                 | Katı, kristal               | Ca, Mg, K, Na gibi organik mineraller   |
| İnorganik madde | Katı, kristal               | Fosfat, karbonat, silikat, klorid, sülfat, oksihidroksit, nitrat ve diğer mineral sınıflarından gelen mineral çeşitleri |
|                 | Katı, yarı-kristal          | Bazı silikat, fosfat, hidroksitler ve diğerlerinin zayıf kristalleşmiş mineralleri                                      |
|                 | Katı, amorf                 | Değişik camlar, silikatlar ve diğer amorf fazlar  |
| Akışkan madde   | Sıvı, akışkan, gaz          | Nem, gaz ve organik ve inorganik madde ile birleşik gaz-sıvı karışımı   |

Tablo 4. Biyokütlerdeki Fazların Kökeni (Eren ve Öztürk, 2011).

| Oluşma İşlemi  | Oluşma Yeri   | Oluşma Zamanı  | Oluşma Mekanizması  |
|----------------|---|--|---|
| Doğal          | Biyokütlenin içi  | Bitki gelişmesi süresince                              | Gelişen bitkilerin biyolojik işlemleri ile üretilir (Fotosentez, difüzyon, adsorpsiyon, hidroliz vb).   |
|                |   | Bitki öldükten sonra                                   | Bitki öldükten sonra buharlaşma ve yağış gibi doğal işlemlerden kaynaklanır.  |
|                | Biyokütlenin dışı ama biyokütlenin içine / üzerine bağlanır.                  | Bitki gelişmeden önce                                  | Bitki içerisinde su süspansiyonu ile oluşmuş olan çok küçük ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ) dağılmış mineral taneleri.   |
|                |   | Bitki gelişiminden önce, sonra ve bitki öldükten sonra | Bitki yüzeylerine, su ve rüzgar tarafından taşınan ve boşluk ve çatlaklarda tutunan çok küçük ( $\leq 10 -100 \mu\text{m}$ ) parçacıklar.                             |
| İnsan Kaynaklı | Teknojenik(Biyokütlenin içi veya dışı. Biyokütlenin içine / üzerine tutunur). | Bitki toplama süresince ve sonra                       | Toplama, işleme, taşıma ve alt işlemler süresince, doğal veya endüstriyel bileşenler (toz, materyaller, kirleticiler, katkı maddeleri)tarafından biyokütleye tutunur. |

Doğal biyokütlenin bileşimi aşağıdaki etmenlere bağlı olarak değişir:

- Biyokütle tipi, bitki türleri veya bitkilerin bölümleri
- Bitki türlerinin toprak-hava-sudan belirli bileşikleri alma ve bitki dokularına taşıma/depolama işlemleri
- Güneş ışınımı, jeolojik yerleşim, iklim, mevsimler, toprak tipleri, su, pH, besin elementleri, orman kenarı, deniz kenarı veya kirli alanlar gibi büyüme koşulları
- Bitkilerin yaşı
- Uygulanan gübre ve pestisit dozları: özellikle bazı elementler (Cl, K, N, P, S ve belirli iz elementler) için çok önemlidir.
- Bitkilerin demiryolu, büyük şehirler, fabrikalar ve maden ocaklarından uzaklığı
- Hasat zamanı, toplama tekniği, taşıma ve depolama koşulları
- Biyokütlenin hasadı, taşınması ve işlenmesi süresince; toz, kir ve toprak gibi materyal bulaşıklılığı
- Kül oranı ve tipindeki değişim
- Farklı biyokütle türlerinin harmanlanması

### 1.2.3. Biyokütlenin Kısa Analizi

Kısa analize göre, 86 farklı biyokütlenin kimyasal bileşimi incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilir (Vassilev ve ark., 2010). Bunlar;

**Nem İçeriği:** Biyokütlenin nem içeriği, normal olarak fırında kurutularak (105°C ve 24 h) belirlenir ve % 3-63 aralığında değişir.

**Kül Miktarı:** Biyokütle türlerinin, 550-600°C sıcaklıkta kuru baza göre belirlenen kül verimi, % 0.1-46 aralığında değişir. Kül, biyokütlenin yanması tamamlandıktan sonra oluşan, inorganik bir atıktır ve biyokütlerdeki inorganik, organik ve akışkan bileşenlerinden üretilen orijinal ve henüz yeni oluşmuş olan inorganik fazların bileşimidir. Yanma sıcaklığı, biyokütlenin toplam kül verimini önemli düzeyde etkiler.

**Uçucu Madde:** Biyokütle türlerinin kuru baza göre belirlenen uçucu madde içeriği, % 48-86 aralığında değişir. Biyokütlenin uçucu madde içeriğinde genel olarak; hafif hidrokarbonlar, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, bağıl nem ve katranlar yer alır.

**Bağlı Karbon:** Biyokütle türlerinin kuru baza göre belirlenen bağlı karbon içeriği, % 1-38 aralığında değişir.

#### 1.2.4. Biyokütlenin Elementel Analizi

Elementel analize göre, 86 farklı biyokütlenin kimyasal bileşimi incelendiğinde Tablo 5'deki sonuçlar elde edilir (Vassilev ve ark., 2010).

86 farklı biyokütle içinde en fazla bulunan element, C (% 42-71)'dir. Katı fosil yakıtlarda C içeriği % 56-87 aralığında değişir. Dolayısıyla biyokütlenin C içeriği, katı fosil yakıtlarinkinden daha düşüktür. Düşük olmasının en önemli sebebi fotosentez sırasında bitkilerde karbonhidratların üretimidir. Ayrıca, C içeriği, biyokütle yakıtlarının yanma ısıl değerlerini ve sera gazı emisyonlarının yoğunluğunu, katı fosil yakıtlara kıyasla azaltıcı bir yönde etkileyebilir.

86 farklı biyokütle içinde en az bulunan element, S (% 0.01-2.3)'dür. Katı fosil yakıtlarda S içeriği % 0.2-9.8 aralığında değişir. Dolayısıyla biyokütlerde hareketli bir element olan S içeriği, katı fosil yakıtlarinkinden çok daha düşüktür. Biyokütleden pelet veya briket elde edilebilmesi için S içeriği düşük olmalıdır. S içeriği yüksek olursa, biyokütleden pelet ve briket elde edilmesi sırasında katkı maddeleri kullanılır. Ayrıca, S içeriği, biyokütle yakıtlarının çevreyi kirletme potansiyelini (asitleşme vb.), katı fosil yakıtlara kıyasla daha düşük bir düzeyde etkileyebilir.

#### 1.2.5. Biyokütlenin Yüksek Sıcaklıkta Kül Bileşimi

Biyokütle grupları ve çeşitlerinin 550-600°C yüksek sıcaklıkta kül (YSK) analizi ile belirlenen kimyasal bileşimi, Tablo 6'da görüldüğü gibi çok fazla değişim göstermektedir. Bu durum, biyokütle materyallerin inorganik madde içeriklerinin çok değişken olması ve biyokütle türlerindeki inorganik maddenin farklı gen sınıflarında yer almasından kaynaklanmaktadır (Vassilev ve ark., 2010).

Tablo 5. Biyokütlenin Elementel Analizi (Vassilev ve ark., 2010)

|           | %  |                |    |     |      |
|-----------|----|----------------|----|-----|------|
|           | C  | O <sub>2</sub> | H  | N   | S    |
| En düşük  | 42 | 16             | 3  | 0.1 | 0.01 |
| En yüksek | 71 | 49             | 11 | 12  | 2.3  |

Tablo 6. Biyokütlenin Yüksek Sıcaklıkta Kül Analizi (Vassilev ve ark., 2010).

|          | %                |     |                  |                               |                                |     |                                |                 |                   |                  |      |
|----------|------------------|-----|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----------------|-------------------|------------------|------|
|          | SiO <sub>2</sub> | CaO | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | Mn   |
| En düşük | 0.02             | 1.0 | 0.2              | 0.2                           | 0.1                            | 0.2 | 0.2                            | 0.01            | 0.1               | 0.01             | 0.01 |
| En büyük | 94               | 83  | 64               | 41                            | 54                             | 16  | 36                             | 15              | 30                | 28               | 3.6  |

### 1.2.6. Biyokütle Kaynakları

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz. <http://www.geocities.com/sbekar81/anasayfa.htm>

#### 1.2.6.1. Bitkisel Kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, yetiştiricilik dönemi 5-10 yıl, verimlerinin ise 15-35 t/ha olan ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, enerji tarımı yetiştiriciliğine konu olan sorgum, şeker kamışı, mısır gibi C<sub>4</sub> bitkilerini, buğday, arpa, çavdar, şeker pancarı gibi C<sub>3</sub> bitkilerini, şeker ve nişasta ihtiva eden bitkileri (şeker pancarı, patates vb.), yağlı tohum bitkileri (kanola, aspir, ayçiçeği, soya vb.), bazı su otlarını ve algleri sayabiliriz. Enerji Tarımı amaçlı yetiştirilen bitkiler, tarım ve orman atıkları enerji elde etmek amacıyla değerlendirilen bitkisel kaynaklardır. Bu biyokütle kaynaklarının ısı değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir.

#### 1.2.6.2. Hayvansal Atıklar

Hayvansal gübrenin enerji eldesi amacıyla kullanımı söz konusudur. Hayvansal gübrenin geleneksel yöntemlerle değerlendirilmesinde, samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça yaygındır. Biyogazın ısı değeri, karışımdaki metan yüzdesine bağlı olarak 1900 ile 27500 kJ/m<sup>3</sup> arasında değişmektedir.

### 1.2.6.3. Şehir ve Endüstri Atıkları:

Çöp depolama alanlarındaki yerlerdeki, katı, evsel ve endüstriyel atıkların, evsel su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının aerobik organizmalarla metan gazına dönüştürülüp değerlendirilmesidir. Elde edilen biyogazın doğal gaz dağıtım sisteminde kullanılması, gaz temizleme işleminin pahalı olması nedeniyle fazla uygulanmamaktadır. Depolama alanından oluşan 1 metreküp gazın ısı değeri ise yine çöpün bileşenlerine bağlı olarak 18-27 MJ/Nm<sup>3</sup> arasında değişmektedir. Biyokütle kaynaklarının fiziksel ve kimyasal içeriği Tablo 7’de gösterilmiştir.

Tablo 7. Biyokütle kaynaklarının Fiziksel ve Kimyasal içeriği

|                                | <b>Odun</b> | <b>Tahıl</b> | <b>Kentsel Atık</b> | <b>Hayvansal Atıklar (Gübre)</b> |
|--------------------------------|-------------|--------------|---------------------|----------------------------------|
| <b>Karbon(%)</b>               | 50.0 - 53.0 | 45.0         | 47.6                | 35.1                             |
| <b>Hidrojen(%)</b>             | 5.8 - 7.0   | 5.8          | 6.0                 | 5.3                              |
| <b>Azot(%)</b>                 | 0 - 0.3     | 2.4          | 1.2                 | 2.5                              |
| <b>Kükürt(%)</b>               | 0 - 0.1     | 0            | 0.3                 | 0.4                              |
| <b>Oksijen(%)</b>              | 38.0 - 44.0 | 42.5         | 32.9                | 38.7                             |
| <b>Uçucu Madde(%)</b>          | 77.1 - 87.0 | 80.0         | 77.0                | 76.5                             |
| <b>Sabit Karbon(%)</b>         | 13.0 - 21.0 | 0            | 11                  | 0                                |
| <b>Kül(%)</b>                  | 0.1 - 2.0   | 4.0          | 12.0                | 7.0 - 35.0                       |
| <b>Nem(%)</b>                  | 25.6 - 60.0 | 16.0         | 20.0                | 7.0 - 35.0                       |
| <b>H/C(%)</b>                  | 1.4 - 1.6   | 1.5          | 1.5                 | 1.8                              |
| <b>Isıl Değer(MJ/Kg)(Kuru)</b> | 19.8 - 21.0 | 16.7         | 19.0                | 13.4                             |

### 1.2.7. Lignoselülozik Biyokütle Kaynakları ve Özellikleri

Dünya yıllık bitki ve tarımsal artık miktarı yaklaşık olarak 2.273.080.000 tondur. Türkiye'de ise her yıl 36.940.000 ton tarımsal artık elde edilmekte olup bunun 18 milyon ton kadarı buğday sapı, 8 milyon tonu arpa sapı, 2.5 milyon tonu mısır sapı, 3 milyon tonu pamuk sapı, 2.5 milyon tonu ayçiçeği sapı, 200 bin tonu pirinç sapı, 240 bin tonu çavdar sapı, 300 bin tonu tütün sapı, 2 milyon tonu kendir-kenevir, 200 bin tonu göl kamışı oluşturmaktadır (T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Tarımsal Yapı ve Üretimi, Ankara, 1995).

Yüksek bitkilerin hücre duvarları lignoselüloz içerir. Ligninin ayrılması durumunda geriye polisakkarit türevi kalır. Bitki hücresindeki polisakkaritlere haloselüloz da denir. Haloselülozlar selülozlar ve hemiselülozlardan oluşur. Haloselüloz hidroliz edilirse C<sub>6</sub> ve C<sub>5</sub> şekerleri, üronik asitler ve asetil gruplar elde edilir. C<sub>6</sub> şekerleri glikoz, mannoz ve galaktozdur. C<sub>5</sub> şekerleri ise başlıca ksiloz ve arabinozdur. Her bir bileşiğin oranı bitki kaynağına göre değişir (Beyatlı, 1996).

Lignoselülozik doğal kaynakların temel bileşenleri selüloz, hemiselülozlar, ligninler, özütlenebilir maddeler ve inorganiklerdir. Doğada selüloz; çeşitli nişasta, pektin ve hemiselüloz gibi polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Hemiselülozlar ise galaktoz, mannoz, ksiloz, arabinoz ve diğer şekerlerle; üronik asitlerin polimerleri ve heteropolimerlerini içerirler. Bunlara ek olarak, doğadaki hemen hemen her selüloz, selüloz-lignin karışımı halinde bulunur. Tablo 8'de doğadaki bazı lignoselülozik maddeler ile bileşenleri görülmektedir.

Tablo 8. Bazı lignoselülozik maddeler ve bileşenleri (Parisi, 1989).

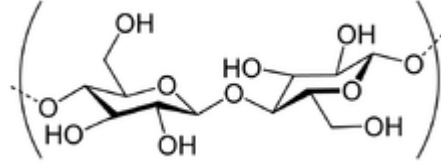
| <b>Biyokütle</b>           | <b>Selüloz (%)</b> | <b>Hemiselüloz (%)</b> | <b>Lignin (%)</b> |
|----------------------------|--------------------|------------------------|-------------------|
| Kozalaklı ağaçlar          | 40 - 50            | 20 - 30                | 25 - 35           |
| Şeker kamışı               | 40                 | 30                     | 20                |
| Yaprakları dökülen ağaçlar | 40 - 50            | 30 - 40                | 15 - 20           |
| Mısır koçanı               | 45                 | 35                     | 15                |
| Buğday sapı                | 30                 | 50                     | 15                |



### 1.2.7.1. Selüloz

Bitki dünyasında en fazla bulunan ve en basit yapıya sahip olan, aynı zamanda hücre duvarı yapısında yer alan yapısal polisakkaritlerin en önemlilerinden birisi selülozdur (Eriksson ve ark., 1990).

Selüloz, glukoz ünitelerinin  $\beta$ -1,4 bağları ile bağlanması sonucu oluşmuş bir homopolimerdir. Selüloz molekülünün büyüklüğü (polimerizasyon derecesi) bitki hücresinin duvarında bulunan ikincil duvarda her molekülde 500'den daha az glukoz biriminin bulunmasına bağlı olarak değişir (Ljungdal ve Eriksson, 1985). Selülozun yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir (Valenzuela, 2006;tr.wikipedia.org).



Şekil 1. Selülozun yapısı

Selüloz; bütün bitki, ot ve ağaçların temel yapı taşıdır. Selülozun en önemli görevi bitkilere sağlamlık, diklik ve destek sağlamaktır. Doğada saf halde bulunmaz. Odunun ağırlıkça %40'ını, ketenin %60-85'ini pamuk liflerinin %85-90'ını selüloz oluşturur (Johansson, 1999). Genellikle selülozun bitki hücre duvarındaki oranı hücre tipine ve evresine göre değişmektedir. Örneğin; birincil duvarın kuru ağırlığının %20-40'ı selülozdan oluşurken ikincil duvarın %40-60'ı selülozdan meydana gelmektedir (Nugzar, 1997). Pamuk tohumunun ikincil duvarının %100'ü selülozdur. İkincil hücre duvarı mikrofibrilleri birincil hücre duvarı mikrofibrillerine göre daha yoğundur ve daha çok selüloz kristalleri içerir.

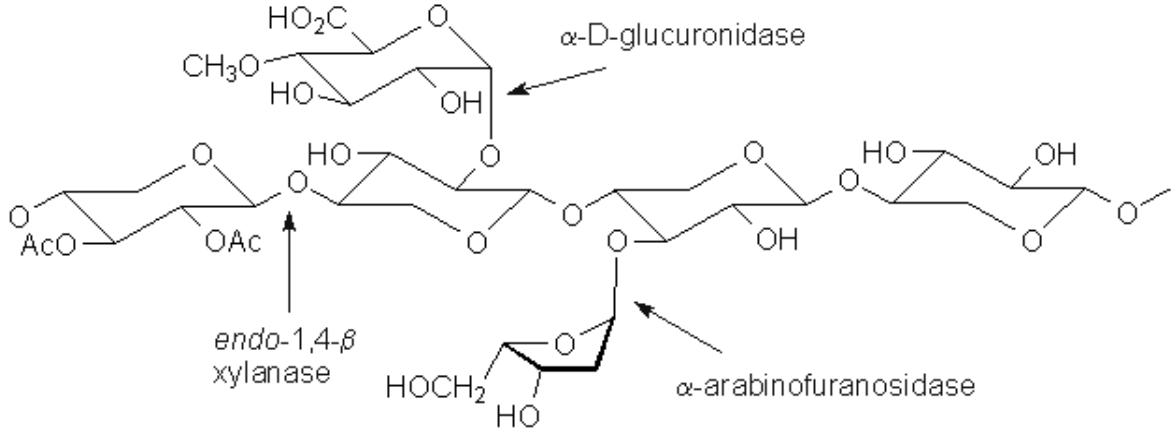
Selüloz doğada hemen hemen hiçbir zaman tek başına bulunmaz. Genellikle diğer bitkisel maddelerle beraber bulunur. Bu selülozun doğal ortamda parçalanmasını etkilemektedir. Selüloz fibrilleri öncelikle hemiselüloz, pektin ve proteinlerin dahil olduğu diğer polimerlerin matriksine gömülmüş haldedir. Selüloz, hücre duvarına turgor basıncına dayanabilecek gerilebilir bir kuvvet verir. Eğer hücre duvarındaki su lignin ile değiştirilirse yüksek bir kuvvet elde edilir.

Doğada birkaç çeşit selüloz bulunmaktadır. Bunların hepsi de endüstri açısından önemlidir fakat değişik amaçlar için kullanılırlar. Selüloz türleri birbirinden a,b,d harfleriyle ayırt edilir. A- selüloz, pamuktaki selüloz türüdür. Bütün türler arasında en önemli olanıdır. “Hemi-selüloz” adını alan b-selüloz ve d-selüloz ise asitler ve bazlara karşı daha az dayanıklı moleküller dallanmış halde ve daha kolay kopabilme özelliğine sahiptir (Anonim, 1984).

### **1.2.7.2. Hemiselüloz**

Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Selüloz gibi kristalin bir yapıya sahip değildir. Hemiselülozlar, odundaki selüloz olmayan başlıca polisakkaritlerdir (Şekil 2). Hücre çeperindeki polisakkaritlerin %20-35 ‘ini oluşturmaktadırlar. Odunun üç ana bileşeni arasında ısıya en duyarlı olanı hemiselülozlardır ve 200-260 °C arasında bozunurlar. Hemiselüloz ve selüloz odundaki holoselülozu oluşturur. Hemiselülozlar, selülozdan bazı özellikleri ile ayrılır (Yoon ve ark., 2005). Odunun diğer elemanlarından ayrıldıktan sonra seyreltik alkali çözeltisinde ve kaynayan suda çözünebilirler.

Hemiselülozların kimyasal yapısı hakkında bugün çok az şey bilinmektedir. Ama şu açıkça bilinmektedir ki hemiselülozlar selülozdan daha heterojendir (Robert ve ark., 2001). Hemiselüloz polimerleri (DP (Degree of Polimerization): 150-250) oldukça amorf ve düzensiz dallanmalara sahiptir; düz zincirler şeklinde düzenlenmiş selüloza göre reaksiyonlara daha duyarlıdır. Hemiselülozlar kendilerini oluşturan şeker birimlerine göre; ksilanlar, mannanlar, arabinoksanlar, glikomannanlar ve glikoksilanlar şeklinde isimlendirilirler (Mutlu, 1990). Ksilanlar, hemiselülozik yapı içinde nicelik açısından önemli yer tutarlar. Kara bitkilerinin ligninli dokularındaki hemiselülozların temel bileşenini oluştururlar.



Şekil 2. Hemiselüloz yapısı (<http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood14.html>)

Olgunlaşmış odunların % 20-25'i, otların % 15-20'si ve yumuşak odunların önemli bir kısmı ksilanlar ve glikomannanlardan oluşur. Tahıl sapları ile tohum kabuklarının da, kuru ağırlık olarak % 20-30'u ksilanlardır (Aspinal, 1970). Ksilanlar, selülozla birleşik halde buldukları gibi, ligninle de etkileşim içindedirler. Polisakkaritlerin hemiselüloz grubunun temel bileşenini oluşturan ksilanlar, bitkilerden alkali çözeltilerle özütlenebilirler (Whistler, 1953).

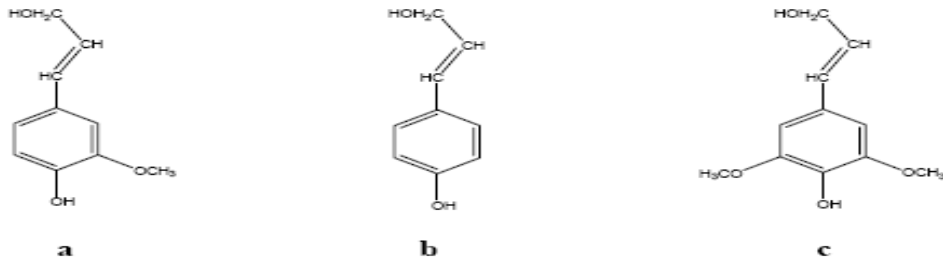
### 1.2.7.3. Lignin

Bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan madde olarak da bilinir. "Odunun özü" de denen su geçirmez bir yapıya sahiptir. Yaşlanmış ölü hücrelerin selüloz çeperleri üzerinde birikerek bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından korur (Martinez ve ark., 2001). Lignin bir glikozit olup kolayca glukoz ve aromatik bir alkole ayrıştırılabilmektedir. Bu glikozit koniferin olarak adlandırılır. Bu bileşikten türeyen alkole de buna uygun olarak koniferil alkol denilmiştir (Strayer ve ark., 2002). Potasyum permanganat ile ligninin oksidasyonu sonucu hemipin asitleri ve türevleri meydana gelmektedir (Sfountoulakis, 2002). İğne yapraklı ağaç odunları lignininden esas itibari ile "guayasil" kalıntısı taşıyan parçalanma ürünleri elde edilmesine karşılık, yapraklı ağaç odunu lignininden yukarıdaki ürünlerin yanı sıra aynı seri içinde "şiringil" kalıntısı taşıyan ürünlerde elde edilmektedir (Elke ve ark., 1997).

Lignin bir karbonhidrat olmamakla beraber fonksiyonları bakımından karbonhidratlara yakın bir maddedir. Hücrede sekonder çeper yapısına büyük oranda iştirak eder. Hücre çeperini oluşturan selüloz misellerin arasını amorf lignin doldurur ve böylece dokuda odunlaşma meydana gelir (Hirofimi ve ark., 1999). Çam ağaçlarının iğnelerinde yoğun miktarda bulunan ligninin, çürüyüp toprağa karışması uzun bir zaman aldığından çam ağaçlarının altında birikir. Bu biriken maddeler yavaş yavaş çözüldükçe toprakta asit birikmesi olur. Ayrıca alt tabakadaki bitkiler oluşan bu iğne yumağının altında kaldığı için ışık alamayarak çürürler (Breen, 1999).

Parçalanma ürünlerinden anlaşılmaktadır ki; ligninin temel yapı taşı bir aromatik çekirdek ile bir propan zincirinden oluşmaktadır. Burada molekülün bazı yerlerinde çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Bu gruplar sayesinde çeşitli diğer birimlere bağlanabilme olasılıkları ortaya çıkmaktadır. Ligninin temel yapı taşı veya temel birimi fenil propan olarak adlandırılmaktadır. Fenil propan üyeleri çok çeşitli tarzlarda birbirlerine bağlanarak lignini meydana getirirler (Adosinda ve ark., 2002).

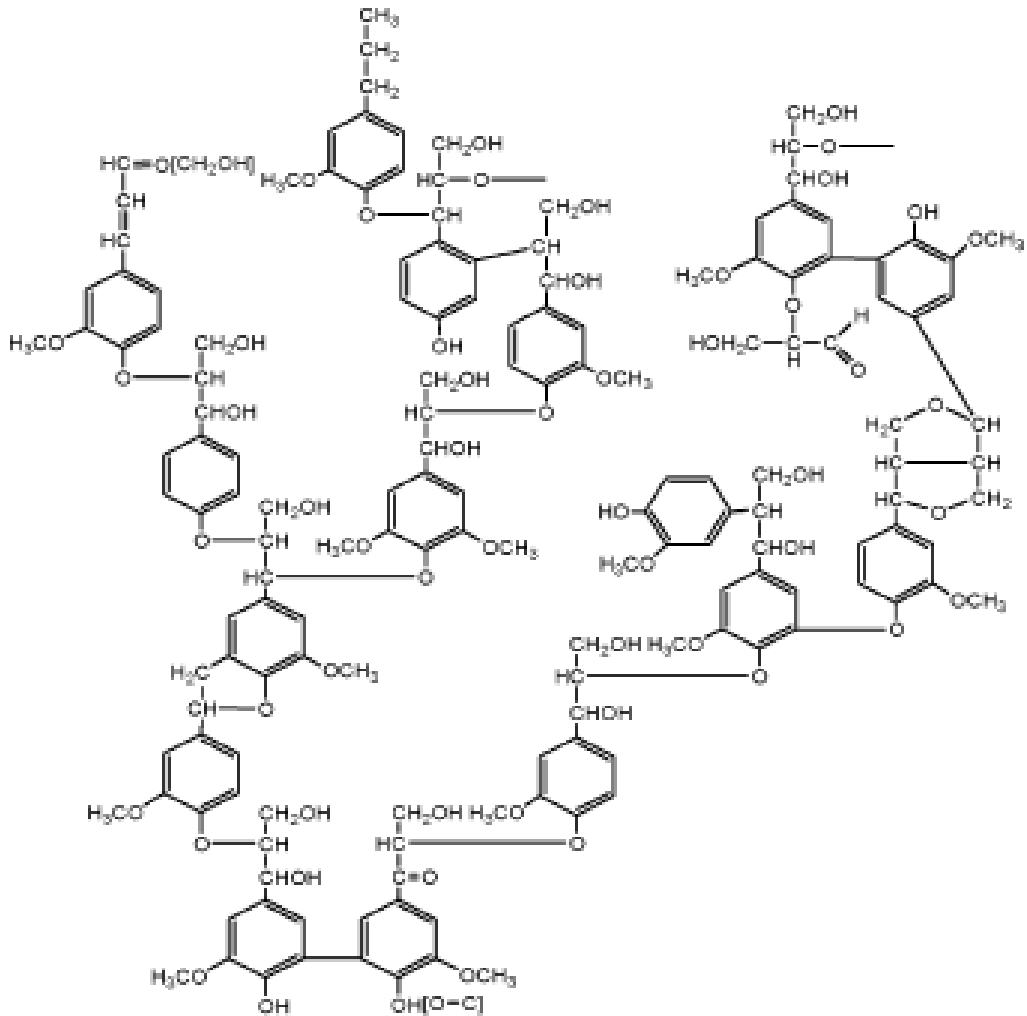
Lignin kimyasal olarak polisakkaritlere bağlı olarak bulunur. Bunca çalışmalara rağmen lignin hakkında yeterli bilgi elde edilememiştir. Bunun nedeni elde etme esnasında; özütleme aşamasında maddenin doğasının bozulmasıdır. Bu yüzden kimyacılar odun özünü (lignini) doğada bulunduğu biçimiyle elde edememekte, asıl madde yerine türevlerini incelemek zorunda kalmaktadırlar. Lignin; kağıt üretiminde kükürtdioksit, sodyum sülfite ya da sodyum hidroksit gibi maddeler yardımı ile odun hamurundan ayrılır. Ayrılan bu lignin kendisinden yararlanılacak uygun bir kimyasal teknolojinin yokluğu nedeniyle ile çoğunlukla yakılır. Ligninin birimleri Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Lignini oluşturan yapılar a) koniferil alkol; b) *p*-kumaril alkol; c) şiringil alkol (Valanzuela, 2006)

Ligninin kimyasal yapısını incelediğimizde birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana geldiğini görürüz. Bu maddeler koniferil alkol, sinapil alkol ve *p*kumaril alkoldür.

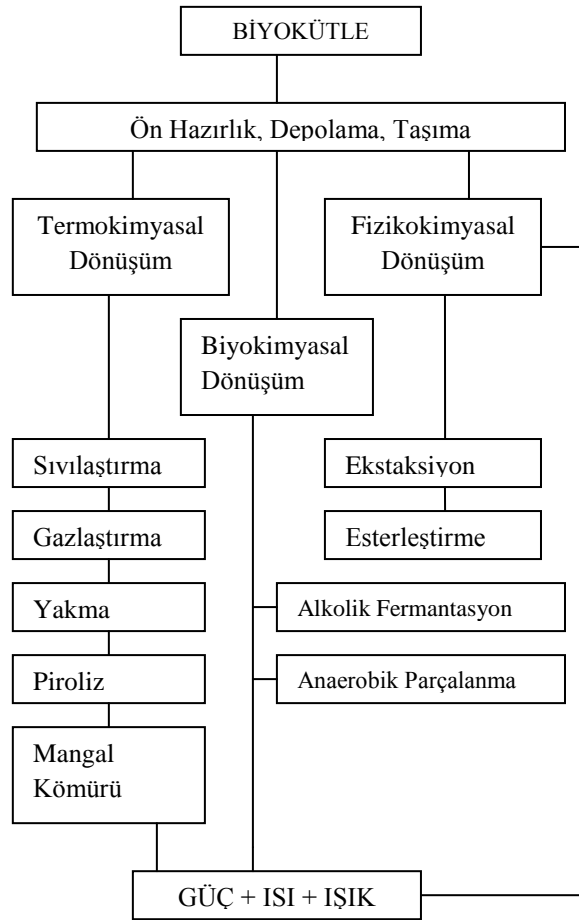
Lignin asitlerle kolayca hidroliz olmaz. Bu alkoller içinde koniferil alkol esas bileşen olup, kozalaklı ağaçların lignininde %90, yayvan yapraklı ağaçların lignininde ise %50 oranında koniferil alkol bulunur. Ligninin tek karbon/enerji kaynağı olarak mikroorganizmalar tarafından kullanılamaması standart zenginleştirme yöntemleri ile lignini degrade eden mikroorganizmaların izolasyonunu güçleştirmektedir (Crawfort, 1981). Buğday samanına ait ligninin kimyasal yapısı için bir önerme Şekil 4'da gösterilmiştir.



Şekil 4. Buğday samanı lignininin önerilen yapısı (Sun ve ark., 1997).

### 1.2.8. Biyokütle Enerji Dönüşüm Sistemleri ve Çevre Teknolojileri

Biyokütle ve diğer organik atıkların enerji amaçlı kullanılması için çeşitli dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Ön işlemden geçirilmiş atıkların elektrik, ısı ve ışık ihtiyacı olarak kullanılması durumunda uygulanan teknolojiler başlıca üç grupta toplanır. Bunlar; termokimyasal dönüşüm, fizikokimyasal dönüşüm ve biyokimyasal dönüşümdür. Günümüzde enerji amaçlı kullanılan atıkların büyük bir kısmı termokimyasal yöntemle ısı ve elektriğe dönüştürülmektedir. Şekil 5' de çeşitli dönüşüm yöntemleri verilmiştir (<http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/projeler/gubre.doc>).



Şekil 5. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Organik madde ve sudan meydana gelen biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan teknolojinin basit ve çabuk uygulanabilir olması, enerjinin az masrafla dönüştürülmesi, ekonomik olması, yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, doğadaki mevcut olan dengeyi bozmaması, su, hava ve çevre kirliliğine yol açmaması gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir ( Olgun vd., 2000).

Biyokütleden enerji sağlanmasının yanında mobilya, kağıt, yalıtım maddesi yapımı gibi daha bir çok alanda da yararlanılmaktadır. Enerji olarak kullanılmasında ise katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır.

Biyometanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra yine biyokütleden elde edilen gübre, hidrojen, metan ve odun gibi daha bir çok yakıt türü saymak olanaklıdır. Tablo 9’da biyokütle kaynaklarından elde edilen yakıtlar, uygulama alanları ve biyokütlenin çevrim yöntemleri verilmiştir ( www.youthforhab.org.tr).

Teknolojide biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar; nem oranı (% olarak su miktarı), karbon/nitrojen oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyokütleler için bu değerlerin bilinmesi son derece önemli olmaktadır. İçinde % 35’ten daha fazla su ihtiva eden biyokütle termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir. Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa bu ürün alkol fermantasyonu ve anaerobik fermantasyon için uygundur.

Tablo 9. Biyokütle Kaynaklarında Kullanılan Çevrim Teknikleri, Elde Edilen Yakıtlar ve Uygulama Alanları ( www.youthforhab.org.tr).

| <b>Biyokütle</b>  | <b>Çevrim Yöntemleri</b> | <b>Yakıtlar</b> | <b>Uygulama Alanları</b> |
|-------------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| Orman Atıkları    | Havasız Çürütme          | Biyogaz         | Elektrik Üretimi         |
| Tarım Atıkları    | Piroliz                  | Etanol          | Isınma                   |
| Enerji Bitkileri  | Doğrudan Yakma           | Hidrojen        | Su Isıtma                |
| Hayvansal Atıklar | Fermantasyon             | Metan           | Otomobiller              |
| Organik Çöpler    | Gazlaştırma              | Metanol         | Uçaklar                  |
| Algler            | Hidroliz                 | Sentetik Yağ    | Roketler                 |
| Enerji Ormanları  | Biyofotoliz              | Dizel           | Ürün Kurutma             |

Nem oranının yanında parça boyutu da uygun dönüşüm sisteminin seçiminde önemli bir parametredir(Olgun vd.,2000). Biyokütlenin çevrim teknolojileri şöyle sıralanabilir.

#### **1.2.8.1 Piroliz**

Piroliz, biyokütleden oksijensiz ortamda organik moleküllerin parçalanarak gaz elde etme işlemidir. Bu yöntem ile katı yakıttan sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir. Biyokütlenin geride kül ve cüruftan başka bir şey bırakmayacak şekilde hava ile belirli bir basınç altında ısıtılması sonucunda yanar nitelikte gaz üretilmektedir. Üretilen bu gaz hidrojen ve karbon monoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayinde ana madde olarak da kullanılabilir (Tutuş ve Akgül, 2001).

#### **1.2.8.2. Karbonlaştırma**

Karbonlaştırma, odun ve maden kömürü gibi organik maddelerin havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğramasıdır. Karbonlaştırma işlemi sonucu açığa çıkan gaz bileşenleri ise; yaklaşık olarak %50 CO<sub>2</sub>, %35 CO, %10 CH<sub>4</sub> ve %5 diğer hidrokarbon ve H<sub>2</sub>'dir. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler ise sulu kısım ve katrandır (www.kimyamühendisi.com; Olgun vd., 2000).

#### **1.2.8.3. Gazlaştırma**

Gazlaştırma, karbon içeren biyokütle gibi katıların yüksek sıcaklıkta bozunması ile yanabilir gaz elde etme işlemidir. Gazlaştırmada kullanılan biyokütle kaynaklarını üç ayrı sınıfta incelemek mümkündür. Bunlar; mısır sapsarı, buğday, pirinç, ayçiçeği vb. bitkilerin samanları ile tarım atıkları, ceviz kabuğu, erik, kayısı çekirdekleri vb. gıda işleme sonrası oluşan atıklar ile orman ürünleri atıklarıdır ( www.youthforhab.org.tr).

#### **1.2.8.4. Doğrudan Yakma**

Yakma, biyokütlenin içindeki yanabilir maddelerin oksijenle hızlı kimyasal tepkime verme işlemi olarak tanımlanır. Mısır, ayçiçeği sapsarı gibi tarım atıkları içindeki yanabilir maddeler, karbon, hidrojen ve potasyum gibi bazı metalik elementlerdir.



Kimyasal tepkime sonucu çevredeki havanın oksijeni tüketilmekte ve ısı ile birlikte ortaya karbondioksit, su buharı ve bazı metal oksitler çıkmaktadır (Olgun vd., 2000).

#### **1.2.8.5. Havasız Çürütme**

Havasız çürütme, biyokütlenin mikroorganizmalar yardımıyla oksijensiz ortamda fermantasyona uğrayarak, hemen her yerde kullanılacak bir yakıt ve değerli bir gübre haline dönüştürülmesidir. Bu yöntemle biyokütleden üretilen gaz yakıtlar arasında en iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan biyogazdır. Havasız çürütme yöntemi; çevrim işleminin veriminde kullanılan biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (www.kimyamuhendisi.com; Kırımhan, 1981).

#### **1.2.8.6. Fermantasyon**

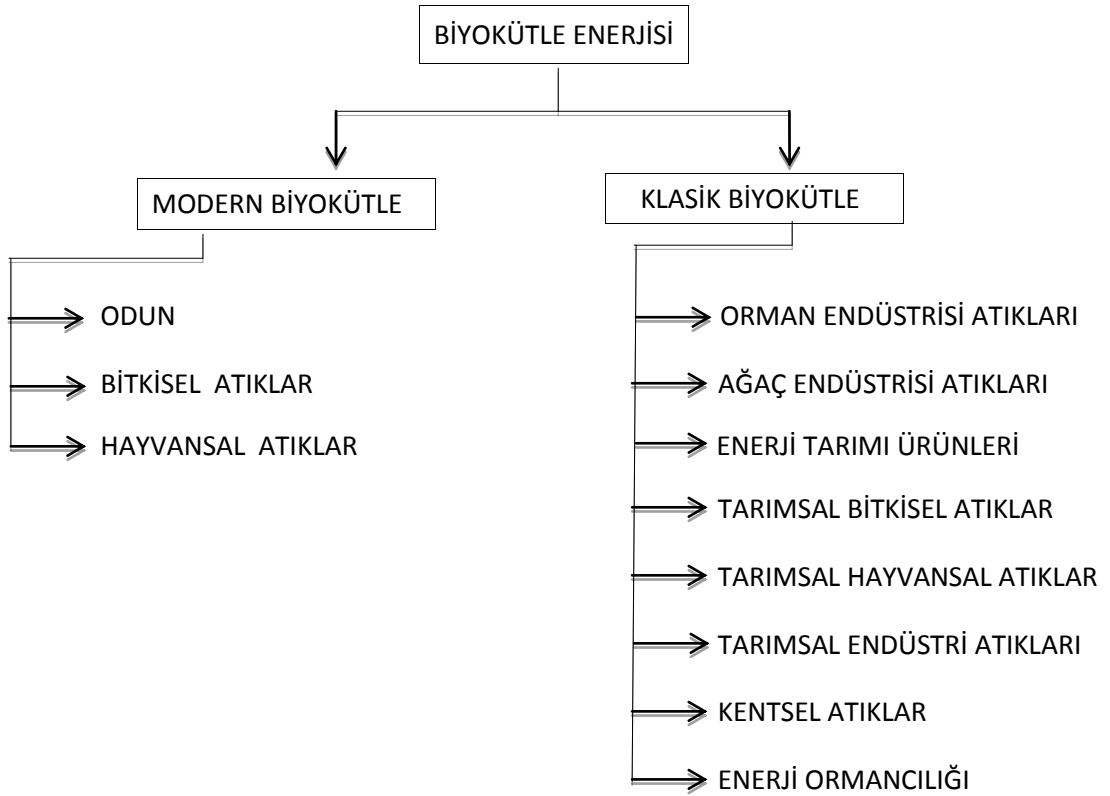
Fermantasyon; bazı mikroorganizmaların ürettiği enzimlerin etkisiyle organik maddenin üç temel ögesi olan karbon hidratları, proteinleri ve yağları parçalayarak, CO<sub>2</sub>, asetik asit ve çözülebilir uçucu organik maddelere dönüştürme işlemidir (www.kimyamuhendisi.com).

#### **1.2.9. Biyokütle Enerji Kaynakları**

Genel olarak biyokütle enerjisi; doğada yaygın olarak mevcut tarımsal kökenli ürünlerden; değişik fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle üretilen, ticari özelliğe sahip, temel ve belirli özellikleri standartlaştırılmış olan katı, sıvı ve gaz haldeki bitkisel enerji kaynaklarıdır (Taşyürek ve Acaroğlu, 2007). Dünyada çeşitli formlarda bulunabilen biyokütle enerjisi farklı yöntemler kullanılarak birçok sektörde biyoenerji üretiminde kullanılabilir. Odun, odun artıklarının ve elyafın endüstri sektöründe, enerji bitkilerinin, kısa süreli rotasyon bitkilerinin ve tarımsal atıkların tarım sektöründe, ormanlardan elde edilen atıkların elektrik, ısınma, ısı-güç üretimi ve diğer biyoenerji çeşitlerinin üretiminde kullanıldığı görülmektedir.

Biyokütle enerjisi, yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu, yerli ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Biyokütle enerjisi kullanımı klasik ve modern olmak üzere iki grupta incelenir (Şekil 6). Klasik biyokütle enerjisi, geleneksel ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından (özellikle tezekten) oluşur (Ültanır, 1998).

Klasik biyokütle enerji kullanımının temel özelliği, ilkelden gelişmişine kadar çeşitli yakma araçları ile biyokütle materyalden enerjinin direkt yanma tekniği ile elde olunmasıdır. Sanayileşmemiş kırsal toplumlarda kullanımı yaygındır. Modern biyokütle kaynakları, enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji tarımı ürünleri, tarım kesiminin bitkisel artıkları ve hayvansal atıkları, kentsel atıklar, tarımsal endüstri atıkları biçiminde sıralanır (Şekil 7).



Şekil 6. Biyokütle enerjisi kaynaklarının sınıflandırılması (Ültanır, 1998).



a) mısır atıkları



b) şeker kamışı küspesi



c) orman endüstrisi atıkları



d) prina



e) Prina çekirdek kısmı



f) pamuk küspesi

Şekil 7. Modern biyokütle kaynakları

Söz konusu biyokütle materyal, alçak ve yüksek biyokütle yakıt teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. Biyokütle yakıtlar (Şekil 8), biyokütle briketi ve alkolden sentetik ham petrole kadar uzanır (Ültanır, 1998).



a) briket



b) biyodizel



c) biyoetanol



d) biyogaz

Şekil 8. Biyokütleden elde edilen yakıtlar

Ayrıca, biyokütle içinde, fosil yakıtlarda bulunan kansorejen maddeler ve kükürt çok az olduğu için, çevreye son derece az zarar verilir. Bütün bunların ötesinde, bitki yetiştirme, güneş var olduğu sürece devam edeceği için, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır. Modern biyokütle kaynakları ve teknolojilerinin çevresel üstünlükleri şunlardır:

- Toprak ve su kirliliği daha azdır.
- Mikro-iklim denetimine yardımcı olur.
- Toz soğurma özelliği vardır.
- Erozyon ve orman yangını denetimi sağlar.

#### **1.2.10. Türkiye' nin Biyokütle Potansiyeli**

Türkiye'nin orman alanı %27 oranı ile 20,7 milyon hektar alan kapsamaktadır. Orman alanlarının tamamı verimli orman niteliğinde olmayıp, ürün verebilen orman alanı 9,9 milyon hektar (%48) dir. Geriye kalan 10,8 milyon hektar (%52) orman alanı ise verim gücü düşük ormanlardan ya da tamamen verimsiz bozuk, makilik ve çalılıklardan oluşmaktadır. Ülkemizde orman varlığının %31'ine karşılık gelen 6,4 milyon hektarlık alan baltalık (normal, bozuk, çok bozuk) ormandır. Bunun 4 milyon hektarlık çok bozuk baltalık orman alanının enerji ormancılığına konu olabileceği söylenebilir (Saraçoğlu, 2001).

Türkiye ormanlarından Orman Genel Müdürlüğü tarafından kesilen yıllık ortalama 18 milyon m<sup>3</sup> ağaç hacmi yanı sıra orman içi ve orman çevresinde yaşayan vatandaşların kaçak olarak devlet ormanlarından kestikleri ağaç hacmi ve ayrıca tapulu arazilerdeki şahıs ormanlarından kesilen yıllık ortalama ağaç hacmi toplamının 10 milyon m<sup>3</sup> olduğu ve toplam olarak devlet ve özel şahıs ormanlarından yıllık kesilen ağaç hacminin 28 milyon m<sup>3</sup> olduğu tahmin edilmektedir. Bir ağacın yaklaşık % 25 'inin dallar, gövde kabuğu ve kesim sonrası arta kalan uç parçadan oluştuğu düşünülürse Türkiye ormanlarında her yıl yaklaşık 7 milyon m<sup>3</sup> kadar ağaç atıklarının ormanda kaldığı ve bunun büyük bir oranının nakliye masraflarını karşılamadığı için ormanda çürümeye terk edildikleri bilinmektedir.

Ormanlarda çürütülen bu çok büyük miktardaki ağaç atıkları yanı sıra her yıl ülkemizde tarımsal üretim sonrası yaklaşık 56 milyon ton bitki sapı ve atıklarının da enerji üretiminde değerlendirilmeleri sağlandığında ülkemiz de biyokütle atıklarından enerji üreten ülkeler gibi biyoenerjiden yararlanmayı gerçekleştirmiş olacaktır (Saraçoğlu, 2010).

Yapılan hesaplara göre; orta verimdeki bir arazi parçası üzerinde bir hektar tarladan yılda ortalama 80-100 ton yaş veya 25-30 ton kuru biyokütle elde edilmektedir. Böyle bir bölge için yıllık ortalama yağış tutarı 250 mm civarındadır. İklim koşulları açısından daha uygun olan yarı tropik bölgelerde ise verim, hektar başına 40 ton biyokütle düzeyine çıkabileceği kesindir. Biyokütleden elde edilen enerjinin birim maliyeti diğer yakıtlarla yarışabilecek durumdadır. Kuru biyokütlenin ısı değeri ise 3.800-4.300 kcal/kg arasında değişmektedir (Anonim, 2011e). Türkiye; biyokütle materyal üretimi açısından, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun olan bir ülkedir. Türkiye'de kültürel yetiştiriciliğe ve gıda üretimi dışında fotosentezle kazanılabilecek enerjiye bağlı olarak biyokütle enerjisi brüt potansiyeli teorik olarak 135-150 milyon TEP/yıl kadar hesaplanmakla birlikte, kayıplar düşüldükten sonra net değer 90 milyon TEP/yıl olacağı varsayılmaktadır. Ancak, ülkenin tüm yetiştiricilik alanlarının yıl boyu yalnızca biyokütle yakıt üretim amacıyla kullanılması olanaklı değildir. Olabilecek en üst düzeydeki yetiştiriciliğe göre teknik potansiyel 40 milyon TEP/yıl düzeyinde bulunmaktadır. Ekonomik sınırlamalarla 25 milyon TEP/yıl değeri, Türkiye'nin ekonomik biyokütle enerji potansiyeli olarak alınabilmektedir (Akpınar, vd., 2008). Türkiye tarımsal atıklar ile ürün atıkları açısından bol kaynaklarına sahiptir.

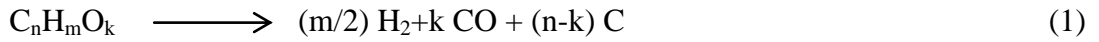
Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı verilerine göre toplam biyokütle potansiyeli 8,6 MTEP seviyesinde olup, bunun 6 MTEP kadarı ısınma amaçlı kullanılmakta ve 2009 yılı değerleriyle 63 MW işletme halinde, 24 MW da inşaat halinde kurulu güç bulunmaktadır (Anonim, 2009).

### 1.3. Piroliz

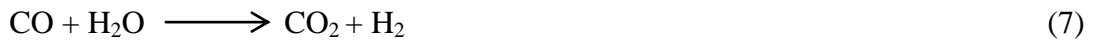
#### 1.3.1. Pirolizin Tanımı ve Özellikleri

Yunancadan türeyen piroliz, vakumda, inert ortamda ya da atmosferde organik içerikli maddelerin ısı bozunması anlamını taşımaktadır. Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere çok çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu karmaşık tepkimeler, biyokütlenin ana ürünlere ayrılması ya da rafinasyonu olarak da ifade edilebilir. Ana piroliz reaksiyonu ve kısmi reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Iwasaki,2003).

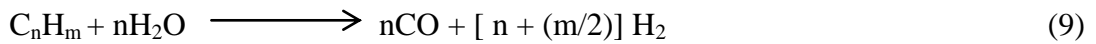
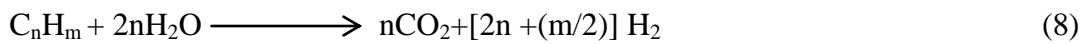
Ana piroliz reaksiyonu,



Kısmi reaksiyonlar,



Biyokütleden piroliz ile hidrojen üretimi süreci basit olarak (8) nolu eşitlik ile ifade edilmektedir. Ancak ana reaksiyonun yanında bazı kısmi reaksiyonlarda aynı anda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Demirbaş, 2001).

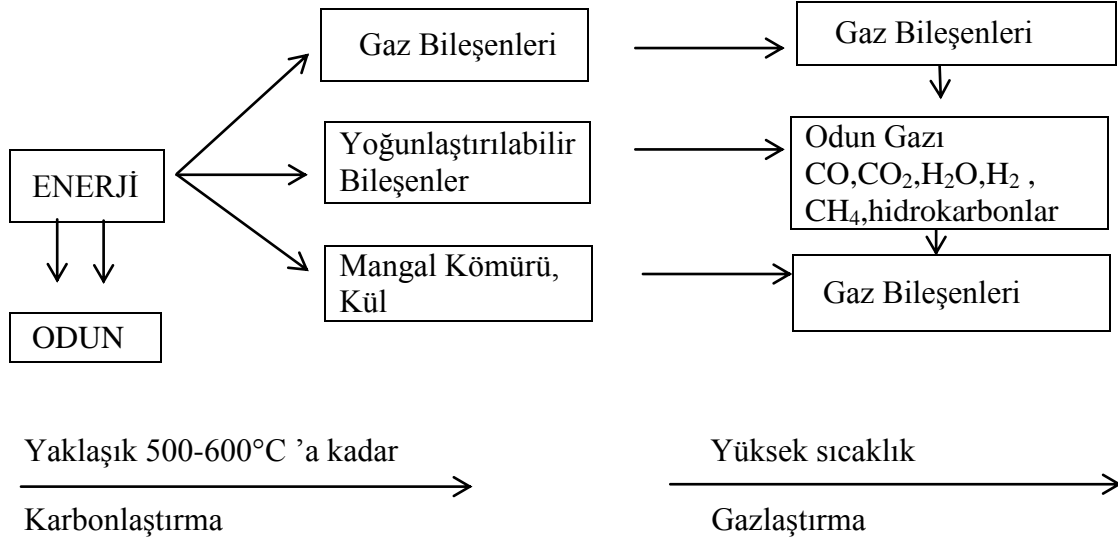


Normal reforming şartlarında, yüksek hidrokarbonların ( $C_nH_m$ ) buhar reforming reaksiyonu [eşit.(8)]; metan reformingi [eşit.(10)] ve shift reaksiyonunun [eşit.(11)] aksine tersinmezdir. Piroliz yöntemi ile büyük miktarlarda hidrokarbon buharından,  $H_2$  gazı elde edilebilir [eşit. (10) ve (11)].

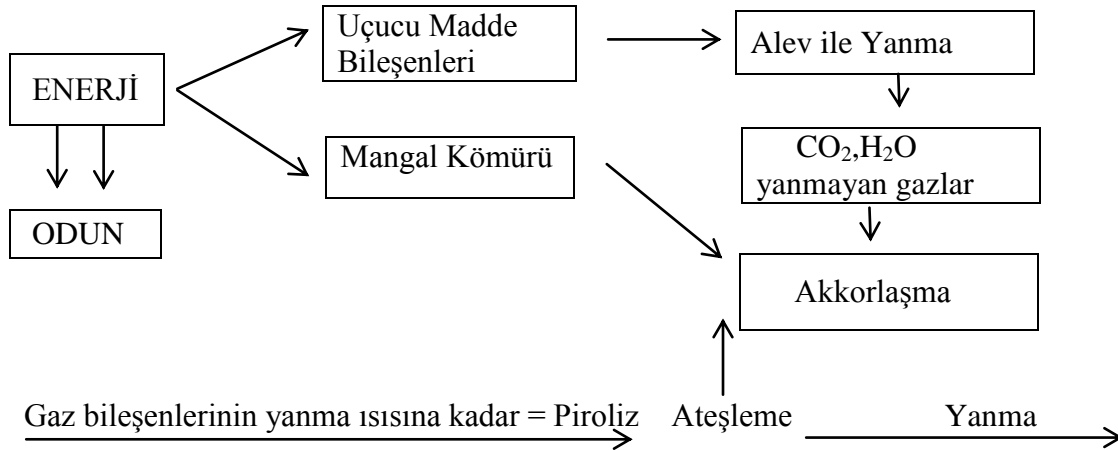
Organik atıklardan hidrojen üretimi reaksiyonları,



Şekil 9 ve 10'da iki farklı oksijen ortamında odunun termal parçalanması görülmektedir. Oksijensiz ortamda 500-600 °C'a kadar yapılan ısıtmada; gaz bileşenleri, uçucu yoğunlaşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül açığa çıkar, yüksek sıcaklığa çıkıldığında ise gaz bileşenleri ve odun gazı açığa çıkar (Yaman 2004).



Şekil 9. Odunun oksijensiz ortamda pirolizi



Şekil 10. Odunun oksijen ortamda pirolizi

### 1.3.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen başlıca faktörler; sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz ortamıdır.

**Sıcaklık:** Piroliz, ısı bozundurma işlemi olduğuna göre sıcaklık önemli bir parametredir. Materyalin pirolizi sıcaklığın etkisi ile başlar ve devam eder. Genel olarak artan sıcaklık ile piroliz dönüşümünün arttığı, katı veriminin azaldığı görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa dek ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$  civarı) artmakta daha sonra azalmaktadır. Artan sıcaklık ile hem piroliz dönüşümünün artmasına hem de belli bir sıcaklıktan sonra sıvı veriminin düşmesine paralel olarak gaz ürün verimi artar (Eken 2007). Sıcaklığın ürün verimine etkisi olduğu gibi ürün bileşimine de etkisi vardır. Örneğin selüloz,  $250$  ila  $270^{\circ}\text{C}$ 'ye yavaşça ısıtıldığında büyük oranda CO, CO<sub>2</sub> içeren önemli miktarda gaz oluşur. Karbon oksitlerin, hidrokarbonların ve hidrojenin miktarı artan sıcaklıkla değişir. Düşük sıcaklıklarda hidrojen ve hidrokarbonlar az iken karbon oksitler daha çoktur. Sıcaklık arttıkça hidrokarbonlar artar. Bunların artışı hidrojen oluşumunun baskın olduğu  $700^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam eder. Yine artan sıcaklıkla karbonoksitler ve hidrokarbonlar gittikçe azalır (Klass 1998). Sonuç olarak uygulanan piroliz sıcaklığına göre ürün verimleri değiştiği gibi bileşimleri de değişmektedir (Eken 2007).

**Isıtma Hızı:** Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı olmak üzere iki tür piroliz vardır. Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızından dolayı kalma süresi de düşük olup saniye hatta mili saniye mertebesindedir. Yavaş pirolizde ise kalma süresi uzun olup metalurjik kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesine ulaşabilmektedir. Hızlı pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından biri de uçucu ürün veriminin yüksek olmasıdır. Çünkü yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler ikincil, üçüncül parçalanma reaksiyonları verebilmektedir. Hızlı pirolizin bir diğer avantajı ise bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü açısından olup yavaş ısıtma koşullarında bozunma ürünlerinin kontrolü güçtür (Erşahan ve Sara, 1996).

**Parçacık Boyutu:** Pirolizde ısı ve kütle aktarımı olduğu göz önüne alınırsa parçacık büyüklüğünün etkili olacağı söylenebilir. Genellikle artan parçacık büyüklüğü ile ısı ve kütle aktarımına karşı dirençler artar bu da ürünlerin verimini ve bileşimlerini etkileyebilir. Parçacık büyüklüğünün bir diğer etkisi de kullanılan reaktöre bağlı olarak ortaya çıkar. Örneğin serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık büyüklüğü kalma süresini etkiler. Akışkan yataklı reaktörlerde ise parçacık büyüklüğü minimum akışkanlaşma hızına etki eder (Eken 2007).



Piroliz ortamı: Piroliz inert ortamda yapılan bir işlem olduğu için bu amaçla N<sub>2</sub>, He gibi gazlar eşliğinde yapılır. Bu gazlar hem inertliği sağlar, hem de oluşan uçucuların ortamdan uzaklaştırılmasını temin eder. Uçucuların bu şekilde ortamdan hızla uzaklaştırılması bunların ikincil bozunma reaksiyonlarına girmesini önleyerek sıvı ürün veriminin artmasını sağlayabilir. İner ortam vakumla da sağlanabilir. Buna vakum pirolizi denir. Piroliz ortamı olarak inert gazların yanı sıra reaktif ortam da kullanılabilir. Örneğin reaktöre hidrojen gazı beslenebilir. Bu durumda işleme hidropiroliz denir (Eken 2007).

### 1.3.3. Piroliz ve Yanma

Piroliz ve yanma arasında birçok farklar vardır. Bu farklar Tablo 10'de gösterilmiştir(<http://www.iukmk.org/dokumanlar/piroliz-dokuman-432.html>).

Tablo 10. Piroliz ve Yanma arasındaki farklar

| <b>Yanma</b>   | <b>Piroliz</b>  |
|--|---|
| O <sub>2</sub> ' li reaksiyonla termik parçalanma              | O <sub>2</sub> 'siz reaksiyonla termik parçalanma                           |
| Yanma sıcaklığı 800°C - 1200°C                                 | Piroliz sıcaklığı 500°C - 1000°C  |
| <b>Ürünler</b>   |   |
| Katı oksitlenmiş maddeler                                      | Katı: indirgenmiş katı  |
| Oksitlenmiş maddeler(Kül + Curuf)                              | Kömür   |
| <b>Kalıntıları</b>   |   |
| Sıvı: su   | Sıvı: su, hidrokarbonlar  |
| Gaz : CO <sub>2</sub> , SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , vs | Gaz: H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , etan, propan, |
| Ekzotermik reaksiyon   | Endotermik reaksiyon  |
| Çöpün bileşiminin değişimine az duyarlı                        | Çöpün bileşiminin değişimine duyarlı  |

### 1.3.4. Pirolizden elde edilen ürünler

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır (Gerçel, 1997). Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilmesi gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

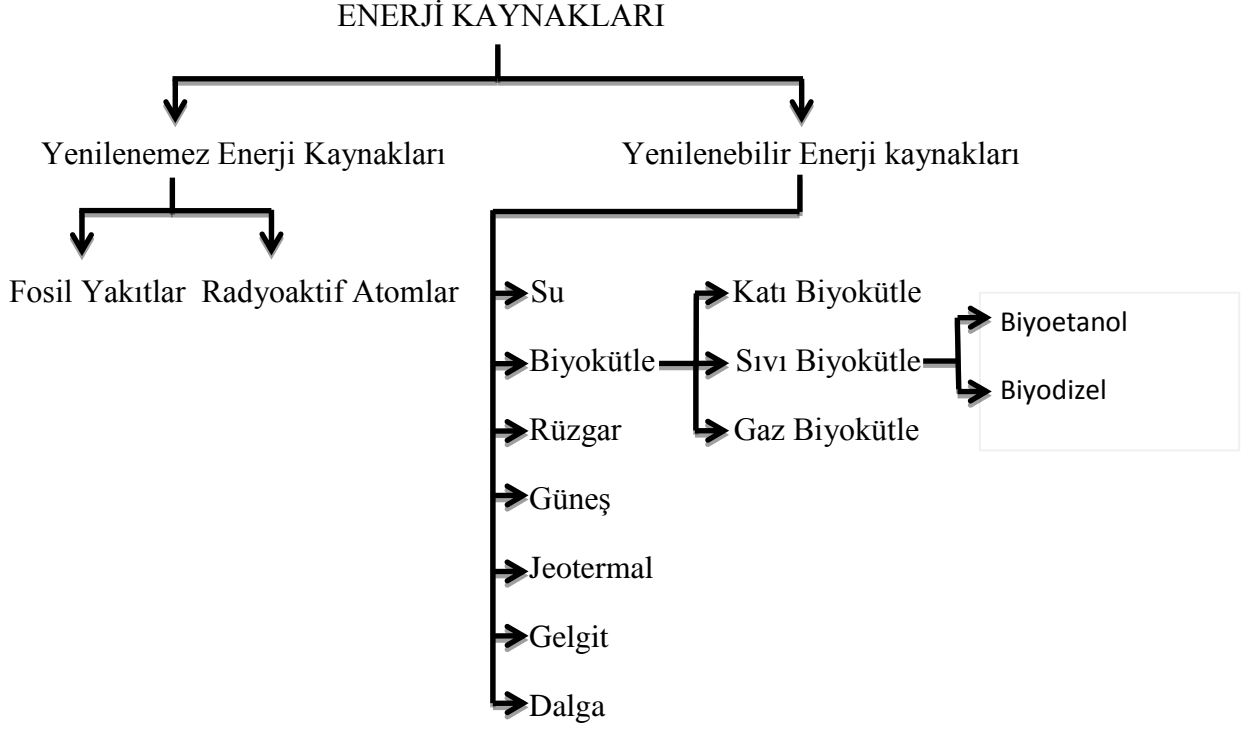
Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük mol kütleli bileşiklerle, yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek mol kütleli organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleye benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, bioyağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerden olan katı ürün, char veya biyoyakıt olarak da adlandırılır. Katı ürün gerek elementel ve kaba analizi gerekse bazı yüzey özellikleri bakımından hammaddeden farklıdır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabilmesi gibi yüzey özellikleri uygunsa doğrudan değilse aktifleştirmeden sonra adsorban olarak kullanılabilir. Ayrıca katı ürünü su buharı, CO<sub>2</sub> gibi reaktiflerle gazlaştırmak da mümkündür. Koklaşabilen kömürlerin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürüne ise kok adı verilir ve metalürji sanayiinde kullanılır (Eken 2007).

### 1.3.5. Biyoyakıtlar

Enerji kaynakları, oluşumlarındaki zaman sürecinin uzunluğu bakımından iki ana sınıfa ayrılmaktadır. Bunlardan birincisi, meydana gelişleri çok uzun yıllar alan petrol, kömür, doğal gaz gibi klasik enerji kaynakları ile ağır radyoaktif atomların oluşturduğu yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Yenilenmeleri çok uzun bir süre aldığı için yenilenemez denilen bu klasik enerji kaynaklarını kendi içinde fosil yakıtlar ve radyoaktif atomlar olarak sınıflamak mümkündür (EIA,2009a).

Enerji kaynaklarının ikincisi ise, oluşumları yenilenemez enerji kaynaklarına kıyasla daha kısa bir zaman sürecinde gerçekleşen ve su, rüzgâr, güneş, jeotermal, gel-git, dalga ve biyolojik kütle (biyokütle) alt sınıflamalarından oluşan yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.



Şekil 11. Enerji Kaynakları

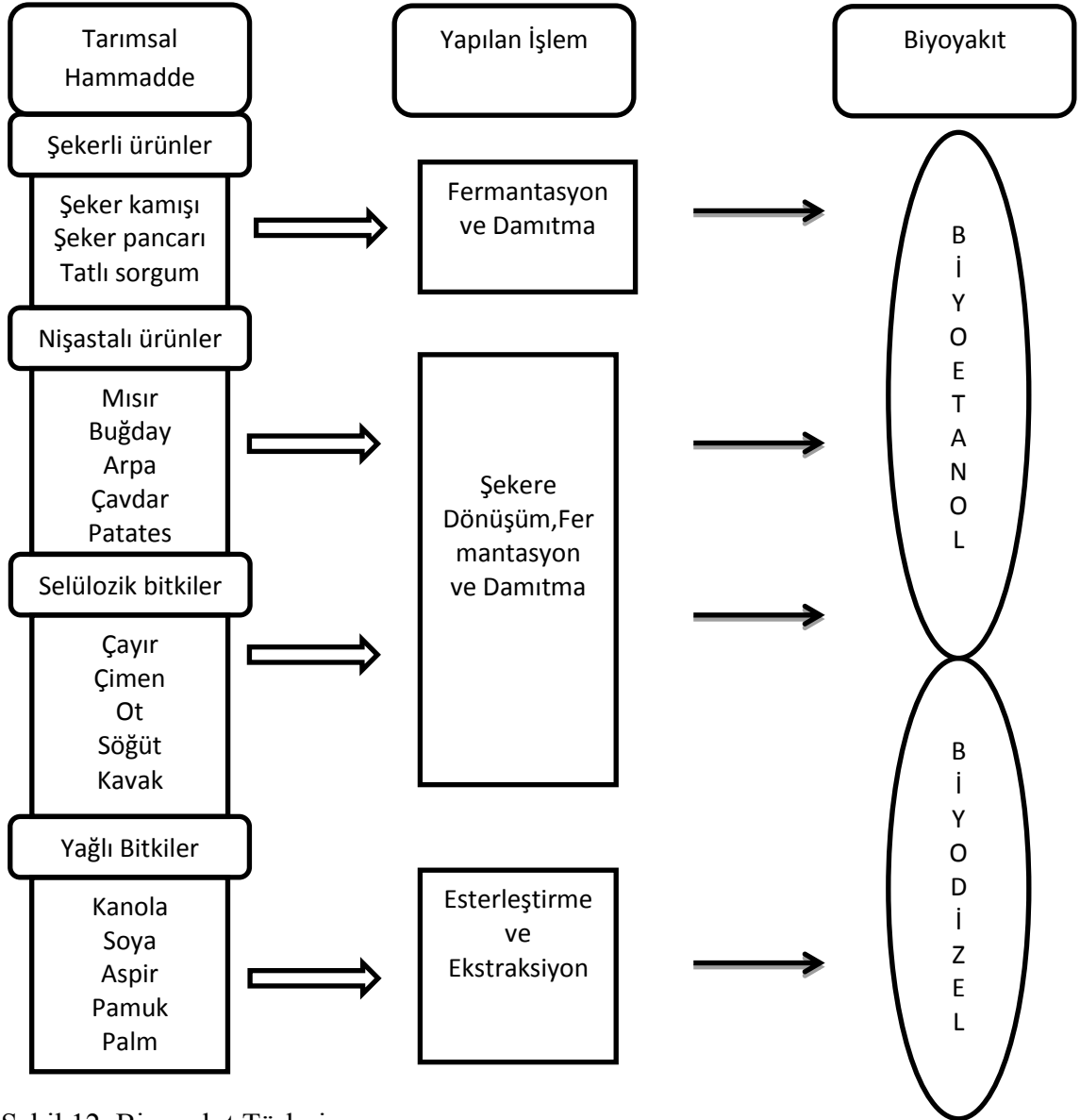
Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle, “100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanmaktadır.”(Acaroğlu ve Ültanır, 2000). Biyokütle enerji kaynağının kullanım alanlarına bakıldığında yüzde 80 gibi çok büyük kısmının konutların ısınmasında, yüzde 18’lik bölümünün sanayide ve yüzde 2 gibi çok küçük kısmının ise ulaştırma sektöründe kullanıldığı görülmektedir(FAO,2008a). Enerji kaynaklarının alt başlıkları Şekil 11’de gösterilmiştir.

### 1.3.5.1. Biyoyakıt Çeşitleri

Kimyasal içeriği ve üretim sürecinde kullanılan hammadde tipine göre farklılık arz eden biyoyakıt çeşitleri arasında biyoetanol, biyodizel, biyometanol, biyodimetileter, biyoetiltersiyerbutileter ve çeşitli bitkisel yağlar bulunmakla birlikte bunların günümüzde en yaygın ve popüler olanları biyoetanol ve biyodizeldir (Ar,2007).

Bu çalışmada biyoyakıt çeşitlerinin kapsamı, literatürdeki yaygın kullanımı ve kamuoyundaki genel algılanması da dikkate alınarak sadece biyoetanol ve biyodizel ile sınırlandırılmıştır.

Biyoyakıtların üretiminde kullanılan tarımsal hammaddelerin çeşitleri, üretim sürecinde yapılan işlemler ve elde edilen biyoyakıt türleri Şekil 12’de özetlenmiştir. Şeklin incelenmesinden de görüleceği üzere; nişastalı ve selülozik bitkiler şekere dönüştürülüp fermantasyon ve damıtma işlemine tabi tutulurken, şekerli bitkilere doğrudan fermantasyon ve damıtma işlemi uygulanarak biyoetanol elde edilmektedir. Diğer yandan, esterleştirme ve ekstraksiyon işlemi sonucu yağlı tohumlu bitkiler biyodizele dönüştürülmektedir (FAO,2008a).



Şekil 12. Biyoyakıt Türleri

### **1.3.5.1.1. Biyoetanol**

Biyoetanol, üretim sürecinde hammadde olarak arpa, buğday, mısır, şeker pancarı, şeker kamışı, patates, maniok ve odunsular gibi kimyasal içeriğinde nişasta, şeker veya selüloz içeren bitkilerin kullanıldığı ve benzinle çalışan taşıt motorlarında yakıt olarak kullanılabilen bir biyoyakıt çeşididir. Ülkeler biyoetanol üretimlerinde arazi ve iklim koşullarına göre farklı hammaddeleri kullanmakla birlikte, dünyada en çok kullanılan biyoetanol hammaddesi şeker kamışı ve mısırdır (Dillon at al,2008:VIII).

Enerji değeri görece düşük olan biyoetanol, aynı miktar benzinden elde edilen enerjinin yaklaşık yüzde 66'sı kadar enerji sağlamaktadır. Buna karşın, oktan seviyesi benzine kıyasla daha yüksek olan biyoetanolün benzinle harmanlanarak kullanılması motor performansını artırmaktadır (FAO,2008a).

### **1.3.5.1.2. Biyodizel**

Biyodizel, hammaddesi kanola, ayçiçeği, soya, aspir, pamuk, jatrofa, palm gibi yağlı tohumlu bitkilerden elde edilen bitkisel yağlar ile hayvansal yağların yanı sıra bitkisel ve hayvansal atık yağlar olan ve motorinle çalışan araçlarda yakıt maddesi olarak kullanılabilen bir biyoyakıt çeşididir.

Biyoetanole kıyasla daha yüksek enerji verimliliği olan biyodizel, motorinin enerji içeriğine en yakın biyoyakıttır. Motorinin sağladığı enerji miktarının yaklaşık yüzde 88-95'ini sağlayan biyodizel, motorinle karıştırıldığında yakıtın yağ oranını ve setan miktarını yükselterek, ayrıca motorun performansını da artırmaktadır (FAO,2008a).

### **1.3.5.2. Biyoyakıt Üretimini Tetikleyen Faktörler**

Biyoyakıt üretiminin gerisinde birçok faktör bulunmakla birlikte, bu faktörlerin öncelik sırası ülkeden ülkeye değişmektedir. Brezilya ve ABD 1970'lerde petrol fiyatlarında meydana gelen aşırı artışla birlikte, büyük oranda ithal ettikleri petrolün bütçeye getirdiği yükü düşürme düşüncesi ile biyoetanol üretimine başlamışlardır. Son yıllarda bu ülkelerdeki amaca benzer şekilde, birçok ülke artan enerji fiyatlarının bütçeye yükünün azaltılması niyetiyle biyoyakıt üretimine yönelmiştir.

Biyoyakıt üretimini teşvik eden diğer önemli etken ise enerji arz güvenliğinin sağlanmasıdır. Başta ABD ve Çin gibi ülkeler büyük oranda ithal ettikleri petrole olan bağımlılıklarını azaltmak ve alternatif kaynaklarla birlikte enerji arz güvenliğini sağlamak amacıyla biyoyakıt üretimine ağırlık vermişlerdir.

Diğer yandan, 2000'li yıllarda ortaya çıkan çevresel sorunların önlenmesinde biyoyakıtları bir çare olarak gören AB ülkeleri, biyoyakıt kullanımını küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi çevresel sorunların önlenmesi amacıyla artırmak istemişlerdir. Son olarak, tarım sektöründe istihdamın ve gelirin artırılarak kırsal kalkınmanın sağlanması amacıyla, başta Almanya olmak üzere diğer AB ülkelerinin biyoyakıt üretimine yönelmelerini sağlamıştır (Henniges and Zeddies, 2007:349).

### **1.3.6. Piroliz Çeşitleri**

Torrefaksiyon, yavaş piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere üç çeşit piroliz bulunmaktadır.

#### **1.3.6.1. Torrefaksiyon (Torrefaction)**

Torrefaksiyon, oksijensiz ortamda ılımlı piroliz anlamında kullanılmaktadır. Örneğin odun biyokütlesinin pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C'a kadar olan sıcaklık bölgesi olup burada su, CO<sub>2</sub>, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar CO ve glikoz açığa çıkar. Üçüncü bölge 280- 500°C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. Dördüncü bölge 500°C'in üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Burada torrefaksiyon bölgesi ikinci bölge olup, sadece uçucu bazı organik maddelerin uzaklaştırılmasını ve reaktif hemiselüloz fraksiyonunun bozunmasını içerir. Biyokütlenin karbon içeriği ve kalori değeri artar, kuruma işlemi gerçekleşir.

Bu proses, gazlaştırma öncesi biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmada önemli bir aşamadır (Prins,2006).

Odunda bulunan selüloz fraksiyonu 300- 375 °C, hemiselüloz tabakası 200-300 °C, lignin tabakası 300-500 °C" de bozunmaktadır. Böylece farklı sıcaklıklarda bozunan fraksiyonlardan farklı yakıt eldesi mümkün olabilecektir.

Piroliz konusunda literatürde çok fazla çalışma varken, piroliz reaksiyonları, mekanizması ve kinetiğinin daha iyi anlaşılması için torrefaksiyon hakkında daha fazla çalışma gerekmektedir (Shafizadeh,1985).

### **1.3.6.2. Yavaş Piroliz**

Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıl uygulanan bir yöntemdir ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmektir. Odunun yavaş pirolizinde biyokütle yaklaşık olarak 500°C' ye ısıtılır ve buhar alıkonma zamanı 5 ile 30 dk arasında değişmektedir. Hızlı pirolizde olduğu gibi buhar hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşmaz, böylece buhar fazındaki bileşenler tamamen odun kömürü olana kadar veya ortamda oluşacak herhangi bir sıvı ürün kalmayana kadar birbirleriyle reaksiyona girmeye devam ederler. Geleneksel pirolizde ki kullanılan bu ısıtma hızı , hızlı pirolizde olandan daha yavaştır. Biyokütle ya yavaş ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. Biyokütle tamamen odun kömürüne dönüşene kadar buharın ortamdan uzaklaştırılmasına izin verilir. Yavaş ve hızlı ısıtma hızında vakum piroliz ayrı bir değişkendir. Yavaş ısıtma hızı ve hızlı ısıtma hızları çoğu açıdan keyfidir (Yaman,2004; Mohan vd.,2006; Bridgwater, 2006).

### **1.3.6.3. Hızlı Piroliz**

Hızlı piroliz yüksek sıcaklıklarda biyokütlenin oksijen yokluğunda hızlı bir şekilde ısıtılarak buharları, aerosoller ve bazı odun kömürü gibi katıları oluşturmak için parçalanma işlemidir. Buhar ve aerosollerin soğutulup yoğunlaştırılmasından sonra ısı değeri yaklaşık olarak fuel-oil' in ısı değerinin yarısına eşit olan koyu kahverengi bir sıvı oluşur. Hızlı piroliz prosesinde kullanılan biyokütle türüne bağlı olarak ağırlıkça %60-75 oranında sıvı ürün, %25 oranında odun kömürü ve %10-20 arasında gaz ürünler elde edilmektedir. Atık üretilmez, çünkü biyoyakıt ve odun kömürü kullanılabilir ve gaz ürünler ise yeniden prosese gönderilebilir. Hızlı piroliz yavaş pirolize göre, çok daha hızlı ısıtma yapılır. Piroliz prosesleri daha yüksek sıvı ürün verebilmek için dikkatli bir şekilde kontrol edilmektedir. Hızlı bir piroliz prosesinde kontrol edilmesi gereken dört farklı özellik vardır. İlk olarak çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızları kullanılır, ikincisi iyi bir şekilde kontrol edilen piroliz sıcaklığı bu sıcaklık 420-500°C' dir.

Üçüncü olarak ise kısa buhar alıkonma zamanı yaklaşık olarak 2 saniyeden daha düşük ve son olarakta piroliz buharları ve aerosoller bio-oili oluşturmak için hızlı bir şekilde soğutulmalıdır. Hızlı ısıtma ve hızlı soğutma piroliz sıvı ürünlerini oluşturur aksi takdirde yapılmazsa, uzun süre ısıyla muamele olan sıvı buharları içerisindeki yüksel molekül ağırlıklı türlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüşmesine neden olmaktadır. Yüksek reaksiyon hızı odun kömürü oluşumunu en aza indirmektedir. Bazı şartlar altında ise hiç odun kömürü oluşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklardaki hızlı piroliz işleminde ana ürün gaz olmaktadır (Fagbemi vd., 2001; Yaman,2004; Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006).

Odunun ana bileşeni olan selülozun pirolizi, normal piroliz sıcaklıklarının üzerinde olmaktadır. Hızlı pirolizi için gerekli olan değişkenlerin düzenlenmeleri gerekmektedir, bunlar; ham maddenin kurutulması, parçacık büyüklüğü, ön işlemler, reaktörün tasarım şekli, ısı kaynağı, ısı transferi, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı, buhar alıkonma zamanı, ikincil kraking, odun kömürü ayrılması, kül ayrılması ve sıvı toplanmasıdır (Mohan vd., 2006).

Sıvı ürün elde etmek için kullanılan prosesin temel özellikleri şunlardır:

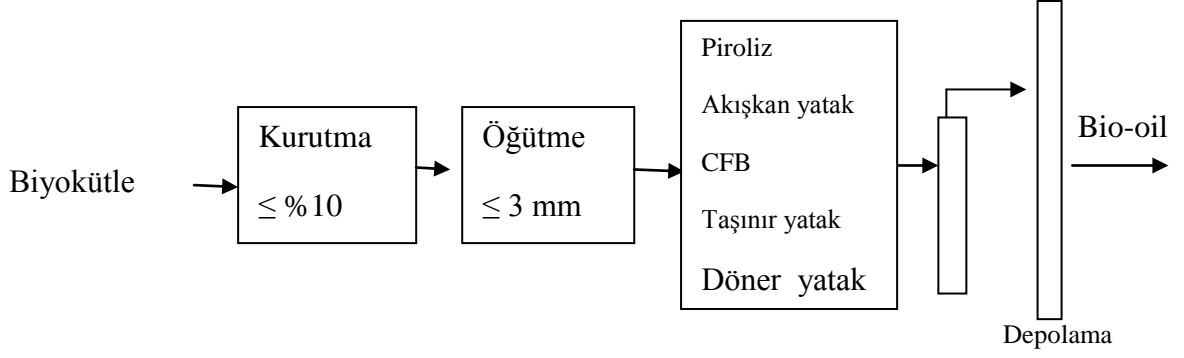
- Proses sırasında ısıtma hızının ve ısı transfer hızının yüksek olması
- Piroliz sıcaklığının uygun olarak seçilmesi gerekir ki bu da yaklaşık olarak 400-500°C arasında olmalı
- Buhar alıkonma zamanının iki saniyeden daha az olması
- Daha fazla piroliz sıvısı elde etmek için buharın hızlı soğutulması

Kurutulmuş biyokütleye uygulanan hızlı piroliz işlemi ile birlikte %75'e kadar sıvı ürün elde edilmektedir. Sıvı ürünün yanında procese ısı sağlamak için kullanılan katı ve gaz ürünler elde edilmektedir.

Hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı üründe bulunan su içeriğini %15'in altında tutabilmek için biyokütlenin orijinal nem içeriğinin %10'dan daha düşük olması gerekmektedir. Ayrıca reaksiyonun daha hızlı gerçekleşebilmesi için ham maddenin parçacık boyutunun 2 mm'den daha düşük olması gerekmektedir.

Piroliz için her hangi bir biyokütle çeşidi kullanılabilir, fakat genellikle bu amaç için odun tercih edilmektedir. Tipik bir hızlı piroliz prosesi Şekil 12'de gösterilmektedir (Bridgwater, 2006).





Şekil 12. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği (Bridgwater, 2006)

## 1.4. Ekserji

### 1.4.1. Ekserjinin Tanımı

Çevre sıcaklığında çalışan enerji sistemleri için, “kullanılabilir enerji” olarak da bilinen ekserjiyi, enerjinin faydalı kısmı olarak düşünebiliriz. Yani enerjinin faydalı kısmı, enerjinin başka enerji formuna dönüştürülebilir kısmıdır. Bir madde ya da bir enerji akışına bağlı ekserji; baca gazı, soğutma suyu ve ısı kaybı şeklinde çevreye atılır. Hem ekserji tahribi hem de ekserji kaybı, termodinamiğin ikinci kanun analizi de denilen “Ekserji Analizi”nden saptanır. Termodinamiğin ikinci kanunu, hem bir enerji taşıyıcının gerçek termodinamik değerini hem de proses ya da sistemlerden olan kayıpların ve gerçek termodinamik yetersizliklerin hesaplarının yapılabilmesi sonucu ile bir enerji dengesini tamamlar ve geliştirir. Ekserji tahribi direk olarak sistem içindeki tersinmezliklerin sonucudur.

Ekserji kavramı, bazı bilim adamları tarafından aşağıdaki şekillerde tanımlanmıştır:

- Ekserji, tersinmez sistemler veya süreçlerde, entropi üretiminin neden olduğu kullanılabilir enerji kaybını belirleyen bir ifadedir (Hepbaşlı, 2008).
- Bir termodinamik sistemin ekserjisi, sistemin sadece çevresiyle etkileşimi durumunda, sistemin çevresiyle tümüyle termodinamik denge haline gelirken, elde edilebilecek maksimum teorik yararlı iş (mekanik veya elektrik işi) olarak tanımlanır (Tsatsaronis, 2008).
- Bir enerji şeklinin ya da maddenin ekserjisi, onun çevre üzerinde değişim yapabilme potansiyeli, kalitesi ya da kullanılabilirliğinin bir ölçüsüdür (Dincer, 2002).

- Ekserji, sistemin çevresiyle etkileşimi sonucu, ısı transferinin sadece çevreyle olması durumunda elde edilebilecek maksimum teorik yararlı iştir (Bejan, 2006).
- Ekserji, herhangi bir maddenin, çevresiyle tersinir anlamda termodinamik denge haline gelmesi esnasında elde edilebilecek maksimum iştir (Szargut, 2005).
- Ekserji, gazlarda, sıvılarda ya da bir kütlede, herhangi bir referans ortama göre var olan dengesizliğin neden olduğu iş potansiyelidir (Ahem, 1980).
- Ekserji, enerjinin tamamen diğer enerji şekillerine dönüşebilen kısmıdır (Rant, 1964).

Kompleks termodinamik sistemlerin optimizasyonunda, termodinamiğin ikinci kanununun çok güçlü bir araç olduğunu kanıtlamıştır. İkinci kanunun ışığında mühendislik aygıtlarının performanslarının belirlenebilmesi için; kullanılabilirlik, tersinir iş, tersinmezlik ve ikinci kanun veriminin tanımlamaları ile işe başlanmıştır.

Kullanılabilirlik, verilen bir durumdaki sistemden elde edilebilen maksimum faydalı iş miktarıdır. Tersinir iş ise, belirli iki durum arasında bir proses geçiren sistemden elde edilebilen maksimum faydalı iştir. Ayrıca tersinmezlik, bir proses sırasında kaybedilen iş potansiyelidir ve bu kayıp iş potansiyeli, tersinmezliklerin sonucu olarak meydana gelir.

Örneğin sıcak yer altı suyu gibi yeni bir enerji kaynağı bulunduğu zaman ilk yapılan işlemlerden biri, kaynakta bulunan enerjinin miktarını yaklaşık olarak belirlemektir. Fakat sadece bu bilgiye sahip olmak, burada bir güç santrali yapmaya karar vermek için yetersizdir. Asıl bilinmesi gereken, kaynağın iş potansiyeli veya kaynağın iş yapma olanağıdır. Başka bir deyişle, kaynakta varolan enerjinin ne kadarının faydalı işe, örneğin bir elektrik jeneratörünü çalıştırmak için kullanılabilir işe dönüştürülebileceğinin bilinmesi gerekir. Enerjinin geri kalanı veya faydalı işe dönüştürülemeyen bölümü, sonuçta atık ısı olarak çevreye verileceği için önem taşımamaktadır. Bu bakımdan, belirli bir halde ve belirli bir miktarda enerjiden elde edilebilecek işi veren bir özelliğin tanımlanması çok yararlı olacaktır. Bu özelliğin adı “kullanılabilirliktir” (Çengel ve Boles 1996).

Kullanılabilirlik çözümlenmesinde ilk hal belirli olduğundan dolayı değişken değildir. İki hal arasında sistem tarafından yapılan en çok iş, hal değişiminin tersinir olması durumunda gerçekleşir. Bu nedenle sistemden elde edilebilecek en çok işi belirlerken tersinmezlikler göz önüne alınmaz. Son olarak, sistemden en çok işi elde edebilmek için, hal değişimi sonunda sistemin ölü halde olması gerekir. Bir sistemin ölü halde olması demek, çevresiyle termodinamik dengede bulunması anlamına gelir. Ölü haldeyken sistem,

çevre sıcaklığında ve basıncındadır. Başka bir deyişle, çevre ile ısı ve mekanik dengededir. Ayrıca sistemin çevresine göre kinetik ve potansiyel enerjileri sıfırdır. Sistemin ölü haldeki özellikleri, ( $P_o$ ,  $T_o$ ,  $h_o$ ,  $u_o$  ve  $s_o$ ) sıfır indisiyle gösterilir.

Aksi belirtilmedikçe, ölü hal sıcaklığı  $25\text{ }^\circ\text{C}$  ve basıncı 1 atm alınabilir. Bir sistemin ölü haldeki kullanılabilirliği sıfırdır. Bir sistemden en çok işi elde edebilmek için sistemin son halinin ölü hal olma zorunluluğu şöyle açıklanabilir: Sistemin son haldeki sıcaklığı eğer çevre sıcaklığının üzerinde veya altında ise, çevre sıcaklığıyla bu sıcaklık arasında çalışan bir ısı makinesi aracılığıyla iş yapılabilir. Sistemin son haldeki basıncı eğer çevre basıncının üzerinde veya altında ise bu basınç farkından yararlanarak genişleme işi yapılabilir.

Bütün bunlar değerlendirildiğinde şu sonuç elde edilebilir: Bir sistemden elde edilebilecek en çok iş, sistem belirli bir başlangıç halinden, tersinir bir hal değişimi ile çevrenin bulunduğu hale (ölü hal) getirilirse elde edilir. Bu değer, sistemin verilen başlangıç halinde, yararlı iş potansiyelini veya iş yapma olanağını göstermektedir ve kullanılabilirlik (ekserji) diye adlandırılır. Ekserjinin, bir ısı makinesinin gerçek bir uygulamada yapabileceği iş olarak düşünülmemesi gerekir. Bu tanım, bir makinenin termodinamiğin yasalarına ters düşmeden yapabileceği işin üst sınırını belirler. Bir sistemin kullanılabilirliğiyle yaptığı iş arasında küçük veya büyük bir fark her zaman vardır. Bu fark mühendisler için daha iyinin sınırlarını çizer. Verilen bir halde sistemin ekserjisi, sistemin özelliklerinin yanı sıra, çevre koşullarına, başka bir deyişle ölü hale bağlıdır. Bu bakımdan ekserji sadece sistemin değil, sistem çevre ikilisinin bir özeliğidir. Çevreyi değiştirmek kullanılabilirliği artırmanın bir yolu olabilir, fakat kolay bir yol olmadığı açıktır (Çengel ve Boles 1996).

Pak ve Suzuki (1997) çalışmalarında bölge ısıtılması ve soğutulmasında kullanılan gaz türbinli kojenerasyon sistemlerin ekserjetik değerlendirmesini yapmışlardır. Çalışmada iki farklı gaz türbini ele alınmıştır. Bunlardan birincisi ikili akışkan çevrimi, ikincisi ise kombine çevrimdir. Çalışmada modelleme yapılarak; yüksek ısı sağlanması istenildiğinde ikili akışkan çevriminin ekserjetik veriminin yüksek olduğu, düşük ısı sağlanması istenildiğinde ise kombine çevrimin ekserjetik veriminin yüksek olduğu sonuçlarına varılmıştır. Bunun yanında ikili akışkan ekserji verimi, maksimum ısı sağlandığında kombine çevrimden daha yüksek, minimum ısı sağlandığında ise kombine çevrimin ekserji verimi ikili akışkan çevrimine göre daha yüksek değerdedir. Çalışmada ayrıca, ısı

ihtiyacının bilinmesi durumunda bölge ısıtmasında ne tip bir kojenerasyon sisteminin kullanılabileceğinin kriterleri ortaya koyulmuştur.

Fiaschi ve Manfrida (1998) birleşik yarı kapalı gaz türbininin ekserji analizini yapmışlardır. Sistemin en çok ekserji kaybının nerelerde olduğunun tespiti için sistem elemanlarının tek tek analizi yapılmıştır. Analizler ayrıca sistemin farklı çalışma koşulları için de yapılmıştır.

Çalışmada; yanma, ısı geri kazanım jeneratörü ile su karıştırma ve su geri kazanım sistemlerinin ekserji kaybı bakımından en yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu sistemler genel santral ekserji kayıplarında yaklaşık % 80 gibi büyük bir paya sahiptir. Sistemin ikinci kanun veriminin % 49 ile % 53 aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sistemde ayrıca yoğuşturucu ve ısı değiştirici gibi bazı kritik elemanların, çalışma parametrelerine bağlı olarak sistemin genel performansını etkilediği görülmüştür.

Dincer ve Al-Muslim (2001) Rankine çevrimli buhar – güç santralinin termodinamik analizini yapmış olup, birinci ve ikinci kanun analizlerini incelemiştir. Çalışmada enerji ve ekserji verimlilikleri değişik sistem parametreleri için ayrı ayrı yapılmıştır. Bu parametreler; kazan sıcaklığı, kazan basıncı, kütsel debi ve çıkış değerleri olarak ele alınmıştır. Kazan sıcaklık ve basınç değerleri 400 – 500 °C ve 10 – 15 MPa değerleri arasında seçilmiştir. Bu değerler seçilirken gerçek çalışma şartları göz önünde bulundurulmuştur. Hesaplanan enerji ve ekserji verimlilikleri gerçek veriler ve diğer literatür çalışmalarıyla karşılaştırılmıştır ve uygunluğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonuçları olarak sistem optimizasyonunda ekserji analizinin iyi bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir.

Çengel vd. (2002) çalışmalarında karıştırma işleminin tersinmez bir işlem olduğunu belirterek proses içinde ekserji kayıplarının ortaya konması gerektiğini bildirmişlerdir. Yapılan çalışmada bu tarz sistemlerin geniş bir alanda kullanıldığı fakat kullanılabilirlik ve ekserji olarak çok fazla avantajlı olmadığı görülmüştür. Bazı karışım prosesleri incelenerek sistemlerin büyümesinin ekserji kayıpları bakımından nasıl sonuçlar doğurabileceği gözlemlenmiştir. Çalışma sonunda iki farklı sistemin birleştirilmesinin enerji bakımından olumlu fakat ekserji bakımından olumsuz sonuçlar doğurduğu görülmüştür. Artık enerji potansiyelinin önüne geçebilmek için sistemlerin ayrık olarak çalıştırılması gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca birleştirilecek sistemlerin benzer sıcaklık, basınç ve yapı özelliklerine sahip olması gerektiği belirtilmiştir.

Rosen ve Dincer (2003) çalışmalarında kömür yakıtlı, sıvı yakıtlı ve nükleer elektrik güç üretim sistemlerinin birim maliyetleri ve termodinamik kayıplar arasındaki

ilişkiyi ele almışlardır. Termodinamik kayıp oranlarının birim maliyet oranıyla olan ilişkisini, hem sistemin tek tek elemanları hem de santralin genel ekserji kaybını inceleyerek ortaya koymuşlardır. Yapılan bu incelemeler hem sistem elemanlarının hem de santralin iyileştirilmesinde yol gösterici olmaktadır. Sonuçlar ise hem genel anlamda hem de elektrik güç sistemlerinde termodinamik ve ekonomik analizler arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu analizler sistem iyileştirmelerinde büyük rol oynamaktadır.

Kwak vd. (2003) yaptıkları çalışmada 500 MW (Megawatt) gücünde birleşik çevrimli bir santralin ekserjetik ve termodinamik analizini gerçekleştirmişlerdir. Sisteme ait her bir eleman için kütle ve enerji korunum denklemleri uygulanmıştır. Ayrıca her bir eleman ve genel olarak sistemin ekserji ve ekserjetik maliyet analizi yapılmıştır. Eksergoekonomik model, sistemin yapısındaki elemanların maliyeti ve üretim kalitesinin bağıntısını ortaya koymaktadır. Çalışmada ayrıca bilgisayar programı geliştirilerek sisteme ait üretim maliyetleri ve bunun yanında termodinamik performansı incelenmiştir.

Rosen ve Dincer (2003) termal sistemlerdeki enerji, ekserji ve maliyet analizleri bakımından sistemler incelemiş olup modern bir kömür yakıtlı elektrik güç santrali için uygulama yapmışlardır. Çalışma hem genel santral bakımından hem de türbin, jeneratör, buhar kazanları, ısıtıcılar ve yoğunlaştırıcılar için tek tek ele alınmıştır. Buradaki en önemli noktalardan birisi termodinamik kayıpların maliyetle olan ilişkisidir. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki enerji kayıplarıyla birim maliyetler arasında kurulamayan sistematik bağıntı, ekserji kaybıyla kurulabilmektedir. Elde edilen sonuçlar sistemlerin dizaynında termodinamik kayıplar ve birim maliyetler hakkında bilgi edinilmesi bakımından yararlı olmaktadır.

Cerci (2003) çalışmasında 11,4 MW gücündeki tek buharlaştırmalı bir jeotermal santralin ekserji analizi yoluyla performansını değerlendirmiştir ve bu esnada sisteme ait gerçek çalışma verileri kullanılmıştır. Ekserji kullanımı ve kayıpları sistemin, kuyu başından buharın atılmasına kadar olan sürecinde diyagram şeklinde gösterilmiştir. Yapılan çalışmada en büyük ekserji kayıplarının; jeotermal akışkandan buharın ayrıştırılmasında, türbin – jeneratör sisteminde ve kompresörde olduğu görülmüştür. En büyük ekserji kaybının % 46,9 gibi bir değerle kullanılmayan suyun Menderes Nehri'ne atılmasıyla ortaya çıktığı belirtilmiştir. Sistemin genel ikinci kanun verimi % 20,8 olarak tespit edilmiştir. Diğer jeotermal güç santralleriyle karşılaştırıldığında sistemin verimliliğinin düşük olduğu görülmüş ve bunun sistemde yapılabilecek bazı alternatif dizayn ve geliştirmelerle iyileştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Rosen ve Dincer (2004) kömür yakıtlı bir güç santralinin enerji ve ekserji analizinde ölü hal özelliklerinin farklı seçilmesiyle elde edilen sonuçları incelemişlerdir. Sistem hem genel anlamda hem de türbin, kazan, yoğuşturucu, ısıtıcılar için ayrı ayrı incelenmiştir. Çalışma iki farklı zemin üzerine oturtulmuştur. Birincisi farklı farklı ölü hal özellikleri seçilerek elde edilen enerji ve ekserji değerleri, ikincisi ise farklı ölü hal değerleri seçimiyle tüm sistemin enerji ve ekserji sonuçlarının analiz edilmesidir.

Rosen ve Dincer (2004) yaptıkları çalışmada buhar prosesli endüstriyel ısıtmada ekserji analizini uygulayarak incelemeler yapmışlardır. Bazı alternatif konfigürasyonlarla buhar elde etme ve bu buharın ısıtma sistemlerinde kullanımını incelenmiştir. Çalışmada buharın ısıtma prosesinde kullanılmasına oranla, ekserji analizi yapıldığında buharın elektrik üretmede kullanılmasının daha verimli olduğu ortaya koyulmuştur. Çalışmada özel bir şirkete ait enerji santrali ele alınmıştır. Sistemde elde edilen veriler ve sistemin yeniden konfigürasyonunun buhar üreten diğer sistemlerin de iyileştirilmesi için yararlı olacağı belirtilmiştir. Çalışma sonunda ekserji analizinin sistem optimizasyonlarında büyük rol oynadığı sonucuna varılmıştır.

#### **1.4.2. Ekserjinin Önemli Boyutları**

Ekserji kavramının en önemli boyutlarını maddeler halinde ifade edecek olursak;

- Ekserji, sistem ve çevrenin bir arada oluşturduğu kombine çevrimden elde edilebilen maksimum teorik işittir. Buradaki sistem, verilen bir durumdan çevre ile denge durumu olan ölü duruma geçer. Ölü durumda kombine sistem enerjiye sahiptir ancak ekserjiye sahip değildir.
- Sistemin tüm durumları için ekserji, sıfıra eşit ya da sıfırdan büyüktür.
- Değeri sistem durumu ile belirli olduğundan ekserji, ekstensif özelliktir ve burada bahsi geçen çevre daha önceden belirlenmiş olmalıdır. Ekserji, birim kütle ya da birim mol başına göre yazıldığında intensif özellik olarak temsil edilebilir.
- Ekserji, sistem durumunun çevresel durumdan uzaklaşma ölçüsüdür. Verilen bir durumdaki T sıcaklığı ile çevrenin  $T_0$  sıcaklığı arasındaki fark büyüdükçe ekserji değeri de buna bağlı olarak büyür.
- Çevreye göre göreceli olarak belirlendiğinden, sistemin kinetik ve potansiyel enerji büyüklüklerinin tamamı ekserji büyüklüğüne katılır.

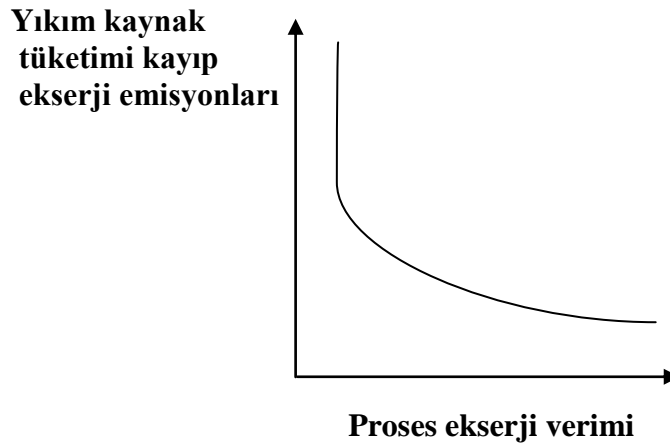
- Ekserji, kimyasal ve termomekaniksel ekserjilerin toplamı şeklinde ifade edilir. Termomekaniksel ekserji, fiziksel, kinetik ve potansiyel ekserji şeklinde sınıflandırılır.
- Ekserji, sistemler arasında transfer edilebilir ve sistemler içindeki tersinmezlikler yüzünden tahrip edilebilir. Bununla beraber ekserji, bir ekserji dengesi ile açıklanabilir (Erduranlı 1997).

### 1.4.3. Ekserjinin Önemi

Bu çalışmanın giriş kısmında da belirtildiği gibi günümüzde birincil enerji kaynaklarının sınırlı olup hızla azalıyor olması ve buna bağlı olarak da enerji maliyetlerinin hızla artmasından dolayı, termal sistemlerdeki enerji kayıplarının belirlenmesinde ekserjetik analizler büyük önem kazanmıştır. Ekserji kayıplarının azalması, yani ekserji veriminin artması halinde proste gerçekleşecek yıkım, kaynak tüketimi ve kayıp ekserji emisyonları ters orantılı olarak azalacaktır (Şekil 13).

Ekserjetik analizde, termodinamiğin II. Kanunu ve maddenin korunumu prensibi kullanılmaktadır. Tablo 11’de enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Ekserji, en kısa ifade ile kullanılabilir enerji şeklinde tanımlanmaktadır. Ekserji aynı zamanda, verilmiş bir durumda bütün diğer enerji türlerine dönüştürülebilen enerji miktarının bir ölçüsü de olmaktadır. Diğer enerji türlerine dönüşebilme özelliği enerjinin değer ölçüsü olarak alınırsa, çeşitli enerji türleri üç ayrı grupta toplanabilir:



Şekil 13. Bir prosesin ekserji verimi ile yıkım, kaynak tüketimi ve kayıp ekserji emisyonları arasındaki ilişki (Rosen ve Dincer 1997).

Tablo 11. Enerji ve Ekserji kavramlarının karşılaştırılması (Wall ve Gong 2001, Çengel vd 2002)

| <b>Enerji</b>   | <b>Ekserji</b>   |
|---|--|
| Termodinamiğin I. Kanunu ile ilgilidir.   | Termodinamiğin II. Kanunu ile ilgilidir.   |
| Daima korunur. Yoktan var edilemez veya yok edilemez.                                   | Tersinir proseslerde korunur. Tersinmez proseslerde daima kaybolur.                |
| Enerji, hareket veya hareket üretebilme kabiliyetidir.                                  | Ekserji, iş veya iş üretebilme kabiliyetidir.                                      |
| Niceliğin bir ölçütüdür.  | Niceliğin ve kalitenin bir ölçütüdür.  |
| Sadece madde ve enerji akış parametrelerine bağlı, çevre parametrelerinden bağımsızdır. | Madde ve enerji akış parametrelerinin yanı sıra çevre parametrelerine de bağlıdır. |

- Diğer enerji türlerine sınırsız veya tamamen dönüştürülebilen enerji (örneğin; mekanik enerji, elektrik enerjisi, potansiyel enerji, kinetik enerji vb.)
- Diğer enerji türlerine sınırlı(kısmen) dönüştürülebilen enerji (örneğin; iç enerji, ısı enerjisi vb.)
- Diğer enerji türlerine dönüştürülmesi imkansız enerji (örneğin; çevrenin iç enerjisi vb.)

Diğer enerji türlerine dönüştürülmesi olanak dışı olan enerjiye kullanılmaz enerji, bağlı enerji adı verilmektedir. Dolayısıyla bütün enerji türleri için en genel bir ifade şöyle yazılabilir:

$$\text{Enerji} = \text{Ekserji} + \text{Anerji} \quad (15)$$

Mekanik enerji ve elektrik enerjisi gibi enerji türlerinin anerji bölümü sifıra eşittir. Aynı şekilde çevrenin iç enerjisinin tamamı anerji olduğu için çevre enerjisinin ekserjisi de sifıra eşit olmaktadır.



Ekserji, mühendislik biliminde iki temel konuyu kapsamaktadır. Bunlar çevre ve ekonomidir. Ekoteknolojik bakımdan ise ekserji, şu üç temel konsept kapsamında ele alınmaktadır:

- En az çevresel etki, en fazla enerji ve enerji kaynaklarının ideal koşullarda işletileceği teknolojiler.
- Çevreyi kirletme potansiyelleri yüksek olan maddelerin çevresel davranışları.
- Çevresel değerlendirme, enerji ve toplum güvenliği.

Yukarıdaki temel ekserji konseptlerine bakarak ekserjinin termodinamik bir potansiyel olduğu, iş yapabilme ve kullanılabilir enerjinin bir ölçütü olduğu söylenebilir. Ekserji, aynı zamanda teknik iş yapma kapasitesi olarak da tanımlanabilir. Ekserji sadece faydalı enerji düşüncesinden oluşmayan, aynı zamanda çevreyi kirleten enerji kaynaklarının tüketiminin azaltılması ve yeni çevre dostu enerji kaynaklarının kullanıma sunulması gibi konuları da kapsayan çok önemli bir mühendislik yaklaşımıdır (Çengel ve Boles 1996).

#### 1.4.4. Entropi ve Ekserji

Kay (2002) tarafından ekserji ve entropi arasındaki farklılıklar Tablo 12’de gösterilmiştir. Karşılaştırmaya göre ekserji ve entropi zıt değildir. Ekserji, enerji dönüşümü sırasında, kazanılan enerji hakkında elde edilen yararlı bilgidir. Entropi artışı ise, enerji dönüşümü sırasında, enerji hakkında ortaya konulan belirsizliktir.

Tablo 12. Entropi ve Ekserji kavramlarının karşılaştırılması (Kay, 2002)

| Entropi  | Ekserji  |
|--|--|
| Enerjinin ne kadar tersinmezlik ve belirsizlik ürettiğini açıklar.     | Enerjiyle neler yapılabildiğini açıklar.   |
| Enerjinin ne olduğu hakkında bilgi verir.                              | Enerjiyle bir şey yapmanın potansiyeli hakkındadır.  |
| Bir prosesteki tersinmezliği açıklar.                                  | Durumun, dengenin ne kadar dışında olduğunu, bu durumla yararlı bir şey yapıp yapılamayacağını belirtir. |
| Entropi artışı, enerji dönüşümü sırasında ortaya çıkan belirsizliktir. | Ekserji, enerji dönüşümü sırasında, elde edilen enerji hakkında bilgi verir.                             |

### 1.4.5. Ekserji ve Çeşitleri

Ekserji kelimesi Yunanca ex (dış) ve ergon (kuvvet ve iş) kelimelerinden türetilmiştir ve enerjinin başka bir enerjiye tamamen dönüşen kısmına denir. Başka bir deyişle ekserji, tamamen başka bir enerjiye dönüşen enerji oranını göstermektedir. Daha sonraları ekserji, verilen şartlardaki bir sistemin, çevresi ile aynı şartlara getirilmesi (ölü hal) sonucu elde edilebilecek maksimum iş potansiyeli şeklinde tanımlanmıştır (Çengel ve Boles 1996).

#### 1.4.5.1. Ölü Hal

Bir sistemin ölü halde olması demek, çevresiyle termodinamik dengede bulunması anlamına gelir. Ölü halde iken sistem çevre sıcaklığında ve basıncındadır. Yani çevreyle ısı ve mekanik dengededir. Ayrıca sistemin çevresine göre kinetik ve potansiyel enerjileri sıfırdır. Sistem ölü halde iken çevre ile kimyasal reaksiyona girmez. Sistemin ölü haldeki özellikleri  $P_o$ ,  $T_o$ ,  $h_o$ ,  $u_o$  ve  $s_o$ 'dır.

Ölü hal durumunda;

$$P_o = 1 \text{ atmosfer (101.325 kPa)} \quad (16)$$

$$T_o = 25 \text{ °C (298.15 K) dır.} \quad (17)$$

Bu tanımlardan hareketle, Termodinamiğin I. ve II. kanunu ekserji kapsamında kısaca şöyle ifade edilir. I. Kanun; “bütün termodinamik süreçlerde enerji ve ekserjinin toplamı sabit kalır”, II. Kanun ise; “tersinir süreçlerde ekserji sabit kalır, yani tersinmez süreçlerde ekserjinin bir kısmı veya tamamı enerjiye dönüşür veya enerji ekserjiye dönüşmez” şeklinde ifade edilebilir. Bu ifadeler ışığında ve aşağıdaki şekil dikkate alınarak ekserji için şöyle bir matematiksel denklem yazılabilir. Yani genel ekserji; kinetik, potansiyel, kimyasal ve fiziksel ekserjilerin toplamıdır (Atalay,2004).

$$B = B_K + B_P + B_{Kim} + B_{Fiz} \quad (18)$$

### 1.4.5.2. Fiziksel Ekserji

Sistemin sıcaklığı  $T$  ve basıncı  $P$  ilk durumundan,  $T_0$ ,  $P_0$  halindeki çevre şartları ile termodinamik denge haline getirildiğinde sistemden elde edilecek maksimum iş olarak tanımlanır (Şekil 14).

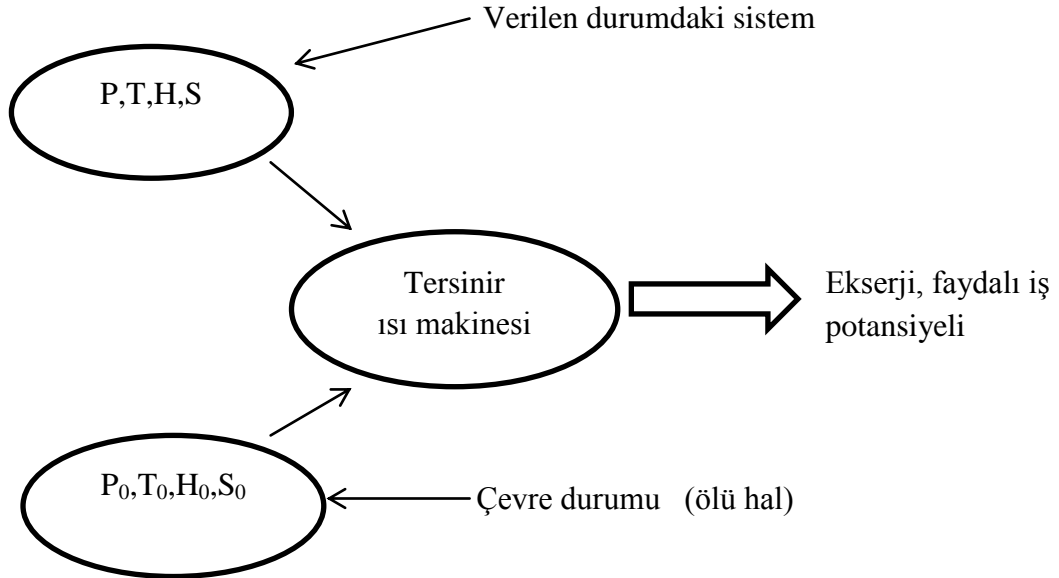
$$B_{fiz} = (h-h_0) - T_0 (s-s_0) \quad (19)$$

### 1.4.5.3. Kimyasal Ekserji

Bir maddenin çevresiyle kimyasal denge haline geldiğinde ısı transferi ve madde dolaylı yaptığı maksimum işe “kimyasal ekserji” adı verilir.

#### 1.4.5.3.1. Standart Kimyasal Ekserji

Bazı uygun çevre malzemelerinin özellikleri referans alınarak maddelerin standart kimyasal ekserjileri hesaplanmıştır. Standart kimyasal ekserjiler, standart çevre (ölü hal) sıcaklığına ( $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ ) ve basıncına ( $P_0 = 1 \text{ atm}$ ) bağlıdır.



Şekil 14. Verilen durumla çevre arasında çalışan tersinir bir ısı makinesi gösterimi

Referans maddeler genellikle üç grupta toplanmıştır;

- Atmosferdeki gaz bileşenler,
- Litosferdeki katılar,
- Deniz, okyanuslardaki iyonik ve iyonik olmayan maddeler.

Tablo 13’de bazı maddelerin standart kimyasal ekserji değerleri gösterilmiştir.

#### 1.4.6. Ekserji Verimlilikleri

Termokimyasal çevirimler ve enerji santralleri gibi kimyasal reaksiyonlar sayesinde iş yapacak şekilde tasarlanmış sistemler veya araçlar çalışmalarına bağlı olarak tersinmezlik ve kayıplara sahip olmaktadır. Buna bağlı olarak gerçek araçlar ideal şartlardaki değerlere sahip olduğu kabul edilip hesaplanan maksimum teorik değer in sadece bir bölümüne eşdeğer iş üretilebilmektedir. Termal bir sistemdeki asıl termodinamik verimsizlik ekserji kaybı ve yıkımı ile alakalıdır. Ekserji analizi en yüksek ekserji yıkımına sahip bileşenleri ve buna neden olan etkenleri tanımlamaktadır. Fakat ekserji yıkımının sadece bir bölümünden kaçınılabılır. Her bir sistem bileşeni için minimum ekserji yıkım oranı fiziksel, teknoloji ve ekonomik sınırlamalarla karşılaşmaktadır. Toplam ve kaçınılmayan ekserji yıkımı arasındaki fark kaçınılabılır ekserji yıkımını ifade etmektedir. Buda bir bileşenin termodinamik verimliliğini geliştirmede daha gerçekçi bir ölçüm sağlamaktadır.

Tablo 13. Bazı maddelerin standart kimyasal ekserjileri (Atalay 2004).

| Madde                          | Faz  | Mol Ağırlığı<br>(kg/kmol) | Standart Kimyasal<br>Ekserji (kJ/kmol) |
|--------------------------------|------|---------------------------|--|
| Ag                             | Katı | 107.8                     | 73730                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Katı | 101.9                     | 204270                                 |
| CO <sub>2</sub>                | Gaz  | 44                        | 20140                                  |
| H <sub>2</sub> O               | Gaz  | 18                        | 11710                                  |
| H <sub>2</sub> O               | Sıvı | 18                        | 3120                                   |
| CH <sub>4</sub>                | Gaz  | 16                        | 836510                                 |
| C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> | Sıvı | 114                       | 5440030                                |

Artan enerji talebini karşılama planlarında önemli bir etkende enerjinin verimli kullanılmasıdır. Bu yüzden, üretim aşamasındaki enerji ve ekserji verimlilikleri açısından nükleer hidrojen üretimine alternatif teknolojiler sunmak gerekmektedir. Bu amaçla nükleer enerjiyi kullanmak için alternatif rotaların toplam verimliliği çalışma sıcaklığına, prosesin dönüşüm verimliliğine ve tesisin kompleksliğine bağlı olmaktadır. Son seçim verimliliğin yanında maliyete de bağlı olmaktadır. Dolayısıyla verimlilik teknolojinin maliyetini etkileyen bir faktördür.

İş yapacak sistemin performansı üretilen gerçek işin maksimum teorik işe oranından elde edilir. Bu oran ekserjetik verimlilik (ikinci yasa analizi). Köktürk (1999) tarafından yapılan analizlerde; enerji ve ekserji değerleri, bir referans çevreye göre hesaplanmaktadır. Bu referans çevre, normal şartlar altında 25 °C sıcaklıkta ve 1 atm basınçta. Kullanılan referans çevresinin entalpisi ise, o çevrenin ekserjisine eşittir ve bu değer sıfırdır (Gündüz, 1991).

#### **1.4.6.1. Ekserji Verimliliğini Artırmanın Yolları**

Sistemlerde verimliliği yükseltmeye ve ekserji kaybını azaltmaya yönelik yapılacak analizlerin temel kuralları şöyle sıralanmıştır (Hepbaşlı, 2008);

Ekserji kaybına neden olan temel noktalar belirlenir. Ekserji kaybı, genellikle ısı transferi, kimyasal reaksiyon, karışım, sürtünme ve gazların genişlemesini içerir.

- Basit kabullerle yapılan uygulamalar belirlenir.
- Kolaylaştırılmış ekserji hesapları kullanılır (ideal gaz, sıkıştırılmazlık).
- Kojenerasyon kullanılarak, sistemlerde ekserji kaybı azaltılır.
- Kimyasal reaksiyon için yanmanın kullanımı, aşırı hava en aza indirilir ve reaksiyona girenler ön ısıtılmaya tabi tutulur.
- Isı transferinin direkt havaya, soğutma suyuna ve soğutucuya transferini engellemek gerekir.
- Isı transferinin meydana geldiği düşük sıcaklıklarda ( $T < T_0$  için) hava ya da ısı akışı ile doğrudan ısı transferi önlenmelidir.
- Düşük sıcaklıklarda, ısı değişimi uygulandığı zaman, akışlar arasındaki sıcaklık farklılıkları en aza indirilmelidir.

- İki akış arasında, ısı transferi yolu ile enerji değişiminde, akışkanların ısı transferi ortalamasının kullanımından sakınılmalıdır.
- Gazların genişlemesinden dolayı ortaya çıkan tersinmezlikler, yanma ve ısı transferinde ikinci derece öneme sahiptir.
- Aşırı yoğun termodinamik sistemlerden, sıcaklık, basınç gibi farklılıklardan dolayı kaçınılmalıdır.
- Akışkan karışımlarının, sıcaklık, basınç gibi farklılıkları en aza indirilmelidir.
- Büyük kütle akışı, kütle ya da akışkanın ekserjisinin daha verimli kullanımını gerektirir.

#### 1.4.7. Ekserjinin Önemli Boyutları

Ekserji kavramının en önemli boyutlarını maddeler halinde ifade edecek olursak;

- Ekserji, sistem ve çevrenin bir arada oluşturduğu kombine çevrimden elde edilebilen maksimum teorik iştir. Buradaki sistem, verilen bir durumdan çevre ile denge durumu olan ölü duruma geçer. Ölü durumda kombine sistem enerjiye sahiptir ancak ekserjiye sahip değildir.
- Sistemin tüm durumları için ekserji, sifıra eşit ya da sıfırdan büyüktür.
- Değeri sistem durumu ile belirli olduğundan ekserji, ekstensif özelliktir ve burada bahsi geçen çevre daha önceden belirlenmiş olmalıdır. Ekserji, birim kütle ya da birim mol başına göre yazıldığında intensif özellik olarak temsil edilebilir.
- Ekserji, sistem durumunun çevresel durumdan uzaklaşma ölçüsüdür. Verilen bir durumdaki T sıcaklığı ile çevrenin  $T_0$  sıcaklığı arasındaki fark büyüdükçe ekserji değeri de buna bağlı olarak büyür.
- Çevreye göre göreceli olarak belirlendiğinden, sistemin kinetik ve potansiyel enerji büyüklüklerinin tamamı ekserji büyüklüğüne katılır.
- Ekserji, kimyasal ve termomekaniksel ekserjilerin toplamı şeklinde ifade edilir. Termomekaniksel ekserji, fiziksel, kinetik ve potansiyel ekserji şeklinde sınıflandırılır.
- Ekserji, sistemler arasında transfer edilebilir ve sistemler içindeki tersinmezlikler yüzünden tahrip edilebilir. Bununla beraber ekserji, bir ekserji dengesi ile açıklanabilir(Erduranlı 1997).

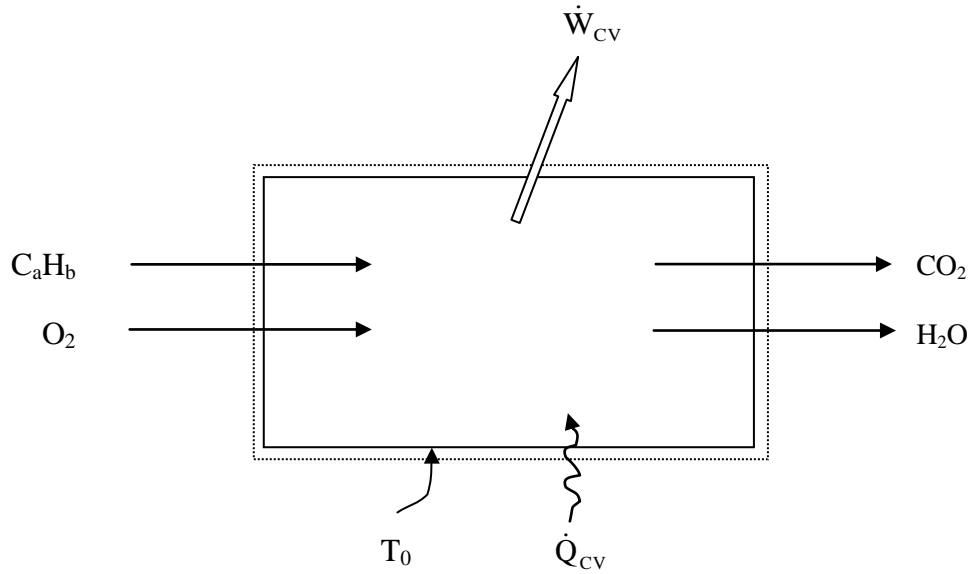
## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjisini hesaplamak için Şekil 15’de gösterilen yanma sistemi dikkate alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi sisteme  $T_o$ ,  $p_o$ ’da giren yakıt oksijen ile reaksiyona girerek  $CO_2$ ,  $SO_2$  ve  $H_2O$  oluşturur. Ayrıca yakıttaki azot  $T_o$ ,  $p_o$ ’da  $N_2$  gazı şeklinde çıkar. Bütün ısı transferleri  $T_o$  sıcaklığında gerçekleşir. Sisteme giren 1 kg kuru ve külsüz (DAF) yakıtın yanma reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:



Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjisini hesaplamak için kullanılan  $c$ ,  $h$ ,  $o$ ,  $n$ ,  $s$  değerlerinin her biri kmol/kg birimindedir. Bu değerler aşağıda ifade edilen yol izlenerek bulunmuştur.

Tablo 14’de verilen kuru ve külsüz yakıtların kütle fraksiyonlarının yüzdeleri; her bir bileşenin 100 gram yakıt içerisindeki gram miktarlarını ifade etmektedirler. Bu miktardan mol/g’a geçmek için her bir bileşenin 1 g yakıtta bulunan gram miktarı o bileşenin molekül ağırlığına bölünmüştür. Bulunan bu değer aynı zamanda kmol/kg birimindeki değere eşit olur.



Şekil 15. Bir hidrokarbon yakıtın ( $C_aH_b$ ) kimyasal ekserjisini hesabı için gerekli düzenek

Tablo 14. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda elementel analizi ve verimleri

| <b>Biyokütle Türü</b>                  | <b>C(%)</b> | <b>H(%)</b> | <b>N(%)</b> | <b>S(%)</b> | <b>O(%)</b> | <b>Verim</b> | <b>Referans</b>        |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|------------------------|
| Bambu talaşı                           | 41.4        | 7.0         | 2.0         | < 0.1       | 49.6        | 72.0         | Jung H. vd,2008        |
| Kayın kerestesi                        | 54.2        | 6.9         | < 0.1       | < 0.1       | 38.9        | 67.8         | Greenhalf C.E.,vd 2013 |
| Siyah kimyon tohumu küspesi            | 75.2        | 10.4        | 3.7         | 0.2         | 10.5        | 44.4         | Şen N.,vd, 2011        |
| Bira yapımında harcanan tahıllar (BSG) | 47.6        | 9.9         | 3.4         | 1.3         | 37.8        | 52.0         | Mahmood A. vd,2013     |
| Manyok kök sapı                        | 51.5        | 4.6         | 0.7         | < 0.1       | 43.2        | 65.0         | Pattiya A.,2011        |
| Manyok sapı                            | 53.1        | 7.3         | 0.8         | < 0.1       | 38.8        | 62.0         | Pattiya A.,2011        |
| Humbaru meyvesi(CHA)                   | 56.8        | 7.1         | 0.2         | < 0.1       | 35.9        | 47.0         | Bertore M. vd, 2014    |
| Kiraz çekirdeği                        | 67.2        | 8.5         | 2.4         | < 0.1       | 21.9        | 44.0         | Duman G.vd, 2011       |
| Kiraz çekirdek kabuğu                  | 63.8        | 7.9         | 1.9         | < 0.1       | 26.4        | 44.0         | Duman G.vd, 2011       |
| Kestane kupulası                       | 62.2        | 6.4         | 1.2         | < 0.1       | 30.2        | 52.5         | Kar T. vd,2012         |
| Tavuk çöpu                             | 63.3        | 7.2         | 5.1         | 0.5         | 23.9        | 45.7         | Agblevor F.A. vd, 2010 |
| Hindistan cevizi kabuğu                | 16.9        | 11.5        | 0.5         | < 0.1       | 71.1        | 36           | Tsai W.T. vd, 2006     |
| Kahve telvesi                          | 54.3        | 7.4         | 3.1         | < 0.1       | 35.2        | 54.85        | Bok J.P. vd 2012       |
| Mısır koçanı                           | 55.1        | 7.5         | 0.5         | < 0.1       | 36.9        | 61.0         | Mullen C.A. vd 2010    |
| Mısır sapı                             | 65.5        | 8.3         | 1.7         | < 0.1       | 24.5        | 33.3         | Uzun B.B. vd 2009      |
| Mısır koçanı                           | 54.0        | 6.9         | 1.2         | < 0.1       | 37.9        | 61.6         | Mullen C.A. vd 2010    |
| Pamuk sapı                             | 56.6        | 6.2         | 1.4         | < 0.1       | 35.8        | 24.8         | Pütün A.E. vd 2005     |
| Douglas köknarı                        | 44.2        | 7.4         | 0.5         | < 0.1       | 47.9        | 61.9         | Bok J.P. vd 2012       |
| Boş hurma salkımı(EFB)                 | 58.6        | 7.0         | 2.7         | < 0.1       | 31.7        | 54.0         | Kim S.W. vd 2013       |
| Halfa otu                              | 75.8        | 11.8        | 0.3         | < 0.1       | 12.1        | 68.5         | Debdoubi A. vd 2006    |
| Hurma ağacının yaprağı                 | 54.6        | 9.0         | 0.6         | < 0.1       | 35.8        | 43.5         | Abnisa F. vd 2013      |
| Üzüm küspesi                           | 71.72       | 8.69        | 2.69        | < 0.1       | 16.90       | 27.6         | Demiarl İ. vd, 2011    |
| Lastik otu                             | 69.9        | 8.5         | 2.9         | 0.2         | 18.5        | 59.1         | Boateng A.A. vd 2009   |
| Lastik otu küspesi                     | 70.0        | 8.0         | 0.8         | < 0.1       | 21.2        | 64.1         | Boateng A.A. vd 2009   |
| Tabakalaşmış sert ağaç                 | 55.6        | 6.7         | < 0.1       | < 0.1       | 37.7        | 63.3         | Agblevor F.A. vd, 2010 |
| Fındık küspesi                         | 58.7        | 7.1         | 8.7         | < 0.1       | 25.5        | 34.4         | Demiral İ. Vd 2008     |
| Fındık kupulası                        | 71.2        | 10.3        | 0.4         | < 0.1       | 18.1        | 57.6         | Bilgen S. Vd 2012      |
| Fındık kabuğu                          | 64.9        | 6.5         | 0.7         | < 0.1       | 27.9        | 31.0         | Pütün A.E. vd 1999     |
| Melez kavak                            | 57.0        | 6.6         | 0.3         | < 0.1       | 36.1        | 66.0         | AgblevorF.A.vd 1995    |
| Jatropha tohum kabuğu topağı           | 65.8        | 8.9         | 5.6         | 0.2         | 19.5        | 48.0         | Kim S.W. vd 2013       |
| Defne ağacı özütü                      | 69.6        | 8.1         | 5.0         | < 0.1       | 17.3        | 21.9         | Ertaş M. Vd 2010       |



Tablo 14'in devamı

|                                  |      |      |      |       |      |      |                        |
|----------------------------------|------|------|------|-------|------|------|------------------------|
| Mısır sapı                       | 44.3 | 6.3  | 0.6  | 0.3   | 48.5 | 66.0 | Ji-Lu Z.,2008          |
| Okaliptüs                        | 42.3 | 8.2  | 0.1  | < 0.1 | 49.4 | 60.0 | Bok J.P. vd 2012       |
| Akça ağaç meyvesi                | 68.3 | 7.8  | 7.6  | < 0.1 | 16.3 | 53.4 | Bahadır A. vd 2013     |
| Mikantus                         | 54.9 | 7.4  | 1.6  | < 0.1 | 36.1 | 61.3 | Greenhalf C.E. vd 2013 |
| Napier çimeni                    | 8.2  | 14.4 | 0.5  | < 0.1 | 76.9 | 31.8 | Lee M.K. vd 2010       |
| Hurma ağacının boş meyve salkımı | 49.8 | 8.0  | 1.9  | < 0.1 | 40.3 | 42.3 | Sukiran M.A. vd 2009   |
| Hurma çekirdek yağı (OPS)        | 78.5 | 10.6 | 1.5  | 0.4   | 9.0  | 57.9 | Razuan R. vd 2010      |
| Zeytin küspesi                   | 66.9 | 9.2  | 2.0  | < 0.1 | 21.9 | 37.7 | Demiral İ. vd 2008     |
| Zeytin yağı artığı               | 70.2 | 8.4  | 1.6  | < 0.1 | 19.8 | 33.0 | Uzun B.B. vd 2007      |
| Oryantal beyaz meşe              | 55.3 | 5.7  | 2.5  | < 0.1 | 36.5 | 60.0 | Park H.J vd 2009       |
| Palmiye çekirdek keki (PKC)      | 78.8 | 8.1  | 4.1  | 0.1   | 8.9  | 42.8 | Razuan R. vd 2010      |
| Palmiye çekirdek kabuğu          | 71.5 | 10.3 | 2.8  | 0.1   | 15.3 | 48.0 | Kim S.W. vd 2013       |
| Palmiye yaprağı                  | 55.5 | 7.7  | 3.6  | < 0.1 | 33.2 | 16.6 | Abnisa F. vd 2013      |
| Palmiye kaburga yaprağı          | 39.7 | 7.1  | 4.1  | < 0.1 | 49.1 | 29.0 | Abnisa F. vd 2013      |
| Palmiye Kabuğu                   | 19.5 | 8.9  | 0.2  | < 0.1 | 71.4 | 47.3 | Abnisa F. vd 2011      |
| Depolanmış fıstık yağı sabunu    | 89.3 | 9.1  | 0.2  | < 0.1 | 1.4  | 35.0 | Hilten R. vd 2011      |
| Domuz gübresi                    | 64.9 | 8.8  | 7.5  | 0.5   | 18.2 | 44.4 | Cao J.P. vd 2011       |
| Çam kozalağı                     | 23.6 | 7.7  | 0.8  | 0.1   | 67.8 | 8.9  | Brebu M. vd 2010       |
| Fıstık kabuğu                    | 67.4 | 8.4  | 0.6  | < 0.1 | 23.6 | 27.7 | Pütün A.A.vd 2007      |
| Pistacia khinjuk tohumu          | 74.8 | 12.2 | 2.3  | < 0.1 | 10.7 | 69.2 | Onay Ö. 2007           |
| Kolza tohumu                     | 73.1 | 12.5 | 2.1  | < 0.1 | 12.3 | 68.0 | Onay Ö. vd 2001        |
| Pirinç kabuğu                    | 55.1 | 7.2  | 0.7  | < 0.1 | 37.0 | 60.0 | Heo H.S. vd 2010       |
| Pirinç samanı                    | 12.8 | 11.0 | 0.1  | < 0.1 | 76.1 | 38.0 | Tsai W.T. 2006         |
| Aspir yağlı kek                  | 68.7 | 8.1  | 3.4  | 0.1   | 19.7 | 17.4 | Duman G. vd 2013       |
| Aspir tohumu                     | 76.8 | 12.1 | 2.6  | < 0.1 | 8.5  | 54.0 | Onay O.,2007           |
| Aspir tohumu pres küspesi        | 67.0 | 6.3  | 4.6  | < 0.1 | 22.1 | 36.0 | Şensöz S. vd 2008      |
| Susam sapı                       | 61.7 | 8.0  | 1.0  | < 0.1 | 29.4 | 37.2 | Ateş F. vd 2004        |
| Lağım pislği                     | 58.5 | 8.2  | 12.3 | 1.8   | 19.2 | 45.2 | Cao J.P. vd 2011       |
| Katı şeker kamışı küspesi        | 54.6 | 6.5  | 0.8  | < 0.1 | 38.1 | 56.0 | Islam M.R. vd 2010     |
| Soya keki                        | 61.2 | 9.0  | 10.8 | < 0.1 | 13.1 | 42.8 | Uzun B.B. vd 2006      |
| Hindi çöpü                       | 60.6 | 7.2  | 4.2  | 0.4   | 27.6 | 50.2 | Agblevor F.A. vd 2010  |
| Şeker Kamışı                     | 16.1 | 11.9 | 0.3  | < 0.1 | 71.7 | 47   | Tsai W.T. vd 2006      |
| Şeker kamışı samanı              | 57.8 | 7.1  | 1.0  | 0.1   | 34.0 | 35.5 | Mesa,Perez J.M.vd 2013 |
| Ayçiçeği kek yağı                | 66.5 | 9.2  | 4.5  | < 0.1 | 19.8 | 48.7 | Gerçel H.F., 2002      |
| Preslenmiş ayçiçeği küspesi      | 70.0 | 9.8  | 4.8  | < 0.1 | 15.4 | 52.1 | Gerçel H.F., 2002      |

Tablo 14'in devamı

|                             |      |      |       |       |      |      |                        |
|-----------------------------|------|------|-------|-------|------|------|------------------------|
| Tatlı sorgum küspe          | 59.5 | 6.3  | 1.0   | < 0.1 | 33.2 | 43.5 | Yin R. vd 2013         |
| Dövülmüş çimen              | 55.8 | 6.9  | 0.8   | < 0.1 | 36.5 | 58.0 | Agblevor F.A. vd 1995  |
| Hurma yağı ağacının gövdesi | 50.6 | 9.8  | 1.1   | < 0.1 | 38.5 | 40.9 | Abnisa F. vd 2013      |
| Ceviz kabuğu                | 59.9 | 7.3  | 0.5   | < 0.1 | 32.3 | 29.3 | Kar Y., 2011           |
| Sıradan atık kontraplak     | 29.6 | 8.3  | 3.8   | < 0.1 | 58.3 | 65.0 | Jung S.H. vd 2012      |
| Atık kağıt                  | 40.8 | 6.3  | < 0.1 | < 0.1 | 52.9 | 54.0 | Islam M.N. vd 2005     |
| Atık kare kereste (WST)     | 20.1 | 10.3 | 1.3   | < 0.1 | 68.3 | 65.0 | Jung S.H. vd 2012      |
| Tüketilen beyaz tahıl (WSG) | 52.6 | 6.2  | 6.9   | < 0.1 | 34.3 | 45.0 | Sanna A. Vd 2011       |
| Buğday samanı               | 60.3 | 8.6  | 1.1   | < 0.1 | 30.0 | 60.6 | Greenhalf C.E. vd 2013 |
| Beyaz palmye meyvesi (PAL)  | 42.3 | 8.2  | 1.1   | < 0.1 | 48.4 | 31.8 | Bertero M. vd 2014     |
| Beyaz palmye çekirdeği      | 59.5 | 5.6  | 2.7   | < 0.1 | 32.2 | 34.9 | Bertero M. vd 2014     |
| Söğüt SRC                   | 62.9 | 5.9  | < 0.1 | < 0.1 | 31.2 | 51.3 | Greenhalf C.E. vd 2013 |
| Talaş                       | 54.6 | 6.9  | 1.0   | < 0.1 | 37.4 | 39.7 | Cao J.P. vd 2011       |

Eşitlik (20)' in dengelenmesiyle aşağıdaki denklikler yazılabilir:

$$v_{CO_2} = c, \quad v_{H_2O} = \frac{1}{2}h, \quad v_{SO_2} = s, \quad v_{N_2} = n, \quad v_{O_2} = c + \frac{1}{4}h + s - \frac{1}{2}o \quad (21)$$

Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjisi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanabilir:

$$e_{DAF}^{CH} = (HHV)_{DAF} - T_0 [ s_{DAF} + v_{O_2} \bar{s}_{O_2} - v_{CO_2} \bar{s}_{CO_2} - v_{H_2O} \bar{s}_{H_2O} - v_{SO_2} \bar{s}_{SO_2} - v_{N_2} \bar{s}_{N_2} ] \\ + [ v_{CO_2} \bar{e}_{CO_2}^{CH} + v_{H_2O} \bar{e}_{H_2O}^{CH} + v_{SO_2} \bar{e}_{SO_2}^{CH} + v_{N_2} \bar{e}_{N_2}^{CH} - v_{O_2} \bar{e}_{O_2}^{CH} ] \quad (22)$$

Bu eşitlikteki  $(HHV)_{DAF}$  (kuru ve külsüz bazda üst ısı değer); elde deneysel bir değer olmadığı kabul edilerek MJ/kg cinsinden aşağıdaki formül kullanılarak bulunabilir:

$$HHV (MJ/kg)_{DAF} = 0.3491 C + 1.1783 H + 0.1005 S - 0.1034 O - 0.0151 N \quad (23)$$

Bu eşitlikteki C, H, S, O ve N değerleri Tablo 14' den alınır. Bizim kullandığımız bu eşitlikten başka, üst ısı değerleri (HHV) hesaplamak için literatürde mevcut olan birçok eşitlik Tablo 15'de gösterilmektedir.

Kuru ve külsüz yakıt için mutlak entropi aşağıdaki eşitlik kullanılarak kJ/kg.K cinsinden hesaplanır:

$$s_{\text{DAF}} = c \left[ 37.1653 - 31.4767 \exp \left( -0.564682 \frac{h}{c+n} \right) + 20.1145 \frac{o}{c+n} \right. \\ \left. + 54.3111 \frac{n}{c+n} + 44.6712 \frac{s}{c+n} \right] \quad (24)$$

Yakıtların ekserji değerlerinin hesaplanması için gerekli mutlak entropi değerleri Tablo 16'den alınır:

$$\begin{aligned} \bar{s}_{\text{O}_2} &= 205.15 \text{ kJ/kmol.K} & \bar{s}_{\text{CO}_2} &= 213.79 \text{ J/kmol.K} \\ \bar{s}_{\text{H}_2\text{O}} &= 69.95 \text{ kJ/kmol.K} & \bar{s}_{\text{SO}_2} &= 284.09 \text{ kJ/kmol.K} \\ \bar{s}_{\text{N}_2} &= 191.61 \text{ kJ/kmol.K} & & \end{aligned} \quad (25)$$

Tablo 15. HHV eşitlikleri ve bunların Değerleri (Sheng ve Azevedo,2005)

| Sayı   | Yazarın İsmi          | Eşitlik (HHV.MJ/kg)  | AAE (%) | ABE (%) | Katsayı R <sup>2</sup> |
|--|-----------------------|--|---------|---------|------------------------|
| <b>Tahmini Analize Dayanarak</b>               |                       |  |         |         |                        |
| 1  | Jimenez ve Gonzales   | $HHV = -10,81408 + 0,3133(VM + FC)$  | 4.43    | 1.16    | 0.533                  |
| 2  | Güncel Yazarlar       | $HHV = 19,914 - 0,2324Ash$   | 3.78    | 0.30    | 0.625                  |
| 3  | Demirbaş              | $HHV = 0,196^*FC + 14,119$   | 8.85    | -5.60   | -0.647                 |
| 4  | Demirbaş              | $HHV = 0,312^*FC + 0,1534^*VM$   | 7.69    | -6.97   | -0.306                 |
| 5  | Cordero et al.        | $HHV = 0,3543^*FC + 0,1708^*VM$  | 5.68    | 4.23    | 0.247                  |
| 6  | Güncel Yazarlar       | $HHV = -3,0368 + 0,2218VM + 0,2601FC$  | 3.65    | 0.26    | 0.617                  |
| <b>Esas Analizlere Dayanarak</b>               |                       |  |         |         |                        |
| 7  | Tillman               | $HHV = 0,4373C - 1,6701$   | 3.73    | 0.49    | 0.666                  |
| 8  | Güncel Yazarlar       | $HHV = 0,3259C + 3,4597$   | 3.16    | 0.19    | 0.758                  |
| 9  | Boie                  | $HHV = 0,3516C + 1,16225H - 0,1109O + 0,0628xN + 0,10465xS$                        | 3.51    | -0.59   | 0.720                  |
| 10   | IGT                   | $HHV = 0,341C + 1,322H - 0,12O - 0,12N + 0,0686S - 0,0153Ash$                      | 3.55    | -1.18   | 0.695                  |
| 11   | Graboski ve Bain      | $HHV = 0,328C + 0,4306H - 0,0237N + 0,0929S - (1 - Ash/100)(40,11H/C) + 0,3466$    | 4.26    | 2.85    | 0.647                  |
| 12   | Channiwala ve Parikh  | $HHV = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211Ash$                | 3.47    | 0.11    | 0.733                  |
| 13   | Demirbaş              | $HHV = 0,335C + 1,423H - 0,154O - 0,145N$  | 6.73    | -1.67   | 0.081                  |
| 14   | Jenkins               | $HVV = -0,763 + 0,301C + 0,525H + 0,064O$  | 2.95    | 1.78    | 0.792                  |
| 15   | Güncel Yazarlar       | $HHV = -1,3675 + 0,3137C + 0,7009H + 0,03180^{*b}$                                 | 2.59    | 0.07    | 0.834                  |
| <b>Kimyasal Bileşime Dayanarak<sup>c</sup></b> |                       |  |         |         |                        |
| 16   | Shafizadeh ve Degroot | $HHV = 0,1739Ce + 0,2663L + 0,3219E$   | 7.62    | 6.90    | -0.503                 |
| 17   | Jimenez ve Gonzales   | $HHV = \left[ \frac{1 - Ash (100 - Ash)x}{(0,1739Ce + 0,2663L + 0,3219E)} \right]$ | 7.41    | 1.92    | -0.451                 |
| 18   | Tillman               | $HHV = 0,1739Ce + 0,2663(1 - Ce)$  | 9.24    | 4.10    | -1.068                 |
| 19   | Demirbaş              | $HHV = 0,0889L + 16,8218$  | 10.96   | -8.50   | -0.875                 |

Tablo 16. Çeşitli maddelerin 1 bar basınçta spesifik ısı, entalpi, mutlak entropi ve gibbs fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi (kJ / kmol veya kJ / kmol\*K)

| Sıcaklığın $T_{ref} = 298.15 \text{ K}$ ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), basıncın $p_{ref} = 1 \text{ bar}$ olduğu şartlarda |                      |                   |                 |                 |                 |
|--|----------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Madde  | Formül               | $\bar{c}_p^\circ$ | $\bar{h}^\circ$ | $\bar{s}^\circ$ | $\bar{g}^\circ$ |
| Karbon (grafit)  | C (s)                | 8.53              | 0               | 5.740           | - 1711          |
| Kükürt   | S (s)                | 22.77             | 0               | 32.058          | - 9558          |
| Azot   | N <sub>2</sub> (g)   | 28.49             | 0               | 191.610         | - 57128         |
| Oksijen  | O <sub>2</sub> (g)   | 28.92             | 0               | 205.146         | - 61164         |
| Hidrojen   | H <sub>2</sub> (g)   | 29.13             | 0               | 130.679         | - 38961         |
| Karbon monoksit  | CO (g)               | 28.54             | - 110528        | 197.648         | - 169457        |
| Karbon dioksit   | CO <sub>2</sub> (g)  | 35.91             | - 393521        | 213.794         | - 457264        |
| Su (gaz)   | H <sub>2</sub> O (g) | 31.96             | - 241856        | 188.824         | - 298153        |
| Su (sıvı)  | H <sub>2</sub> O (l) | 75.79             | - 285829        | 69.948          | - 306685        |
| Metan  | CH <sub>4</sub> (g)  | 35.05             | - 74872         | 186.251         | - 130403        |
| Sülfür dioksit   | SO <sub>2</sub> (g)  | 39.59             | - 296833        | 284.094         | - 370803        |
| Hidrojen sülfid  | H <sub>2</sub> S (g) | 33.06             | - 20501         | 205.757         | - 81847         |
| Amonyak  | NH <sub>3</sub> (g)  | 35.59             | - 46111         | 192.451         | - 103491        |

(21), (24), ve (25) eşitliklerinden elde edilen değerlerden yararlanılarak (22) eşitliğinin birinci parantezli teriminin değeri bulunur. Eşitlik (22)' in ikinci parantezli teriminin değerini bulmak için Tablo 17' de verilen model 1 deki verilerden yararlanır.

$$\bar{e}_{\text{O}_2}^{\text{-CH}} = 3.951 \text{ MJ/kmol}$$

$$\bar{e}_{\text{CO}_2}^{\text{-CH}} = 14.176 \text{ MJ/kmol}$$

$$\bar{e}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{-CH}} = 0.045 \text{ MJ/kmol}$$

$$\bar{e}_{\text{SO}_2}^{\text{-CH}} = 301.939 \text{ MJ/kmol}$$

$$\bar{e}_{\text{N}_2}^{\text{-CH}} = 0.639 \text{ MJ/kmol}$$

(26)

Böylece, (22) eşitliğinin ikinci parantezli terimi bulunmuş olur. Son olarak, elde ettiğimiz bu verileri Eşitlik (22)'de yerine koyup ve  $T_0 = 298.15$  K olarak aldığımızda seçmiş olduğumuz biyokütlelerin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjilerini MJ / kg (DAF) cinsinden hesaplamış oluruz.

Tablo 17. Çeşitli maddelerin 298.15 K ve  $p_0$ 'daki standart molar kimyasal ekserji ( $\bar{e}^{CH}$ ) değerleri (kJ/kmol)

| Madde           | Formül                               | Model 1   | Model 2   |
|-----------------|--------------------------------------|-----------|-----------|
| Azot            | N <sub>2</sub> (g)                   | 639       | 720       |
| Oksijen         | O <sub>2</sub> (g)                   | 3 951     | 3 970     |
| Karbon dioksit  | CO <sub>2</sub> (g)                  | 14 176    | 19 870    |
| Su              | H <sub>2</sub> O (g)                 | 8 636     | 9 500     |
| Su              | H <sub>2</sub> O (l)                 | 45        | 900       |
| Karbon (grafit) | C (s)                                | 404 589   | 410 260   |
| Hidrojen        | H <sub>2</sub> (g)                   | 235 249   | 236 100   |
| Kükürt          | S (s)                                | 598 158   | 609 600   |
| Karbon monoksit | CO (g)                               | 269 412   | 275 100   |
| Kükürt dioksit  | SO <sub>2</sub> (g)                  | 301 939   | 313 400   |
| Azot dioksit    | NO <sub>2</sub> (g)                  | 55 565    | 55 600    |
| Hidrojen sülfür | H <sub>2</sub> S                     | 799 890   | 812 000   |
| Amonyak         | NH <sub>3</sub> (g)                  | 336 684   | 337 900   |
| Oksijen         | O (g)                                | 231 968   | 233 700   |
| Hidrojen        | H (g)                                | 320 822   | 331 300   |
| Azot            | N (g)                                | 453 821   | -         |
| Metan           | CH <sub>4</sub> (g)                  | 824 348   | 831 650   |
| Asetilen        | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)    | -         | 1 265 800 |
| Etan            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)    | 1 482 033 | 1 495 840 |
| Propan          | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)    | -         | 2 154 000 |
| n- Bütan        | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)   | -         | 2 805 800 |
| Benzen          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)    | -         | 3 303 600 |
| Oktan           | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)   | -         | 5 413 100 |
| Metanol         | CH <sub>3</sub> OH(g)                | 715 069   | 722 300   |
| Etil alkol      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (g) | 1 348 328 | 1 363 900 |

Farklı bir hesaplama yöntemi, basit kimyasal grupların oluşumunun kimyasal entalpi ve ekserjiye etkilerini içeren, grup katkı yöntemidir. Bu yöntem, maddelerin kimyasal oluşumları bilindiğinde kullanışlıdır. Ancak bazı yakıtlar çok bileşenli çözeltiler, karışımlar halindedirler ve oldukça karmaşıklardır. Çoğu yakıtın kimyasal ekserjilerinin tam hesabı mümkün değildir. Sıvı ve katı yakıtlar için yakıtların kimyasal ekserjisi ile alt ısı değerlerinin sabit bir oranı olduğu bilinmektedir. Bu oran aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$\beta = \frac{e^{CH}}{LHV} \quad (27)$$

Ancak, farklı organik maddeler incelendiğinde, bu oranın yakıtın kimyasal bileşiminden oldukça etkilendiği görülür.  $\beta$  değerleri farklı organik madde grupları için elde edilmişlerdir. Bu eşitlikler, Tablo 18'de verilmektedir. Ayrıca, değerlerinin çevre koşullarından etkilenmediği kabul edilmektedir. Bizim bu çalışmada  $\beta$  için kullandığımız eşitlikler aşağıda verilmektedir:

$$\beta_1 = 1.0406 + 0.0144 \frac{H}{C} \quad (28)$$

$$\beta_2 = 1.0374 + 0.0159 \frac{H}{C} + 0.0567 \frac{O}{C} \quad \frac{O}{C} < 1 \quad (29)$$

$$\beta_3 = 1.047 + 0.0154 \frac{H}{C} + 0.0562 \frac{O}{C} + 0.5904 \frac{S}{C} \left( 1 - 0.175 \frac{H}{C} \right) \quad \frac{O}{C} < 1 \quad (30)$$

$$\beta_4 = 1.041 + 0.1728 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} + 0.0432 \frac{Z_{O_2}}{Z_C} + 0.2169 \frac{Z_S}{Z_C} \left( 1 - 2.0628 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} \right) \quad (31)$$

$\beta$  değerini hesapladıktan sonra kimyasal ekserji değerinin hesaplamada kullanacağımız alt ısı değeri (LHV) bulmak için aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır:

$$LHV(\text{MJ/kg}) = HHV - 2.442 \times 8.936(H/100) \quad (32)$$

Sıvı organik yakıtların kimyasal bileşimi kimyasal ekserji değerlerini güçlü bir şekilde etkiler. Biz bu çalışmada, sıvı organik yakıtların kimyasal ekserji değerleri ile onların elementel analizi arasındaki ilişkiyi veren bir eşitlik türettik:

$$e^{CH} = 0.3622xC + 1.001xH + 0.1043xS - 0.0679xO - 0.0185xN \quad (33)$$

Tablo 18. Bazı hidrokarbonların  $\beta$  değerlerinin hesaplanması (Szargut vd, 1988).

| Madde                          | Eşitlik  | Uygulama Aralığı                 | Ortalama Doğruluk |
|--------------------------------|--|----------------------------------|-------------------|
| Gaz Hidrokarbonlar             | $\beta = 1,0334 + 0,0183 \frac{H}{C} - 0,0694 \frac{1}{N_C}$   |                                  | $\pm\%0.27$       |
| Sıvı Hidrokarbonlar            | $\beta = 1,0406 + 0,0144 \frac{H}{C}$  |                                  | $\pm\%0.21$       |
| Katı Hidrokarbonlar            | $\beta = 1,0435 + 0,0159 \frac{H}{C}$  |                                  | $\pm\%0.05$       |
| Sıvı C.H.O Bileşikleri         | $\beta = 1,0374 + 0,0159 \frac{H}{C} + 0,0567 \frac{O}{C}$   | $\frac{O}{C} \leq 1,000$         | $\pm\%0.34$       |
| Katı C.H.O Bileşikleri         | $\beta = 1,0438 + 0,0158 \frac{H}{C} + 0,0813 \frac{O}{C}$   | $\frac{O}{C} \leq 0,500$         | $\pm\%0.10$       |
|                                | $\beta = \frac{1,0404 + 0,0177 H/C - 0,3328 O/C (1 + 0,0537 O/C)}{1 - 0,4021 O/C}$   | $\frac{O}{C} \leq 2,000$         | $\pm\%0.69$       |
| Sıvı C.H.O.S Bileşikleri       | $\beta = 1,0407 + 0,0154 \frac{H}{C} + 0,0562 \frac{O}{C} + 0,5904 \frac{S}{C} \left(1 - 0,175 \frac{H}{C}\right)$   | $\frac{O}{C} \leq 1,000$         | $\pm\%0.50$       |
| Katı C.H.O.N Bileşikleri       | $\beta = 1,0437 + 0,0140 \frac{H}{C} + 0,0968 \frac{O}{C} + 0,0467 \frac{N}{C}$  | $\frac{O}{C} \leq 0,500$         | $\pm\%0.38$       |
|                                | $\beta = \frac{1,044 + 0,0160 H/C - 0,3493 O/C (1 + 0,0531 H/C) + 0,0493 N/C}{1 - 0,4124 O/C}$   | $\frac{O}{C} \leq 2,000$         | $\pm\%0.72$       |
| Bitümlü kömür.linyit.kok.turba | $\beta = 1,0437 + 0,1896 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} + 0,0617 \frac{Z_{O_2}}{Z_C} + 0,0428 \frac{Z_{N_2}}{Z_C}$  | $\frac{Z_{O_2}}{Z_C} \leq 0,667$ | $\pm\%1.00$       |
| Odun                           | $\beta = \frac{1,0412 + 0,2160 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} - 0,2499 \frac{Z_{O_2}}{Z_C} \left(1 + 0,7884 \frac{Z_{H_2}}{Z_C}\right) + 0,0450 \frac{Z_{N_2}}{Z_C}}{1 - 0,3035 \frac{Z_{O_2}}{Z_C}}$ | $\frac{Z_{O_2}}{Z_C} \leq 2,670$ | $\pm\%1.50$       |
| Sıvı Teknik Yakıt              | $\beta = 1,0401 + 0,1728 \frac{Z_{H_2}}{Z_C} + 0,0432 \frac{Z_{O_2}}{Z_C} + 0,2169 \left(1 - 2,0628 \frac{Z_{H_2}}{Z_C}\right)$  |                                  | $\pm\%0.50$       |



### 3. BULGULAR

Eşitlik 20'deki reaksiyon esas alınarak biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin c, h, o, n, s (kmol/kg) değerleri ve Eşitlik 24 kullanılarak  $s_{DAF}$  (kJ/kg.K) değerleri hesaplanıp elde edilen sonuçlar Tablo 19'da verilmiştir.

Eşitlik 21 kullanılarak biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin  $v_{CO_2}$ ,  $v_{H_2O}$ ,  $v_{SO_2}$ ,  $v_{N_2}$ ,  $v_{O_2}$  değerleri, Eşitlik 23 kullanılarak  $HHV_{DAF}$  değerleri Tablo 19'da gösterilip ve son olarak bu çalışmada bizim temel bağıntımız olan Eşitlik 22 kullanılarak  $e^{CH}$  değerleri hesaplanıp elde edilen veriler Tablo 20'de gösterilmiştir.

Hızlı piroliz sonucu biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerinin H/C ve O/C oranları, Eşitlik 28, 29, 30 ve 31 kullanılarak elde edilen  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  ve  $\beta_4$  değerleri, Eşitlik 32 kullanılarak hesaplanan  $LHV_{DAF}$  değerleri ve son olarak Eşitlik 27'dan hesaplanan  $(e^{CH})_1$ ,  $(e^{CH})_2$ ,  $(e^{CH})_3$  ve  $(e^{CH})_4$  verileri Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 22'de ise bu çalışmada biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerinin farklı yöntemlerle hesaplanan kimyasal ekserji değerleri ile temel eşitlikten elde edilen değerler arasındaki farklar (% olarak) verilmiş olup bunlar arasındaki korelasyon grafikleri Şekil 17, 18, 19, 20, 21'de sunulmuştur.

Tablo 19. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda c, h, o, n, s (kmol/kg) ve  $S_{DAF}$  (kJ/kg.K) değerleri

| <b>Biokütle Türü</b>            | <b>c</b> | <b>h</b> | <b>o</b> | <b>n</b> | <b>s</b> | <b><math>S_{DAF}</math></b> |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------------|
| Bambu talaşı                    | 3.446926 | 0.06945  | 0.03100  | 0.00143  | -        | 1.59040                     |
| Kayın kerestesi                 | 3.869577 | 0.06846  | 0.02431  | 0.00000  | -        | 1.56308                     |
| Siyah kimyon tohumu küspesi     | 6.261084 | 0.10318  | 0.00656  | 0.00264  | 0.00006  | 1.78698                     |
| Bira yapımındaki tahıllar (BSG) | 0.959677 | 0.09822  | 0.02363  | 0.00243  | 0.0004   | 1.72832                     |
| Manyok kök sapı                 | 1.323907 | 0.04564  | 0.02700  | 0.00050  | -        | 1.41217                     |
| Manyok sapı                     | 5.057143 | 0.07242  | 0.02425  | 0.00057  | -        | 1.59696                     |
| Humbaru meyvesi(CHA)            | 1.502646 | 0.07044  | 0.02244  | 0.00014  | -        | 1.57175                     |
| Kiraz çekirdeği                 | 1.555556 | 0.08433  | 0.01369  | 0.00171  | -        | 1.66569                     |
| Kiraz çekirdek kabuğu           | 1.64433  | 0.07838  | 0.01650  | 0.00136  | -        | 1.62767                     |
| Kestane Kupulsı                 | 1.732591 | 0.06350  | 0.01888  | 0.00086  | -        | 1.51902                     |
| Tavuk çöpü                      | 2.890411 | 0.07143  | 0.01494  | 0.00364  | 0.00015  | 1.62047                     |
| Hindistan cevizi kabuğu         | 0.640152 | 0.11409  | 0.04444  | 0.00036  | -        | 1.40852                     |
| Kahve telvesi                   | 1.798013 | 0.07342  | 0.02200  | 0.00221  | -        | 1.62302                     |
| Mısır koçanı                    | 2.305439 | 0.07441  | 0.02306  | 0.00036  | -        | 1.60262                     |
| Mısır sapı                      | 0.921238 | 0.08235  | 0.01531  | 0.00121  | -        | 1.64714                     |
| Mısır koçanı                    | 1.534091 | 0.06846  | 0.02369  | 0.00086  | -        | 1.57549                     |
| Pamuk sapı                      | 1.533875 | 0.06151  | 0.02238  | 0.00100  | -        | 1.52455                     |
| Douglas köknarı                 | 1.804082 | 0.07342  | 0.02994  | 0.00036  | -        | 1.60375                     |
| Boş hurma salkımı(EFB)          | 1.546174 | 0.06945  | 0.01981  | 0.00193  | -        | 1.58861                     |
| Halfa otu                       | 2.117318 | 0.11707  | 0.00756  | 0.00021  | -        | 1.80934                     |
| Hurma ağacının yaprağı          | 1.139875 | 0.08929  | 0.02238  | 0.00043  | -        | 1.68155                     |
| Üzüm küspesi                    | 2.262461 | 0.08622  | 0.01056  | 0.00192  | -        | 1.67304                     |
| Lastik otu                      | 5.77686  | 0.08433  | 0.01156  | 0.00207  | 0.00006  | 1.66753                     |
| Lastik otu küspesi              | 1.955307 | 0.07937  | 0.01325  | 0.00057  | -        | 1.60409                     |
| Tabakalaşmış sert ağaç          | 3.289941 | 0.06647  | 0.02356  | 0.00000  | -        | 1.54676                     |
| Fındık küspesi                  | 3.172973 | 0.07044  | 0.01594  | 0.00621  | -        | 1.65290                     |

Tablo 19'un devamı

|                                  |          |         |         |         |         |         |
|----------------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Fındık Kupulası                  | 3.358491 | 0.10219 | 0.01131 | 0.00029 | -       | 1.73683 |
| Fındık kabuğu                    | 1.721485 | 0.06449 | 0.01744 | 0.00050 | -       | 1.51036 |
| Melez kavak                      | 2.235294 | 0.06548 | 0.02256 | 0.00021 | -       | 1.53940 |
| Jatropha tohum kabuğu topağı     | 3.635359 | 0.08830 | 0.01219 | 0.00400 | 0.00006 | 1.73117 |
| Defne ağacı özütü                | 2.494624 | 0.08036 | 0.01081 | 0.00357 | -       | 1.66886 |
| Mısır sapı                       | 1.227147 | 0.06250 | 0.03031 | 0.00043 | 0.00009 | 1.54984 |
| Okaliptüs                        | 2.169231 | 0.08135 | 0.03088 | 0.00007 | -       | 1.63099 |
| Akça ağaç meyvesi                | 3.947977 | 0.07739 | 0.01019 | 0.00543 | -       | 1.68201 |
| Mikantus                         | 1.131959 | 0.07342 | 0.02256 | 0.00114 | -       | 1.60823 |
| Napier çimeni                    | 0.165992 | 0.14287 | 0.04806 | 0.00036 | -       | 1.19091 |
| Hurma ağacının boş meyve salkımı | 3.055215 | 0.07937 | 0.02519 | 0.00136 | -       | 1.64470 |
| Hurma çekirdek yağı(OPS)         | 2.174515 | 0.10516 | 0.00563 | 0.00107 | 0.00012 | 1.76160 |
| Zeytin küspesi                   | 0.869961 | 0.09128 | 0.01369 | 0.00143 | -       | 1.70293 |
| Zeytin yağı artığı               | 1.741935 | 0.08334 | 0.01238 | 0.00114 | -       | 1.64205 |
| Oryantal beyaz meşe              | 6.144444 | 0.05655 | 0.02281 | 0.00178 | -       | 1.50293 |
| Palmiye çekirdek keki (PKC)      | 3.598174 | 0.08036 | 0.00556 | 0.00293 | 0.00003 | 1.63388 |
| Palmiye çekirdek kabuğu          | 3.611111 | 0.10219 | 0.00956 | 0.00200 | 0.00003 | 1.77140 |
| Palmiye yaprağı                  | 1.520548 | 0.07639 | 0.02075 | 0.00257 | -       | 1.64432 |
| Palmiye kaburga yaprağı          | 4.460674 | 0.07044 | 0.03069 | 0.00293 | -       | 1.59714 |
| Palmiye Kabuğu                   | 1.27451  | 0.08830 | 0.04463 | 0.00014 | -       | 1.47656 |
| Depolanmış fıstık yağı sabunu    | 2.689759 | 0.09028 | 0.00088 | 0.00014 | -       | 1.60810 |
| Domuz gübresi                    | 1.321792 | 0.08731 | 0.01138 | 0.00535 | 0.00015 | 1.74578 |
| Çam kozalağı                     | 0.330532 | 0.07639 | 0.04238 | 0.00057 | 0.00003 | 1.51682 |
| Fıstık kabuğu                    | 48.14286 | 0.08334 | 0.01475 | 0.00043 | -       | 1.63464 |
| Pistacia khinjuk tohumu          | 4.10989  | 0.12104 | 0.00669 | 0.00164 | -       | 1.85965 |
| Kolza tohumu                     | 1.078171 | 0.12402 | 0.00769 | 0.00150 | -       | 1.86913 |
| Pirinç kabuğu                    | 2.334746 | 0.07143 | 0.02313 | 0.00050 | -       | 1.58689 |

Tablo 19'un devamı

|                             |          |         |         |         |         |         |
|-----------------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Pirinç samanı               | 1.196262 | 0.10913 | 0.04756 | 0.00007 | -       | 1.34922 |
| Aspir yağlı kek             | 5.585366 | 0.08036 | 0.01231 | 0.00243 | 0.00003 | 1.65009 |
| Aspir tohumu                | 2.075676 | 0.12005 | 0.00531 | 0.00186 | -       | 1.85989 |
| Aspir tohumu pres küspesi   | 0.88042  | 0.06250 | 0.01381 | 0.00328 | -       | 1.53802 |
| Susam sapı                  | 3.13198  | 0.07937 | 0.01838 | 0.00071 | -       | 1.62810 |
| Lağım pislği                | 6.882353 | 0.08135 | 0.01200 | 0.00878 | 0.00056 | 1.75054 |
| Katı şeker kamışı küspesi   | 2.470588 | 0.06449 | 0.02381 | 0.00057 | -       | 1.54451 |
| Soya keki                   | 2.081633 | 0.08929 | 0.00819 | 0.00771 | -       | 1.72146 |
| Hindi çözü                  | 3.15625  | 0.07143 | 0.01725 | 0.00300 | 0.00012 | 1.61494 |
| Şeker Kamışı                | 0.422572 | 0.11806 | 0.04481 | 0.00021 | -       | 1.39372 |
| Şeker kamışı samanı         | 4.412214 | 0.07044 | 0.02125 | 0.00071 | 0.00003 | 1.57846 |
| Ayçiçeği kek yağı           | 2.40942  | 0.09128 | 0.01238 | 0.00321 | -       | 1.73495 |
| Preslenmiş ayçiçeği küspesi | 0.97629  | 0.09723 | 0.00963 | 0.00343 | -       | 1.77112 |
| Tatlı sorgum küspe          | 1.75     | 0.06250 | 0.02075 | 0.00071 | -       | 1.51829 |
| Dövülmüş çimen              | 2.818182 | 0.06846 | 0.02281 | 0.00057 | -       | 1.56778 |
| Hurma yağı ağacının gövdesi | 3.285714 | 0.09723 | 0.02406 | 0.00079 | -       | 1.71384 |
| Ceviz kabuğu                | 1.804217 | 0.07242 | 0.02019 | 0.00036 | -       | 1.58055 |
| Sıradan atık kontraplak     | 0.810959 | 0.08235 | 0.03644 | 0.00271 | -       | 1.56717 |
| Atık kağıt                  | 1.05974  | 0.06250 | 0.03306 | 0.00000 | -       | 1.54925 |
| Atık kare kereste (WST)     | 0.622291 | 0.10219 | 0.04269 | 0.00093 | -       | 1.46319 |
| Tüketilen beyaz tahıl (WSG) | 0.90223  | 0.06151 | 0.02144 | 0.00493 | -       | 1.58000 |
| Buğday samanı               | 1.139887 | 0.08532 | 0.01875 | 0.00079 | -       | 1.66494 |
| Beyaz palmiye meyvesi       | 0.619327 | 0.08135 | 0.03025 | 0.00079 | -       | 1.63637 |
| Beyaz palmiye çekirdeği     | 1.734694 | 0.05556 | 0.02013 | 0.00193 | -       | 1.48395 |
| Söğüt SRC                   | 2.096667 | 0.05854 | 0.01950 | 0.00000 | -       | 1.46167 |
| Talaş                       | 1.128099 | 0.06846 | 0.02338 | 0.00071 | -       | 1.57114 |

Tablo 20. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda  $e^{CH}$  (MJ/kg), HHV(MJ/kg),  $v_{CO_2}$ ,  $v_{H_2O}$ ,  $v_{SO_2}$ ,  $v_{N_2}$ ,  $v_{O_2}$  değerleri

| Biyokütle Türü                         | $v_{CO_2}$ | $v_{H_2O}$ | $v_{SO_2}$ | $v_{N_2}$ | $v_{O_2}$ | HHV      | $e^{CH}$ |
|--|------------|------------|------------|-----------|-----------|----------|----------|
| Bambu talaşı                           | 0.03447    | 0.03472    | -          | 0.00071   | 0.03633   | 17.54200 | 18.15484 |
| Kayın kerestesi                        | 0.04513    | 0.03423    | -          | 0.00000   | 0.05008   | 23.02923 | 23.53344 |
| Siyah kimyon tohumu küspesi            | 0.06261    | 0.05159    | 0.00006    | 0.00132   | 0.08519   | 37.38517 | 37.36180 |
| Bira yapımında harcanan tahıllar (BSG) | 0.03963    | 0.04911    | 0.00041    | 0.00121   | 0.05278   | 24.45312 | 24.83796 |
| Manyok kök sapı                        | 0.04288    | 0.02282    | -          | 0.00025   | 0.04079   | 18.92138 | 19.67676 |
| Manyok sapı                            | 0.04421    | 0.03621    | -          | 0.00029   | 0.05019   | 23.11480 | 23.58852 |
| Humbaru meyvesi(CHA)                   | 0.04729    | 0.03522    | -          | 0.00007   | 0.05368   | 24.47973 | 24.94058 |
| Kiraz çekirdeği                        | 0.05595    | 0.04217    | -          | 0.00086   | 0.07019   | 31.17437 | 31.39756 |
| Kiraz çekirdek kabuğu                  | 0.05312    | 0.03919    | -          | 0.00068   | 0.06446   | 28.82270 | 29.13695 |
| Kestane Kupulası                       | 0.05179    | 0.03175    | -          | 0.00043   | 0.05822   | 26.11434 | 26.59357 |
| Tavuk çöpü                             | 0.05270    | 0.03572    | 0.00016    | 0.00182   | 0.06325   | 28.08377 | 28.49890 |
| Hindistan cevizi kabuğu                | 0.01407    | 0.05705    | -          | 0.00018   | 0.02037   | 12.09095 | 12.64326 |
| Kahve telvesi                          | 0.04521    | 0.03671    | -          | 0.00111   | 0.05256   | 23.98906 | 24.43619 |
| Mısır koçanı                           | 0.04588    | 0.03720    | -          | 0.00018   | 0.05295   | 24.24965 | 24.68658 |
| Mısır sapı                             | 0.05453    | 0.04117    | -          | 0.00061   | 0.06746   | 30.08697 | 30.34762 |
| Mısır koçanı                           | 0.04496    | 0.03423    | -          | 0.00043   | 0.05023   | 23.04469 | 23.54747 |
| Pamuk sapı                             | 0.04712    | 0.03076    | -          | 0.00050   | 0.05131   | 23.34166 | 23.88921 |
| Douglas köknarı                        | 0.03680    | 0.03671    | -          | 0.00018   | 0.04019   | 19.18923 | 19.73928 |
| Boş hurma salkımı(EFB)                 | 0.04879    | 0.03472    | -          | 0.00096   | 0.05625   | 25.38681 | 25.83368 |
| Halfa otu                              | 0.06311    | 0.05854    | -          | 0.00011   | 0.08860   | 39.11005 | 38.94851 |
| Hurma ağacının yaprağı                 | 0.04546    | 0.04465    | -          | 0.00021   | 0.05659   | 25.95478 | 26.25578 |
| Üzüm küspesi                           | 0.05971    | 0.04311    | -          | 0.00096   | 0.07599   | 33.48880 | 33.65122 |
| Lastik otu                             | 0.05820    | 0.04217    | 0.00006    | 0.00104   | 0.07356   | 32.48105 | 32.69298 |
| Lastik otu küspesi                     | 0.05828    | 0.03968    | -          | 0.00029   | 0.07150   | 31.65924 | 31.91232 |
| Tabakalaşmış sert ağaç                 | 0.04629    | 0.03324    | -          | 0.00000   | 0.05113   | 23.40639 | 23.91754 |
| Fındık küspesi                         | 0.04887    | 0.03522    | -          | 0.00311   | 0.05851   | 26.09003 | 26.51058 |
| Fındık kupulası                        | 0.05928    | 0.05109    | -          | 0.00014   | 0.07917   | 35.11483 | 35.13678 |
| Fındık kabuğu                          | 0.05404    | 0.03224    | -          | 0.00025   | 0.06144   | 27.42011 | 27.86780 |

Tablo 20'nin devamı

|                                  |         |         |         |         |         |          |          |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| Melez kavak                      | 0.04746 | 0.03274 | -       | 0.00011 | 0.05255 | 23.93821 | 24.44588 |
| Jatropha tohum kabuğu topağı     | 0.05478 | 0.04415 | 0.00006 | 0.00200 | 0.07083 | 31.37689 | 31.57904 |
| Defne ağacı özütü                | 0.05795 | 0.04018 | -       | 0.00178 | 0.07263 | 31.97727 | 32.20824 |
| Mısır sapı                       | 0.03688 | 0.03125 | 0.00009 | 0.00021 | 0.03745 | 17.89461 | 18.56876 |
| Okaliptüs                        | 0.03522 | 0.04068 | -       | 0.00004 | 0.04012 | 19.31952 | 19.81721 |
| Akça ağaç meyvesi                | 0.05687 | 0.03869 | -       | 0.00271 | 0.07112 | 31.23409 | 31.49790 |
| Mikantus                         | 0.04571 | 0.03671 | -       | 0.00057 | 0.05278 | 24.12811 | 24.57342 |
| Napier çimeni                    | 0.00683 | 0.07143 | -       | 0.00018 | 0.01851 | 11.87113 | 12.34592 |
| Hurma ağacının boş meyve salkımı | 0.04146 | 0.03968 | -       | 0.00068 | 0.04871 | 22.61587 | 23.05291 |
| Hurma çekirdek yağı(OPS)         | 0.06536 | 0.05258 | 0.00012 | 0.00054 | 0.08896 | 38.98128 | 38.93257 |
| Zeytin küspesi                   | 0.05570 | 0.04564 | -       | 0.00071 | 0.07168 | 31.90049 | 32.06066 |
| Zeytin yağı artığı               | 0.05845 | 0.04167 | -       | 0.00057 | 0.07309 | 32.33306 | 32.54183 |
| Oryantal beyaz meşe              | 0.04604 | 0.02828 | -       | 0.00089 | 0.04877 | 22.20969 | 22.81567 |
| Palmiye çekirdek keki (PKC)      | 0.06561 | 0.04018 | 0.00003 | 0.00146 | 0.08295 | 36.08119 | 36.24084 |
| Palmiye çekirdek kabuğu (PKS)    | 0.05953 | 0.05109 | 0.00003 | 0.00100 | 0.08033 | 35.48289 | 35.49994 |
| Palmiye yaprağı                  | 0.04621 | 0.03820 | -       | 0.00129 | 0.05493 | 24.96072 | 25.36655 |
| Palmiye kaburga yaprağı          | 0.03305 | 0.03522 | -       | 0.00146 | 0.03532 | 17.08635 | 17.70642 |
| Palmiye Kabuğu                   | 0.01624 | 0.04415 | -       | 0.00007 | 0.01600 | 9.90854  | 10.61855 |
| Depolanan fıstık yağı sabunu     | 0.07435 | 0.04514 | -       | 0.00007 | 0.09648 | 41.74938 | 41.72805 |
| Domuz gübresi                    | 0.05404 | 0.04365 | 0.00016 | 0.00268 | 0.07033 | 31.08075 | 31.31654 |
| Çam kozalağı                     | 0.01965 | 0.03820 | 0.00003 | 0.00029 | 0.01759 | 10.29912 | 11.05902 |
| Fıstık kabuğu                    | 0.05612 | 0.04167 | -       | 0.00021 | 0.06958 | 30.97776 | 31.21560 |
| Pistacia khinjuk tohumu          | 0.06228 | 0.06052 | -       | 0.00082 | 0.08919 | 39.34683 | 39.14925 |
| Kolza tohumu                     | 0.06086 | 0.06201 | -       | 0.00075 | 0.08802 | 38.94443 | 38.73699 |
| Pirinç kabuğu                    | 0.04588 | 0.03572 | -       | 0.00025 | 0.05217 | 23.88280 | 24.34793 |
| Pirinç samanı                    | 0.01066 | 0.05457 | -       | 0.00004 | 0.01416 | 9.55953  | 10.20823 |
| Aspir yağlı kek                  | 0.05720 | 0.04018 | 0.00003 | 0.00121 | 0.07116 | 31.44913 | 31.70164 |
| Aspir tohumu                     | 0.06394 | 0.06002 | -       | 0.00093 | 0.09130 | 40.15015 | 39.94102 |
| Aspir tohumu pres küspesi        | 0.05578 | 0.03125 | -       | 0.00164 | 0.06450 | 28.45839 | 28.89418 |

Tablo 20'nin devamı

|                             |         |         |         |         |         |          |          |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|
| Susam sapı                  | 0.05137 | 0.03968 | -       | 0.00036 | 0.06203 | 27.91081 | 28.23926 |
| Lağım pisliği               | 0.04871 | 0.04068 | 0.00056 | 0.00439 | 0.06361 | 28.09430 | 28.54049 |
| Katı şeker kamışı küspesi   | 0.04546 | 0.03224 | -       | 0.00029 | 0.04967 | 22.76819 | 23.30555 |
| Soya keki                   | 0.05095 | 0.04465 | -       | 0.00386 | 0.06918 | 30.45200 | 30.55985 |
| Hindi çöpü                  | 0.05046 | 0.03572 | 0.00012 | 0.00150 | 0.05981 | 26.76216 | 27.19720 |
| Şeker Kamışı                | 0.01340 | 0.05903 | -       | 0.00011 | 0.02051 | 12.22397 | 12.75712 |
| Şeker kamışı samanı         | 0.04812 | 0.03522 | 0.00003 | 0.00036 | 0.05514 | 25.02326 | 25.48029 |
| Ayçiçeği kek yağı           | 0.05537 | 0.04564 | -       | 0.00161 | 0.07200 | 31.94024 | 32.09541 |
| Preslenmiş ayçiçeği küspesi | 0.05828 | 0.04861 | -       | 0.00171 | 0.07778 | 34.31950 | 34.38314 |
| Tatlı sorgum küspe          | 0.04954 | 0.03125 | -       | 0.00036 | 0.05479 | 24.74676 | 25.26014 |
| Dövülmüş çimen              | 0.04646 | 0.03423 | -       | 0.00029 | 0.05217 | 23.82387 | 24.31139 |
| Hurma yağı ağacının gövdesi | 0.04213 | 0.04861 | -       | 0.00039 | 0.05440 | 25.21429 | 25.48202 |
| Ceviz kabuğu                | 0.04987 | 0.03621 | -       | 0.00018 | 0.05788 | 26.16531 | 26.57794 |
| Sıradan atık kontraplak     | 0.02464 | 0.04117 | -       | 0.00136 | 0.02701 | 14.02765 | 14.66064 |
| Atık kağıt                  | 0.03397 | 0.03125 | -       | 0.00000 | 0.03306 | 16.19671 | 16.88182 |
| Atık kare kereste (WST)     | 0.01674 | 0.05109 | -       | 0.00046 | 0.02094 | 12.07155 | 12.67058 |
| Tüketilen beyaz tahıl (WSG) | 0.04379 | 0.03076 | -       | 0.00246 | 0.04845 | 22.01731 | 22.58859 |
| Buğday samanı               | 0.05021 | 0.04266 | -       | 0.00039 | 0.06216 | 28.06550 | 28.34762 |
| Beyaz palmiye meyvesi (PAL) | 0.03522 | 0.04068 | -       | 0.00039 | 0.04043 | 19.40782 | 19.90418 |
| Beyaz palmiye çekirdeği     | 0.04954 | 0.02778 | -       | 0.00096 | 0.05337 | 23.99968 | 24.57849 |
| Söğüt SRC                   | 0.05237 | 0.02927 | -       | 0.00000 | 0.05725 | 25.68428 | 26.21259 |
| Talaş                       | 0.04546 | 0.03423 | -       | 0.00036 | 0.05089 | 23.30887 | 23.80504 |

Tablo 21. Hızlı piroliz sonucu biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerinin H/C ve O/C oranları,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  ve LHV(MJ/kg) değerleri

| <b>Biyokütle Türü</b>                  | <b>H/C</b> | <b>O/C</b> | <b><math>\beta_1</math></b> | <b><math>\beta_2</math></b> | <b><math>\beta_3</math></b> | <b><math>\beta_4</math></b> | <b>LHV</b> |
|--|------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
| Bambu talaşı                           | 0.16908    | 1.19807    | 1.04303                     | 1.10802                     | 1.11064                     | 1.23451                     | 16.01448   |
| Kayın kerestesi                        | 0.12731    | 0.71771    | 1.04243                     | 1.08012                     | 1.08300                     | 1.18371                     | 21.52353   |
| Siyah kimyon tohumu küspesi            | 0.1383     | 0.13963    | 1.04259                     | 1.04752                     | 1.05221                     | 1.18550                     | 35.11571   |
| Bira yapımında harcanan tahıllar (BSG) | 0.20798    | 0.79412    | 1.04359                     | 1.08573                     | 1.10407                     | 1.26455                     | 22.29277   |
| Manyok kök sapı                        | 0.08932    | 0.83883    | 1.04189                     | 1.08638                     | 1.08922                     | 1.14656                     | 17.91758   |
| Manyok sapı                            | 0.13748    | 0.7307     | 1.04258                     | 1.08102                     | 1.08388                     | 1.19439                     | 21.52182   |
| Humbaru meyvesi(CHA)                   | 0.125      | 0.63204    | 1.04240                     | 1.07522                     | 1.07815                     | 1.17994                     | 22.93039   |
| Kiraz çekirdeği                        | 0.12649    | 0.32589    | 1.04242                     | 1.05789                     | 1.06096                     | 1.17651                     | 29.31952   |
| Kiraz çekirdek kabuğu                  | 0.12382    | 0.41379    | 1.04238                     | 1.06283                     | 1.06586                     | 1.17519                     | 27.09878   |
| Kestane Kupulası                       | 0.10289    | 0.48553    | 1.04208                     | 1.06657                     | 1.06957                     | 1.15481                     | 24.71775   |
| Tavuk çöpi                             | 0.11374    | 0.37757    | 1.04224                     | 1.06062                     | 1.06824                     | 1.16397                     | 26.51261   |
| Hindistan cevizi kabuğu                | 0.68047    | 4.2071     | 1.05040                     | 1.28676                     | 1.28762                     | 1.80980                     | 9.58145    |
| Kahve telvesi                          | 0.13628    | 0.64825    | 1.04256                     | 1.07632                     | 1.07923                     | 1.19182                     | 22.37425   |
| Mısır koçanı                           | 0.13612    | 0.66969    | 1.04256                     | 1.07754                     | 1.08043                     | 1.19200                     | 22.61302   |
| Mısır sapı                             | 0.12672    | 0.37405    | 1.04242                     | 1.06062                     | 1.06367                     | 1.17753                     | 28.27577   |



Tablo 21'in devamı

|                              |         |         |         |         |         |         |          |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Mısır koçanı                 | 0.12778 | 0.70185 | 1.04244 | 1.07923 | 1.08211 | 1.18393 | 21.53899 |
| Pamuk sapı                   | 0.10954 | 0.63251 | 1.04218 | 1.07500 | 1.07793 | 1.16403 | 21.98871 |
| Douglas köknarı              | 0.16742 | 1.08371 | 1.04301 | 1.10151 | 1.10418 | 1.23094 | 17.57442 |
| Boş hurma salkımı(EFB)       | 0.11945 | 0.54096 | 1.04232 | 1.06997 | 1.07294 | 1.17276 | 23.85929 |
| Halfa otu                    | 0.15567 | 0.15963 | 1.04284 | 1.04893 | 1.05207 | 1.20386 | 36.53509 |
| Hurma ağacının yaprağı       | 0.16484 | 0.65568 | 1.04297 | 1.07720 | 1.08009 | 1.22134 | 23.99083 |
| Üzüm küspesi                 | 0.12117 | 0.23564 | 1.04234 | 1.05269 | 1.05581 | 1.16957 | 31.59249 |
| Lastik otu                   | 0.1216  | 0.26466 | 1.04235 | 1.05434 | 1.05910 | 1.17037 | 30.62620 |
| Lastik otu küspesi           | 0.11429 | 0.30286 | 1.04225 | 1.05639 | 1.05948 | 1.16357 | 29.91350 |
| Tabakalaşmış sert ağaç       | 0.1205  | 0.67806 | 1.04234 | 1.07776 | 1.08066 | 1.17606 | 21.94434 |
| Fındık küspesi               | 0.12095 | 0.43441 | 1.04234 | 1.06395 | 1.06698 | 1.17257 | 24.54069 |
| Fındık kupulası              | 0.14466 | 0.25421 | 1.04268 | 1.05411 | 1.05721 | 1.19406 | 32.86719 |
| Fındık kabuğu                | 0.10015 | 0.42989 | 1.04204 | 1.06337 | 1.06640 | 1.15108 | 26.00170 |
| Melez kavak                  | 0.11579 | 0.63333 | 1.04227 | 1.07515 | 1.07808 | 1.17048 | 22.49798 |
| Jatropha tohum kabuğu topağı | 0.13526 | 0.29635 | 1.04255 | 1.05635 | 1.06119 | 1.18490 | 29.43476 |
| Defne ağacı özütü            | 0.11638 | 0.24856 | 1.04228 | 1.05334 | 1.05646 | 1.16485 | 30.20971 |

Tablo 21'in devamı

|                                  |         |         |         |         |         |         |          |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Mısır sapı                       | 0.14221 | 1.09481 | 1.04265 | 1.10174 | 1.10832 | 1.20476 | 16.51984 |
| Okaliptüs                        | 0.19385 | 1.16785 | 1.04339 | 1.10670 | 1.10932 | 1.25952 | 17.53014 |
| Akça ağaç meyvesi                | 0.1142  | 0.23865 | 1.04224 | 1.05275 | 1.05587 | 1.16245 | 29.53200 |
| Mikantus                         | 0.13479 | 0.65756 | 1.04254 | 1.07683 | 1.07973 | 1.19044 | 22.51330 |
| Napier çimeni                    | 1.7561  | 9.37805 | 1.06589 | 1.59706 | 1.59479 | 3.00106 | 8.72880  |
| Hurma ağacının boş meyve salkımı | 0.16064 | 0.80924 | 1.04291 | 1.08584 | 1.08865 | 1.21951 | 20.87013 |
| Hurma çekirdek yağı(OPS)         | 0.13503 | 0.11465 | 1.04254 | 1.04605 | 1.05216 | 1.18161 | 36.66818 |
| Zeytin küspesi                   | 0.13752 | 0.32735 | 1.04258 | 1.05815 | 1.06122 | 1.18789 | 29.89289 |
| Zeytin yağı artığı               | 0.11966 | 0.28205 | 1.04232 | 1.05529 | 1.05839 | 1.16877 | 30.50004 |
| Oryantal beyaz meşe              | 0.10307 | 0.66004 | 1.04208 | 1.07646 | 1.07938 | 1.15782 | 20.96585 |
| Palmiye çekirdek keki (PKC)      | 0.10279 | 0.11294 | 1.04208 | 1.04544 | 1.04937 | 1.14863 | 34.31363 |
| Palmiye çekirdek kabuğu (PKS)    | 0.14406 | 0.21399 | 1.04267 | 1.05182 | 1.05575 | 1.19270 | 33.23525 |
| Palmiye yaprağı                  | 0.13874 | 0.5982  | 1.04260 | 1.07352 | 1.07646 | 1.19354 | 23.28045 |
| Palmiye kaburga yaprağı          | 0.17884 | 1.23678 | 1.04318 | 1.11037 | 1.11296 | 1.24518 | 15.53701 |
| Palmiye Kabuğu                   | 0.45641 | 3.66154 | 1.04717 | 1.25227 | 1.25351 | 1.57027 | 7.96641  |
| Depolanan fıstık yağı sabunu     | 0.1019  | 0.01568 | 1.04207 | 1.03991 | 1.04315 | 1.14617 | 39.76360 |

Tablo 21'in devamı

|                           |         |         |         |         |         |         |          |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Domuz gübresi             | 0.13559 | 0.28043 | 1.04255 | 1.05546 | 1.06299 | 1.18473 | 29.16044 |
| Çam kozalağı              | 0.32627 | 2.87288 | 1.04530 | 1.20548 | 1.20954 | 1.42246 | 8.61885  |
| Fıstık kabuğu             | 0.12463 | 0.35015 | 1.04239 | 1.05924 | 1.06230 | 1.17499 | 29.14474 |
| Pistacia khinjuk tohumu   | 0.1631  | 0.14305 | 1.04295 | 1.04810 | 1.05125 | 1.21124 | 36.68458 |
| Kolza tohumu              | 0.171   | 0.16826 | 1.04306 | 1.04966 | 1.05279 | 1.21978 | 36.21672 |
| Pirinç kabuğu             | 0.13067 | 0.67151 | 1.04248 | 1.07755 | 1.08045 | 1.18642 | 22.31164 |
| Pirinç samanı             | 0.85938 | 5.94531 | 1.05298 | 1.38816 | 1.38806 | 2.02217 | 7.15914  |
| Aspir yağlı kek           | 0.1179  | 0.28675 | 1.04230 | 1.05553 | 1.05947 | 1.16698 | 29.68157 |
| Aspir tohumu              | 0.15755 | 0.11068 | 1.04287 | 1.04618 | 1.04935 | 1.20500 | 37.50972 |
| Aspir tohumu pres küspesi | 0.09403 | 0.32985 | 1.04195 | 1.05760 | 1.06069 | 1.14316 | 27.08362 |
| Susam sapı                | 0.12966 | 0.4765  | 1.04247 | 1.06648 | 1.06948 | 1.18222 | 26.16507 |
| Lağım pisliği             | 0.14017 | 0.32821 | 1.04262 | 1.05824 | 1.07902 | 1.18883 | 26.30492 |
| Katı şeker kamışı küspesi | 0.11905 | 0.6978  | 1.04231 | 1.07886 | 1.08175 | 1.17488 | 21.34978 |
| Soya keki                 | 0.14706 | 0.21405 | 1.04272 | 1.05188 | 1.05499 | 1.19588 | 28.48805 |
| Hindi çöpü                | 0.11881 | 0.45545 | 1.04231 | 1.06511 | 1.07194 | 1.17046 | 25.19100 |
| Şeker Kamışı              | 0.73913 | 4.45342 | 1.05124 | 1.30166 | 1.30236 | 1.87418 | 9.62719  |

Tablo 21'in devamı

|                             |         |         |         |         |         |         |          |
|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Şeker kamışı samanı         | 0.12284 | 0.58824 | 1.04237 | 1.07271 | 1.07665 | 1.17693 | 23.47392 |
| Ayçiçeği kek yağı           | 0.13835 | 0.29774 | 1.04259 | 1.05648 | 1.05956 | 1.18826 | 29.93264 |
| Preslenmiş ayçiçeği küspesi | 0.14    | 0.22    | 1.04262 | 1.05210 | 1.05522 | 1.18870 | 32.18097 |
| Tatlı sorgum küspe          | 0.10588 | 0.55798 | 1.04212 | 1.07072 | 1.07369 | 1.15906 | 23.37199 |
| Dövülmüş çimen              | 0.12366 | 0.65412 | 1.04238 | 1.07645 | 1.07937 | 1.17892 | 22.31817 |
| Hurma yağı ağacının gövdesi | 0.19368 | 0.76087 | 1.04339 | 1.08362 | 1.08644 | 1.25274 | 23.07576 |
| Ceviz kabuğu                | 0.12187 | 0.53923 | 1.04235 | 1.06991 | 1.07288 | 1.17521 | 24.57233 |
| Sıradan atık kontraplak     | 0.28041 | 1.96959 | 1.04464 | 1.15353 | 1.15571 | 1.36163 | 12.21645 |
| Atık kağıt                  | 0.15441 | 1.29657 | 1.04282 | 1.11337 | 1.11595 | 1.22100 | 14.82194 |
| Atık kare kereste (WST)     | 0.51244 | 3.39801 | 1.04798 | 1.23821 | 1.23956 | 1.62368 | 9.82391  |
| Tüketilen beyaz tahıl (WSG) | 0.11787 | 0.65209 | 1.04230 | 1.07625 | 1.07916 | 1.17293 | 20.66436 |
| Buğday samanı               | 0.14262 | 0.49751 | 1.04265 | 1.06788 | 1.07086 | 1.19590 | 26.18883 |
| Beyaz palmye meyvesi (PAL)  | 0.19385 | 1.14421 | 1.04339 | 1.10536 | 1.10799 | 1.25914 | 17.61844 |
| Beyaz palmye çekirdeği      | 0.09412 | 0.54118 | 1.04196 | 1.06958 | 1.07256 | 1.14667 | 22.77766 |
| Söğüt SRC                   | 0.0938  | 0.49603 | 1.04195 | 1.06702 | 1.07002 | 1.14561 | 24.39680 |
| Talaş                       | 0.12637 | 0.68498 | 1.04242 | 1.07825 | 1.08114 | 1.18221 | 21.80317 |

Tablo 22. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kuru ve külsüz bazda MJ/kg cinsinden  $(e^{CH})_1$ ,  $(e^{CH})_2$ ,  $(e^{CH})_3$  ve  $(e^{CH})_4$  değerleri

| Biyokütle Türü                         | $(e^{CH})_1$ | $(e^{CH})_2$ | $(e^{CH})_3$ | $(e^{CH})_4$ |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Bambu talaşı                           | 16.70366     | 17.74435     | 17.78625     | 19.76996     |
| Kayın kerestesi                        | 22.43684     | 23.24796     | 23.30990     | 25.47753     |
| Siyah kimyon tohumu küspesi            | 36.61134     | 36.78426     | 36.94907     | 41.62959     |
| Bira yapımında harcanan tahıllar (BSG) | 23.26462     | 24.20401     | 24.61278     | 28.19039     |
| Manyok kök sapı                        | 18.66808     | 19.46534     | 19.51615     | 20.54361     |
| Manyok sapı                            | 22.43821     | 23.26543     | 23.32711     | 25.70538     |
| Humbaru meyvesi(CHAs)                  | 23.90264     | 24.65531     | 24.72230     | 27.05654     |
| Kiraz çekirdeği                        | 30.56330     | 31.01681     | 31.10693     | 34.49472     |
| Kiraz çekirdek kabuğu                  | 28.24731     | 28.80143     | 28.88357     | 31.84631     |
| Kestane kupulası                       | 25.75791     | 26.36310     | 26.43740     | 28.54424     |
| Tavuk çöprü                            | 27.63244     | 28.11971     | 28.32187     | 30.85993     |
| Hindistan cevizi kabuğu                | 10.06435     | 12.32905     | 12.33725     | 17.34051     |
| Kahve telvesi                          | 23.32656     | 24.08192     | 24.14697     | 26.66605     |
| Mısır koçanı                           | 23.57543     | 24.36634     | 24.43185     | 26.95466     |
| Mısır sapı                             | 29.47536     | 29.98994     | 30.07617     | 33.29549     |
| Mısır koçanı                           | 22.45311     | 23.24545     | 23.30760     | 25.50075     |
| Pamuk sapı                             | 22.91614     | 23.63798     | 23.70238     | 25.59560     |
| Douglas köknarı                        | 18.33031     | 19.35837     | 19.40538     | 21.63307     |
| Boş hurma salkımı(EFB)                 | 24.86902     | 25.52876     | 25.59962     | 27.98111     |
| Halfa otu                              | 38.10031     | 38.32261     | 38.43742     | 43.98318     |
| Hurma ağacının yaprağı                 | 25.02180     | 25.84286     | 25.91219     | 29.30090     |
| Üzüm küspesi                           | 32.93027     | 33.25701     | 33.35563     | 36.94954     |
| Lastik otu                             | 31.92326     | 32.29043     | 32.43622     | 35.84406     |
| Lastik otu küspesi                     | 31.17722     | 31.60030     | 31.69278     | 34.80656     |
| Tabakalaşmış sert ağaç                 | 22.87335     | 23.65077     | 23.71442     | 25.80784     |
| Fındık küspesi                         | 25.57978     | 26.11017     | 26.18434     | 28.77573     |
| Fındık kupulası                        | 34.27007     | 34.64577     | 34.74768     | 39.24539     |
| Fındık kabuğu                          | 27.09487     | 27.64936     | 27.72827     | 29.93015     |

Tablo 22'nin devamı

|                                  |          |          |          |          |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Melez kavak                      | 23.44891 | 24.18872 | 24.25454 | 26.33344 |
| Jatropha tohum kabuğu topağı     | 30.68714 | 31.09352 | 31.23587 | 34.87716 |
| Defne ağacı özütü                | 31.48685 | 31.82122 | 31.91540 | 35.18975 |
| Mısır sapı                       | 17.22438 | 18.20052 | 18.30922 | 19.90237 |
| Okaliptüs                        | 18.29080 | 19.40059 | 19.44651 | 22.07954 |
| Akça ağaç meyvesi                | 30.77956 | 31.08973 | 31.18198 | 34.32937 |
| Mikantus                         | 23.47104 | 24.24293 | 24.30830 | 26.80065 |
| Napier çimeni                    | 9.30393  | 13.94040 | 13.92061 | 26.19562 |
| Hurma ağacının boş meyve salkımı | 21.76574 | 22.66158 | 22.72033 | 25.45136 |
| Hurma çekirdek yağı(OPS)         | 38.22821 | 38.35666 | 38.58080 | 43.32741 |
| Zeytin küspesi                   | 31.16574 | 31.63109 | 31.72279 | 35.50948 |
| Zeytin yağı artığı               | 31.79089 | 32.18653 | 32.28106 | 35.64745 |
| Oryantal beyaz meşe              | 21.84818 | 22.56896 | 22.63015 | 24.27474 |
| Palmiye çekirdek keki (PKC)      | 35.75756 | 35.87279 | 36.00757 | 39.41379 |
| Palmiye çekirdek kabuğu (PKS)    | 34.65355 | 34.95762 | 35.08810 | 39.63952 |
| Palmiye yaprağı                  | 24.27214 | 24.99211 | 25.06036 | 27.78611 |
| Palmiye kaburga yaprağı          | 16.20782 | 17.25181 | 17.29208 | 19.34638 |
| Palmiye Kabuğu                   | 8.34220  | 9.97606  | 9.98595  | 12.50940 |
| Depolanan fıstık yağı sabunu     | 41.43636 | 41.35054 | 41.47942 | 45.57582 |
| Domuz gübresi                    | 30.40129 | 30.77757 | 30.99723 | 34.54725 |
| Çam kozalağı                     | 9.00927  | 10.38985 | 10.42484 | 12.25997 |
| Fıstık kabuğu                    | 30.38032 | 30.87113 | 30.96038 | 34.24476 |
| Pistacia khinjuk tohumu          | 38.26013 | 38.44926 | 38.56471 | 44.43386 |
| Kolza tohumu                     | 37.77629 | 38.01522 | 38.12859 | 44.17643 |
| Pirinç kabuğu                    | 23.25947 | 24.04195 | 24.10663 | 26.47100 |
| Pirinç samanı                    | 7.53840  | 9.93806  | 9.93732  | 14.47702 |
| Aspir yağlı kek                  | 30.93704 | 31.32990 | 31.44682 | 34.63794 |
| Aspir tohumu                     | 39.11772 | 39.24194 | 39.36069 | 45.19930 |
| Aspir tohumu pres küspesi        | 28.21989 | 28.64357 | 28.72721 | 30.96083 |
| Susam sapı                       | 27.27623 | 27.90450 | 27.98292 | 30.93281 |

Tablo 22'nin devamı

|                             |          |          |          |          |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Lağım pisliği               | 27.42599 | 27.83686 | 28.38365 | 31.27203 |
| Katı şeker kamışı küspesi   | 22.25318 | 23.03338 | 23.09512 | 25.08344 |
| Soya keki                   | 29.70499 | 29.96586 | 30.05473 | 34.06815 |
| Hindi Çöpü                  | 26.25685 | 26.83125 | 27.00328 | 29.48508 |
| Şeker Kamışı                | 10.12052 | 12.53133 | 12.53811 | 18.04312 |
| Şeker kamışı samanı         | 24.46848 | 25.18061 | 25.27319 | 27.62725 |
| Ayçiçeği kek yağı           | 31.20754 | 31.62329 | 31.71554 | 35.56782 |
| Preslenmiş ayçiçeği küspesi | 33.55240 | 33.85760 | 33.95801 | 38.25366 |
| Tatlı sorgum küspe          | 24.35653 | 25.02489 | 25.09426 | 27.08952 |
| Dövülmüş çimen              | 23.26403 | 24.02450 | 24.08947 | 26.31126 |
| Hurma yağı ağacının gövdesi | 24.07699 | 25.00537 | 25.07051 | 28.90785 |
| Ceviz kabuğu                | 25.61308 | 26.29023 | 26.36320 | 28.87776 |
| Sıradan atık kontraplak     | 12.76176 | 14.09209 | 14.11866 | 16.63426 |
| Atık kağıt                  | 15.45667 | 16.50231 | 16.54047 | 18.09757 |
| Atık kare kereste (WST)     | 10.29526 | 12.16412 | 12.17733 | 15.95088 |
| Tüketilen beyaz tahıl (WSG) | 21.53841 | 22.23997 | 22.30021 | 24.23780 |
| Buğday samanı               | 27.30588 | 27.96644 | 28.04448 | 31.31927 |
| Beyaz palmiye meyvesi (PAL) | 18.38293 | 19.47470 | 19.52105 | 22.18400 |
| Beyaz palmiye çekirdeği     | 23.73331 | 24.36256 | 24.43049 | 26.11856 |
| Söğüt SRC                   | 25.42026 | 26.03178 | 26.10509 | 27.94933 |
| Talaş                       | 22.72806 | 23.50922 | 23.57233 | 25.77604 |

Tablo 23. Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin farklı yöntemlerle hesaplanan kimyasal ekserjileri (MJ/kg) ve bunlar arasındaki farklar (%)

| Biyokütle Türü                         | $(e^{CH})_1$ | $(e^{CH})_2$ | $(e^{CH})_3$ | $(e^{CH})_4$ | $(e^{CH})_5$ | $\Delta e_1^{CH}$ | $\Delta e_2^{CH}$ | $\Delta e_3^{CH}$ | $\Delta e_4^{CH}$ | $\Delta e_5^{CH}$ |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Bambu talaşı                           | 16.70366     | 17.74435     | 17.78625     | 19.76996     | 18.59724     | 8.0               | 2.3               | 2.0               | -8.9              | -2.4              |
| Kayın kerestesi                        | 22.43684     | 23.24796     | 23.30990     | 25.47753     | 23.89683     | 4.7               | 1.2               | 0.9               | -8.3              | -1.5              |
| Siyah kimyon tohumu küspesi            | 36.61134     | 36.78426     | 36.94907     | 41.62959     | 36.88712     | 2.0               | 1.5               | 1.1               | -11.4             | 1.3               |
| Bira yapımında harcanan tahıllar (BSG) | 23.26462     | 24.20401     | 24.61278     | 28.19039     | 24.65552     | 6.3               | 2.6               | 0.9               | -13.5             | 0.7               |
| Manyok kök sapı                        | 18.66808     | 19.46534     | 19.51615     | 20.54361     | 20.31167     | 5.1               | 1.1               | 0.8               | -4.4              | -3.2              |
| Manyok sapı                            | 22.43821     | 23.26543     | 23.32711     | 25.70538     | 23.8908      | 4.9               | 1.4               | 1.1               | -9.0              | -1.3              |
| Humbaru meyvesi(CHA)                   | 23.90264     | 24.65531     | 24.72230     | 27.05654     | 25.23875     | 4.2               | 1.1               | 0.9               | -8.5              | -1.2              |
| Kiraz çekirdeği                        | 30.56330     | 31.01681     | 31.10693     | 34.49472     | 31.31693     | 2.7               | 1.2               | 0.9               | -9.9              | 0.3               |
| Kiraz çekirdek kabuğu                  | 28.24731     | 28.80143     | 28.88357     | 31.84631     | 29.18855     | 3.1               | 1.2               | 0.9               | -9.3              | -0.2              |
| Kestane kupulası                       | 25.75791     | 26.36310     | 26.43740     | 28.54424     | 26.86246     | 3.1               | 0.9               | 0.6               | -7.3              | -1.0              |
| Tavuk çöpü                             | 27.63244     | 28.11971     | 28.32187     | 30.85993     | 28.46900     | 3.0               | 1.3               | 0.6               | -8.3              | 0.1               |
| Hindistan cevizi kabuğu                | 10.06435     | 12.32905     | 12.33725     | 17.34051     | 12.79574     | 20.4              | 2.5               | 2.4               | -37.2             | -1.2              |
| Kahve telvesi                          | 23.32656     | 24.08192     | 24.14697     | 26.66605     | 24.62743     | 4.5               | 1.4               | 1.2               | -9.1              | -0.8              |
| Mısır koçanı                           | 23.57543     | 24.36634     | 24.43185     | 26.95466     | 24.94996     | 4.5               | 1.3               | 1.0               | -9.2              | -1.1              |
| Mısır sapı                             | 29.47536     | 29.98994     | 30.07617     | 33.29549     | 30.3374      | 2.9               | 1.2               | 0.9               | -9.7              | 0.0               |
| Mısır koçanı                           | 22.45311     | 23.24545     | 23.30760     | 25.50075     | 23.87009     | 4.6               | 1.3               | 1.0               | -8.3              | -1.4              |



Tablo 23'nin devamı

|                              |          |          |          |          |          |     |     |     |       |      |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----|-----|-----|-------|------|
| Pamuk sapı                   | 22.91614 | 23.63798 | 23.70238 | 25.59560 | 24.25000 | 4.1 | 1.1 | 0.8 | -7.1  | -1.5 |
| Douglas köknarı              | 18.33031 | 19.35837 | 19.40538 | 21.63307 | 20.15498 | 7.1 | 1.9 | 1.7 | -9.6  | -2.1 |
| Boş hurma salkımı(EFB)       | 24.86902 | 25.52876 | 25.59962 | 27.98111 | 26.02954 | 3.7 | 1.2 | 0.9 | -8.3  | -0.8 |
| Halfa otu                    | 38.10031 | 38.32261 | 38.43742 | 43.98318 | 38.43942 | 2.2 | 1.6 | 1.3 | -12.9 | 1.3  |
| Hurma ağacının yaprağı       | 25.02180 | 25.84286 | 25.91219 | 29.30090 | 26.3432  | 4.7 | 1.6 | 1.3 | -11.6 | -0.3 |
| Üzüm küspesi                 | 32.93027 | 33.25701 | 33.35563 | 36.94954 | 33.4784  | 2.1 | 1.2 | 0.9 | -9.8  | 0.5  |
| Lastik otu                   | 31.92326 | 32.29043 | 32.43622 | 35.84406 | 32.53716 | 2.4 | 1.2 | 0.8 | -9.6  | 0.5  |
| Lastik otu küspesi           | 31.17722 | 31.60030 | 31.69278 | 34.80656 | 31.90772 | 2.3 | 1.0 | 0.7 | -9.1  | 0.0  |
| Tabakalaşmış sert ağaç       | 22.87335 | 23.65077 | 23.71442 | 25.80784 | 24.28519 | 4.4 | 1.1 | 0.8 | -7.9  | -1.5 |
| Fındık küspesi               | 25.57978 | 26.11017 | 26.18434 | 28.77573 | 26.47584 | 3.5 | 1.5 | 1.2 | -8.5  | 0.1  |
| Fındık kupulası              | 34.27007 | 34.64577 | 34.74768 | 39.24539 | 34.86255 | 2.5 | 1.4 | 1.1 | -11.7 | 0.8  |
| Fındık kabuğu                | 27.09487 | 27.64936 | 27.72827 | 29.93015 | 28.10592 | 2.8 | 0.8 | 0.5 | -7.4  | -0.9 |
| Melez kavak                  | 23.44891 | 24.18872 | 24.25454 | 26.33344 | 24.79526 | 4.1 | 1.1 | 0.8 | -7.7  | -1.4 |
| Jatropha tohum kabuğu topağı | 30.68714 | 31.09352 | 31.23587 | 34.87716 | 31.33469 | 2.8 | 1.5 | 1.1 | -10.4 | 0.8  |
| Defne ağacı özütü            | 31.48685 | 31.82122 | 31.91540 | 35.18975 | 32.05005 | 2.2 | 1.2 | 0.9 | -9.3  | 0.5  |
| Mısır sapı                   | 17.22438 | 18.20052 | 18.30922 | 19.90237 | 19.07853 | 7.2 | 2.0 | 1.4 | -7.2  | -2.7 |
| Okaliptüs                    | 18.29080 | 19.40059 | 19.44651 | 22.07954 | 20.17315 | 7.7 | 2.1 | 1.9 | -11.4 | -1.8 |

Tablo 23'ün devamı

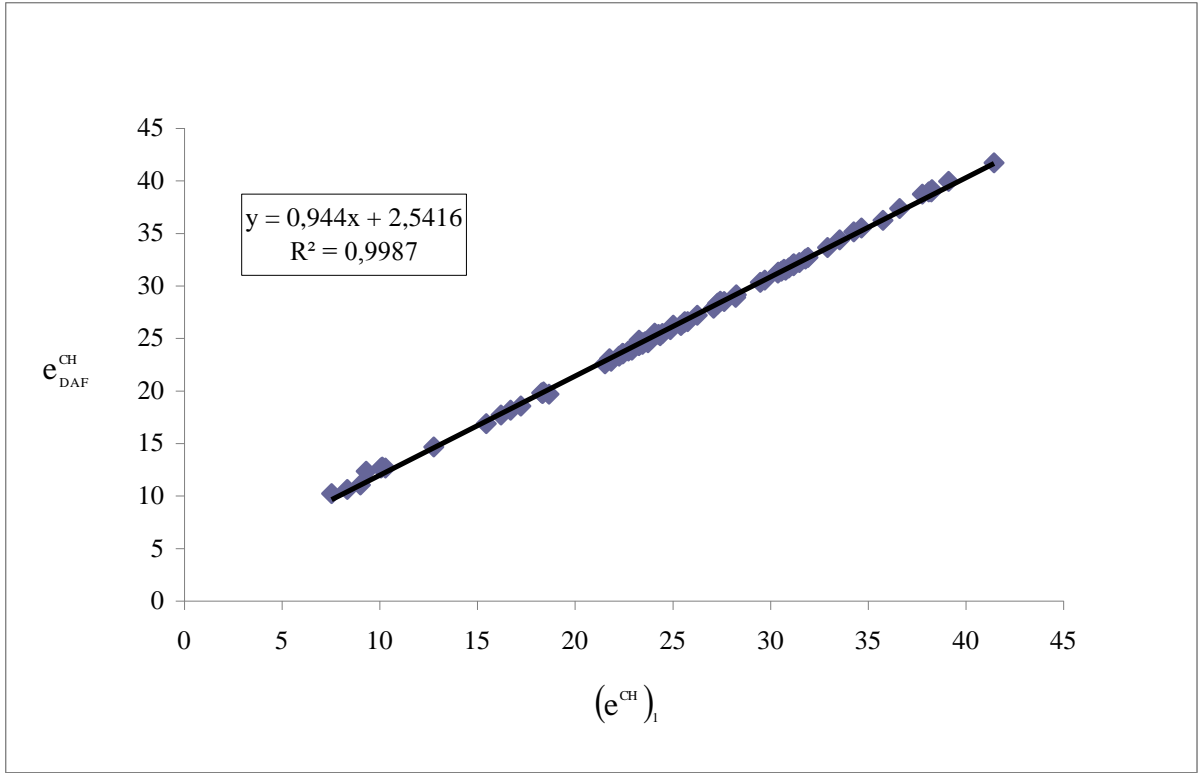
|                                  |          |          |          |          |          |      |       |       |        |      |
|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-------|-------|--------|------|
| Akça ağaç meyvesi                | 30.77956 | 31.08973 | 31.18198 | 34.32937 | 31.29869 | 2.3  | 1.3   | 1.0   | -9.0   | 0.6  |
| Mikantus                         | 23.47104 | 24.24293 | 24.30830 | 26.80065 | 24.81139 | 4.5  | 1.3   | 1.1   | -9.1   | -1.0 |
| Napier çimeni                    | 9.30393  | 13.94040 | 13.92061 | 26.19562 | 12.15368 | 24.6 | -12.9 | -12.8 | -112.2 | 1.6  |
| Hurma ağacının boş meyve salkımı | 21.76574 | 22.66158 | 22.72033 | 25.45136 | 23.27404 | 5.6  | 1.7   | 1.4   | -10.4  | -1.0 |
| Hurma çekirdek yağı(OPS)         | 38.22821 | 38.35666 | 38.58080 | 43.32741 | 38.44581 | 1.8  | 1.5   | 0.9   | -11.3  | 1.3  |
| Zeytin küspesi                   | 31.16574 | 31.63109 | 31.72279 | 35.50948 | 31.91637 | 2.8  | 1.3   | 1.1   | -10.8  | 0.5  |
| Zeytin yağı artığı               | 31.79089 | 32.18653 | 32.28106 | 35.64745 | 32.46082 | 2.3  | 1.1   | 0.8   | -9.5   | 0.2  |
| Oryantal beyaz meşe              | 21.84818 | 22.56896 | 22.63015 | 24.27474 | 23.21076 | 4.2  | 1.1   | 0.8   | -6.4   | -1.7 |
| Palmiye çekirdek keki (PKC)      | 35.75756 | 35.87279 | 36.00757 | 39.41379 | 35.97964 | 1.3  | 1.0   | 0.6   | -8.8   | 0.7  |
| Palmiye çekirdek kabuğu (PKS)    | 34.65355 | 34.95762 | 35.08810 | 39.63952 | 35.12727 | 2.4  | 1.5   | 1.2   | -11.7  | 1.0  |
| Palmiye yaprağı                  | 24.27214 | 24.99211 | 25.06036 | 27.78611 | 25.48892 | 4.3  | 1.5   | 1.2   | -9.5   | -0.5 |
| Palmiye kaburga yaprağı          | 16.20782 | 17.25181 | 17.29208 | 19.34638 | 18.0767  | 8.5  | 2.6   | 2.3   | -9.3   | -2.1 |
| Palmiye Kabuğu                   | 8.34220  | 9.97606  | 9.98595  | 12.50940 | 11.12004 | 21.4 | 6.1   | 6.0   | -17.8  | -4.7 |
| Depolanan fıstık yağı sabunu     | 41.43636 | 41.35054 | 41.47942 | 45.57582 | 41.35480 | 0.7  | 0.9   | 0.6   | -9.2   | 0.9  |
| Domuz gübresi                    | 30.40129 | 30.77757 | 30.99723 | 34.54725 | 30.99275 | 2.9  | 1.7   | 1.0   | -10.3  | 1.0  |
| Çam kozalağı                     | 9.00927  | 10.38985 | 10.42484 | 12.25997 | 11.64754 | 18.5 | 6.1   | 5.7   | -10.9  | -5.3 |
| Fıstık kabuğu                    | 30.38032 | 30.87113 | 30.96038 | 34.24476 | 31.20714 | 2.7  | 1.1   | 0.8   | -9.7   | 0.0  |

Tablo 23'ün devamı

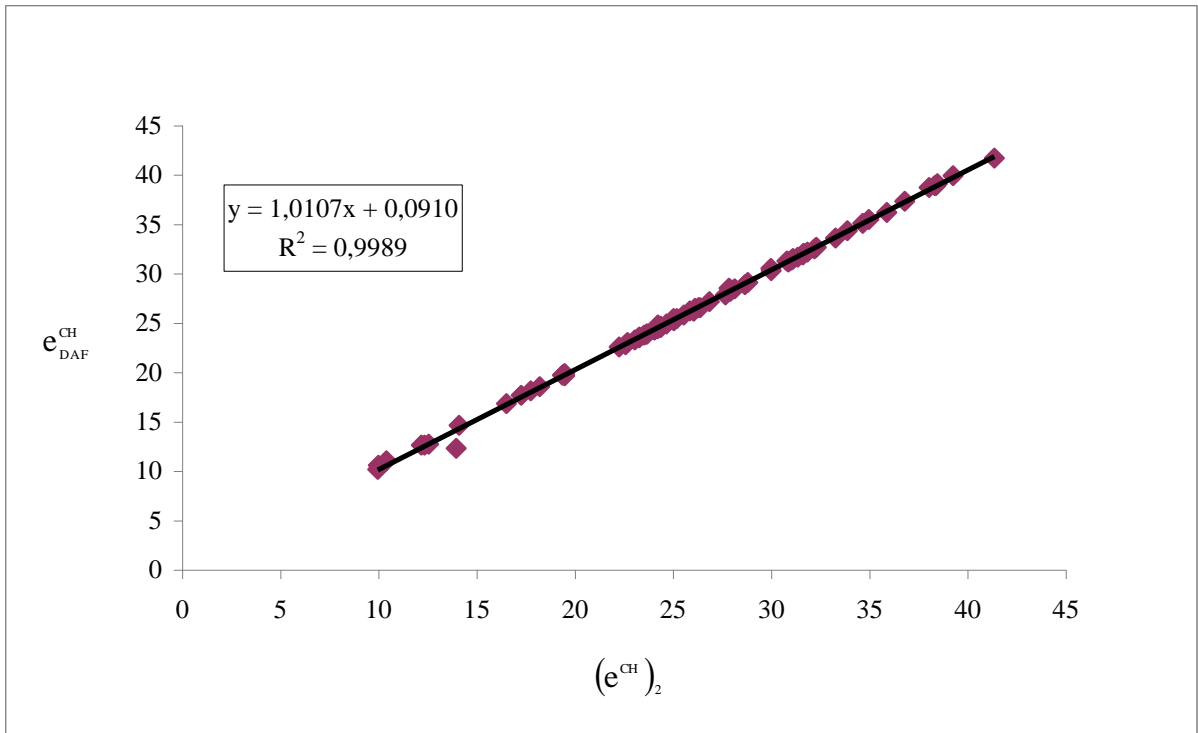
|                             |          |          |          |          |          |      |     |     |       |      |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|-----|-------|------|
| Pistacia khinjuk tohumu     | 38.26013 | 38.44926 | 38.56471 | 44.43386 | 38.53568 | 2.3  | 1.8 | 1.5 | -13.5 | 1.6  |
| Kolza tohumu                | 37.77629 | 38.01522 | 38.12859 | 44.17643 | 38.11530 | 2.5  | 1.9 | 1.6 | -14.0 | 1.6  |
| Pirinç kabuğu               | 23.25947 | 24.04195 | 24.10663 | 26.47100 | 24.63917 | 4.5  | 1.3 | 1.0 | -8.7  | -1.2 |
| Pirinç samanı               | 7.53840  | 9.93806  | 9.93732  | 14.47702 | 10.47812 | 26.2 | 2.6 | 2.7 | -41.8 | -2.6 |
| Aspir yağlı kek             | 30.93704 | 31.32990 | 31.44682 | 34.63794 | 31.60105 | 2.4  | 1.2 | 0.8 | -9.3  | 0.3  |
| Aspir tohumu                | 39.11772 | 39.24194 | 39.36069 | 45.19930 | 39.30381 | 2.1  | 1.8 | 1.5 | -13.2 | 1.6  |
| Aspir tohumu pres küsperi   | 28.21989 | 28.64357 | 28.72721 | 30.96083 | 28.98801 | 2.3  | 0.9 | 0.6 | -7.2  | -0.3 |
| Susam sapı                  | 27.27623 | 27.90450 | 27.98292 | 30.93281 | 28.34098 | 3.4  | 1.2 | 0.9 | -9.5  | -0.4 |
| Lağım pislği                | 27.42599 | 27.83686 | 28.38365 | 31.27203 | 28.05179 | 3.9  | 2.5 | 0.5 | -9.6  | 1.7  |
| Katı şeker kamışı küsperi   | 22.25318 | 23.03338 | 23.09512 | 25.08344 | 23.68083 | 4.5  | 1.2 | 0.9 | -7.6  | -1.6 |
| Soya keki                   | 29.70499 | 29.96586 | 30.05473 | 34.06815 | 30.08635 | 2.8  | 1.9 | 1.7 | -11.5 | 1.5  |
| Hindi çöpü                  | 26.25685 | 26.83125 | 27.00328 | 29.48508 | 27.24614 | 3.5  | 1.3 | 0.7 | -8.4  | -0.2 |
| Şeker Kamışı                | 10.12052 | 12.53133 | 12.53811 | 18.04312 | 12.86934 | 20.7 | 1.8 | 1.7 | -41.4 | -0.9 |
| Şeker kamışı samanı         | 24.46848 | 25.18061 | 25.27319 | 27.62725 | 25.72550 | 4.0  | 1.2 | 0.8 | -8.4  | -1.0 |
| Ayçiçeği kek yağı           | 31.20754 | 31.62329 | 31.71554 | 35.56782 | 31.86783 | 2.8  | 1.5 | 1.2 | -10.8 | 0.7  |
| Preslenmiş ayçiçeği küsperi | 33.55240 | 33.85760 | 33.95801 | 38.25366 | 34.02934 | 2.4  | 1.5 | 1.2 | -11.3 | 1.0  |
| Tatlı sorgum küsperi        | 24.35653 | 25.02489 | 25.09426 | 27.08952 | 25.58442 | 3.6  | 0.9 | 0.7 | -7.2  | -1.3 |

Tablo 23'ün devamı

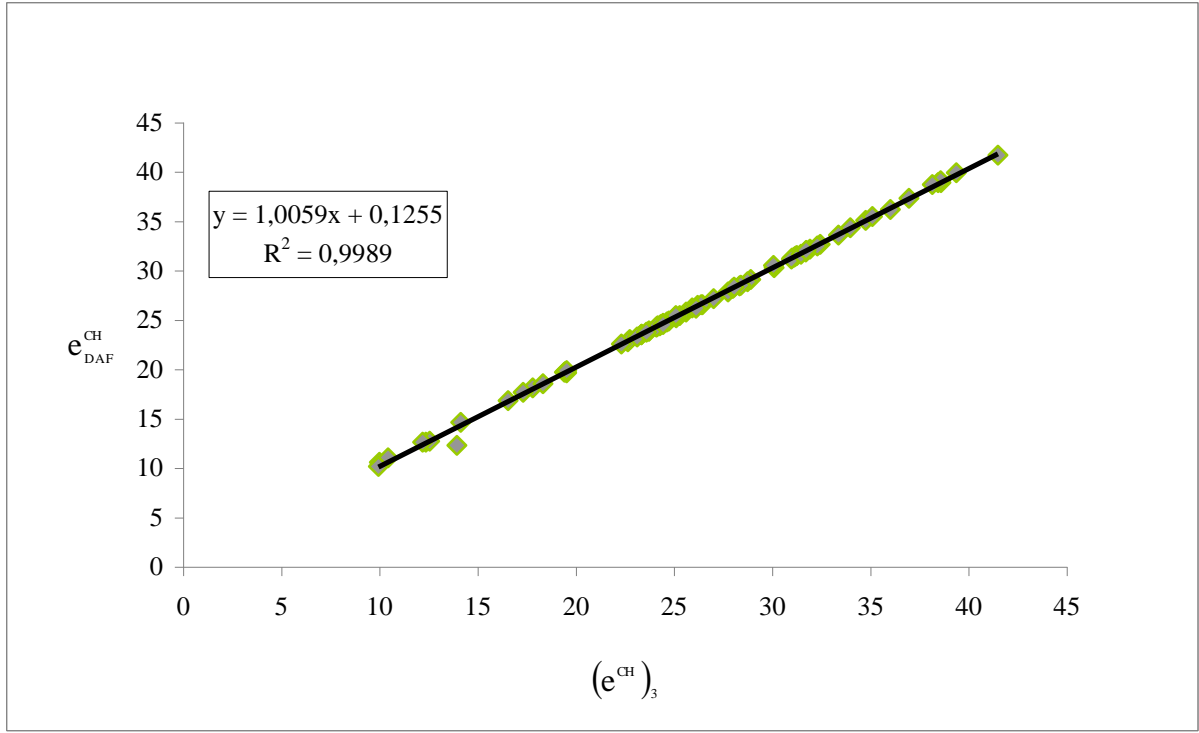
|                             |          |          |          |          |          |      |     |     |       |      |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|------|-----|-----|-------|------|
| Dövülmüş çimen              | 23.26403 | 24.02450 | 24.08947 | 26.31126 | 24.62451 | 4.3  | 1.2 | 0.9 | -8.2  | -1.3 |
| Hurma yağı ağacının gövdesi | 24.07699 | 25.00537 | 25.07051 | 28.90785 | 25.50262 | 5.5  | 1.9 | 1.6 | -13.4 | -0.1 |
| Ceviz kabuğu                | 25.61308 | 26.29023 | 26.36320 | 28.87776 | 26.80066 | 3.6  | 1.1 | 0.8 | -8.7  | -0.8 |
| Sıradan atık kontraplak     | 12.76176 | 14.09209 | 14.11866 | 16.63426 | 15.00055 | 13.0 | 3.9 | 3.7 | -13.5 | -2.3 |
| Atık kağıt                  | 15.45667 | 16.50231 | 16.54047 | 18.09757 | 17.49215 | 8.4  | 2.2 | 2.0 | -7.2  | -3.6 |
| Atık kare kereste (WST)     | 10.29526 | 12.16412 | 12.17733 | 15.95088 | 12.92890 | 18.7 | 4.0 | 3.9 | -25.9 | -2.1 |
| Tüketilen beyaz tahıl (WSG) | 21.53841 | 22.23997 | 22.30021 | 24.23780 | 22.80130 | 4.6  | 1.5 | 1.3 | -7.3  | -0.9 |
| Buğday samanı               | 27.30588 | 27.96644 | 28.04448 | 31.31927 | 28.39191 | 3.7  | 1.3 | 1.1 | -10.5 | -0.2 |
| Beyaz palmiye meyvesi (PAL) | 18.38293 | 19.47470 | 19.52105 | 22.18400 | 20.22255 | 7.6  | 2.2 | 1.9 | -11.5 | -1.6 |
| Beyaz palmiye çekirdeği     | 23.73331 | 24.36256 | 24.43049 | 26.11856 | 24.92017 | 3.4  | 0.9 | 0.6 | -6.3  | -1.4 |
| Söğüt SRC                   | 25.42026 | 26.03178 | 26.10509 | 27.94933 | 26.56980 | 3.0  | 0.7 | 0.4 | -6.6  | -1.4 |
| Talaş                       | 22.72806 | 23.50922 | 23.57233 | 25.77604 | 24.12506 | 4.5  | 1.2 | 1.0 | -8.3  | -1.3 |



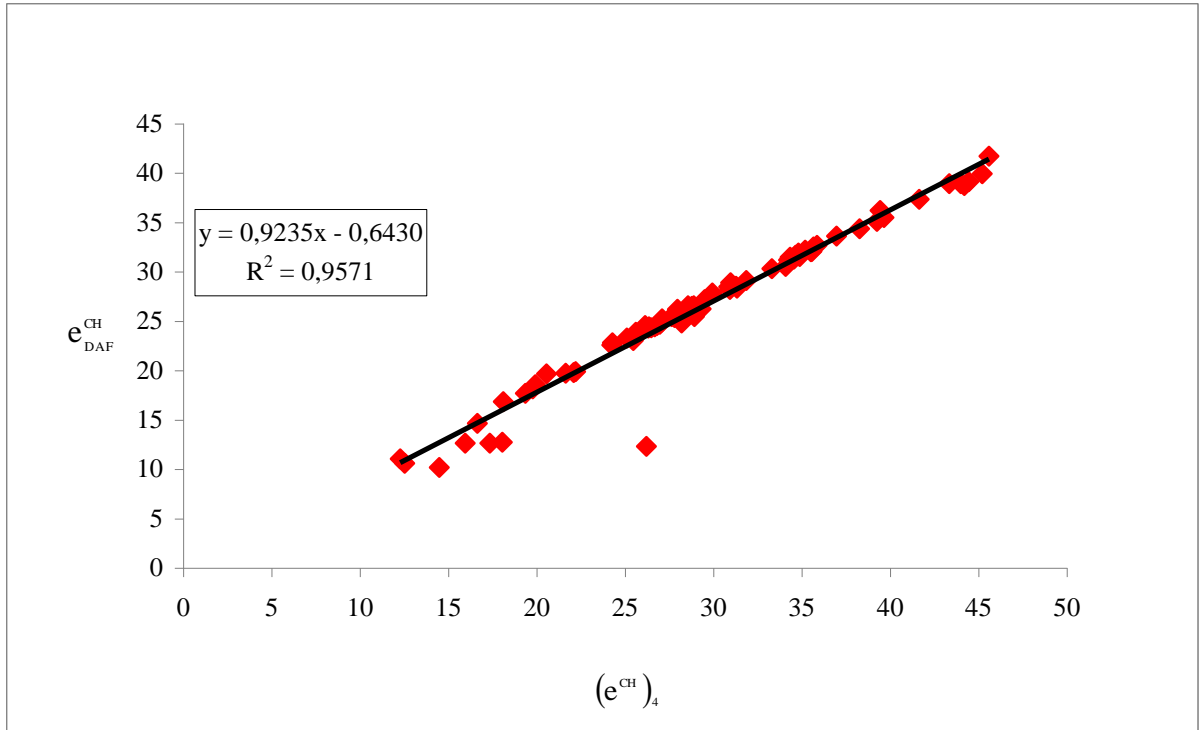
Şekil 17.  $e_{DAF}^{CH}$  ile  $(e^{CH})_1$  arasındaki korelasyon



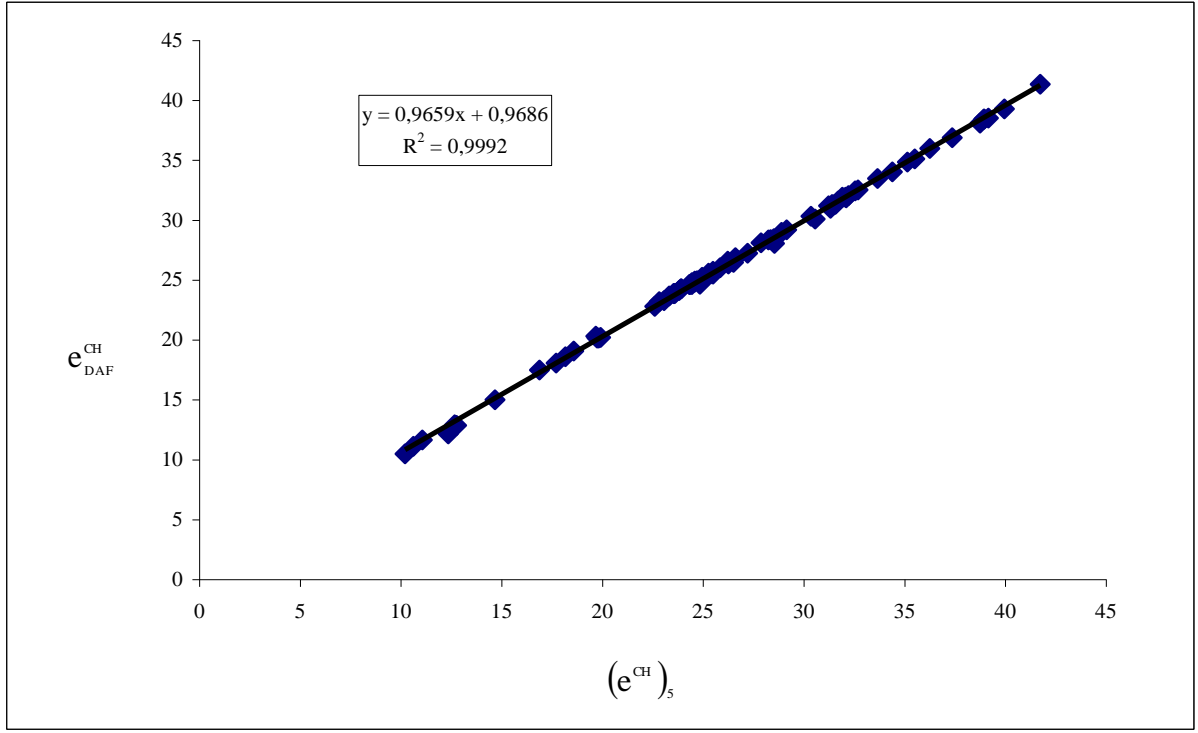
Şekil 18.  $e_{DAF}^{CH}$  ile  $(e^{CH})_2$  arasındaki korelasyon



Şekil 19.  $e_{DAF}^{CH}$  ile  $(e^{CH})_3$  arasındaki korelasyon



Şekil 20.  $e_{DAF}^{CH}$  ile  $(e^{CH})_4$  arasındaki korelasyon



Şekil 21.  $e^{\text{CH}}_{\text{DAF}}$  ile  $(e^{\text{CH}})_s$  arasındaki korelasyon

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen bazı sıvı ürünlerin ekserji değerlerinin hesaplanmasında kullanılan % C, H, O, N ve S değerleri literatürden alınmış olup veriler Tablo 14’de gösterilmiştir. Bu tablo incelendiğinde görülür ki en yüksek karbon yüzdesine sahip (% 89.3 C) olan depolanan fıstık yağı sabununun kimyasal ekserji değeri 41.72805 MJ/kg olup hesapladıklarımız arasında en yüksek kimyasal ekserjiye sahiptir. Karbon yüzdesi en düşük olan (% 8.2 C) Napier çimeni için kimyasal ekserji değeri 12.34592 MJ/kg olup bu değer bizim ele aldığımız sıvı ürünler arasında en düşük kimyasal ekserji değerlerine sahip olanlardan birisidir. Genelde, elde edilen sonuçlara bakıldığında % C değeri ne kadar yüksek olursa kimyasal ekserji o kadar yüksek, % C değeri ne kadar düşük olursa kimyasal ekserji o kadar düşüktür.

Tablo 14’ de sunulan % O değerlerine bakıldığında, bu değerler ile kimyasal ekserji değerleri arasında da bir bağlantının olduğu açıkça görülmektedir. Örneğin; en düşük oksijen yüzdesine sahip olan depolanan fıstık yağı sabununun değerinin % 1.4 , en yüksek oksijen yüzdesine sahip olan Napier çimeninin değerinin ise % 76.9 olduğu literatürden alınan ve Tablo 14 verilen değerlerden anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak, bu iki sıvı ürün için hesapladığımız kimyasal ekserji değerleri ile % O değeri arasında ters bir orantı olduğu görülmektedir. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen bir sıvı ürünün % O değeri ne kadar yüksek ise kimyasal ekserji değeri de o kadar düşük, % O değeri ne kadar düşüğe ise kimyasal ekserji değeri de o kadar yüksektir. Depolanan fıstık yağı sabununun kimyasal ekserji değeri 41.72805 MJ/kg iken Napier çimeninin kimyasal ekserji değeri 12.34592 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Kimyasal ekserjiyi hesaplamak için gerekli olan c, h, o, s, n ve  $S_{DAF}$  değerleri de Tablo 19’da, üst ısı değerleri (HHV) ise Tablo 20’de verilmiştir. Üst ısı değerlerine bakıldığında, genelde üst ısı değeri yüksek olan sıvı ürünün kimyasal ekserji değeri yüksek, üst ısı değeri düşük olan sıvı ürünün kimyasal ekserji değeri düşük olarak görülmektedir. Örneğin; en düşük üst ısı değerine sahip olan pirinç samanının üst ısı değeri 9.55953 MJ/kg olup kimyasal ekserji değeri 10.20823 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, en yüksek üst ısı değerine sahip olan depolanan fıstık yağı sabununun üst



ısı değeri 41.74938 MJ/kg olup kimyasal ekserji değeri ise 41.72805 MJ/kg olarak bulunmuştur.

Hızlı piroliz yöntemi ile elde edilen sıvı ürünlerin Tablo 21’de bulunan alt ısı değerlerine (LHV) bakıldığında görülür ki alt ısı değeri ne kadar düşük bir değere sahip ise hesaplanan kimyasal ekserji değeri o kadar düşük, alt ısı değeri ne kadar yüksek ise hesaplanan kimyasal ekserji değeri o kadar yüksek olmaktadır. Hesaplanan veriler göz önüne alındığında, en düşük alt ısı değerine sahip olan pirinç samanının (7.15914 MJ/kg) kimyasal ekserji değerinin 10.20823 MJ/kg, en yüksek alt ısı değerine sahip olan depolanan fıstık yağı sabununun (39.76360 MJ/kg) kimyasal ekserji değerinin ise 41.72805 MJ/kg olduğu görülür.

Tablo 19’deki  $s_{DAF}$  değerleri incelendiğinde de alt ısı değeri, üst ısı değeri ve % C bağlantısına eş değer bir orantı ortaya çıkmaktadır. Hesaplanan entropi değerlerine bakıldığında, genelde entropi değerleri yüksek olan sıvı ürünlerin kimyasal ekserji değerleri yüksek olurken, entropi değerleri düşük olan sıvı ürünlerin ise genelde kimyasal ekserji değerleri de düşük olmaktadır. Örneğin;  $s_{DAF}$  değeri düşük olan Napier çimeninin entropi değeri 1.19091 KJ/kg.K iken kimyasal ekserji değeri ise 12.34592 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte,  $s_{DAF}$  değeri yüksek olan Kolza tohumu için entropi değeri 1.86913 KJ/kg.K olarak bulunmuşken kimyasal ekserji değeri ise 38.73699 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Hızlı piroliz yöntemi ile biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerinin H/C ve O/C oranları ile Eşitlik 28, 29, 30 ve 31 kullanılarak elde edilen  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  ve  $\beta_4$  değerleri Tablo 21’de gösterilmiştir. Eşitlik 32 kullanılarak hesaplanan LHV değerleri ile Eşitlik 27 gereği  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  ve  $\beta_4$  değerlerinin çarpımıyla hesaplanan  $(e^{CH})_1$ ,  $(e^{CH})_2$ ,  $(e^{CH})_3$  ve  $(e^{CH})_4$  değerleri Tablo 22’de verilmiştir. Ayrıca hızlı piroliz yöntemi ile biyokütleden elde edilen sıvı ürünler için hesaplanan  $(e^{CH})_1$ ,  $(e^{CH})_2$ ,  $(e^{CH})_3$  ve  $(e^{CH})_4$  değerleri ile Eşitlik 22’de hesaplanan  $(e^{CH})$  değerleri arasındaki % farklar Tablo 23’ de verilmiştir. Eşitlik 22’de hesaplanan kimyasal ekserji  $(e^{CH})$  değerine en yakın değerler,  $\beta_3$  yardımıyla hesaplanan kimyasal ekserji değerlerinde  $(e^{CH})_3$  görülmüştür.

Hızlı piroliz sonucu biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjilerini hesaplanırken kullanılan literatürde formüllerde birçok işlemler yapılarak genel kimyasal ekserji hesaplandı. Biz bu çalışmamızda yalnızca elementel analiz değerlerini kullanarak yeni bir eşitlik türettik. Türettiğimiz bu eşitliği (Eşitlik 33) kullanarak hesapladığımız kimyasal ekserji değerleri ile Eşitlik 22’den hesaplanan kimyasal ekserji  $(e^{CH})$  değerleri arasında

minimum sapma % -5,32161 iken maksimum sapma 1.712299 olarak bulunmuştur.  $e_{DAF}^{CH}$  ile  $(e^{CH})_1$ ,  $(e^{CH})_2$ ,  $(e^{CH})_3$ ,  $(e^{CH})_4$  ve  $(e^{CH})_5$  aralarındaki korelasyon grafikleri Şekil 17, 18, 19, 20 ve 21' de gösterilmiş olup  $e_{DAF}^{CH}$  değerlerine en yakın değerlerin bizim ürettiğimiz Eşitlik 33'ten hesaplanan  $(e^{CH})_5$  değerlerinde olduğu bulunmuştur.

## 5. ÖNERİLER

Ülkelerin endüstriyel ve sosyoekonomik yapılarının gelişmesinde enerji faktörü önemli bir yere sahiptir. Dünyada yaşanan enerji krizleri, artan lüks yaşamdan kaynaklanan enerji ihtiyacının ve sanayileşmenin giderek artması sebebi ile çevre kirliliğinin üst seviyelere ulaşması gibi nedenlerden dolayı, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan yönelim giderek artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları veya ileride bulunabilecek farklı enerji kaynakları tahta geçene kadar, gereksiz enerji sarfiyatının minimuma çekilebilmesi için insanların bilinçlendirilmesinin yanı sıra, mevcut sistem ve ekipmanların da iyileştirilmesi ve verimliliklerinin artırılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

İşte bu iyileştirme ve verim artırımı noktasına gelindiğinde, son yıllarda geliştirilen ve kullanılmaya başlanan ekserji kavramı devreye girmektedir. Enerjinin işe çevrilebilme potansiyeli olarak tanımlanan ekserji, sıcaklık, basınç, kimyasal yapı ve çevre koşullarına göre elde edilebilen en fazla yararlı işi ifade eder. Ekserji analizi, enerji dönüşüm sistemlerinin en uygun şekilde değerlendirilmesini sağlar. İkinci kanun verimliliği olarak da ifade edilen ekserji, ekserji analizinin sonucunda elde edilir ve sistemdeki termodinamik kayıplar hakkında bilgi verir. Ekserji analizi; sistemdeki enerji kayıplarının yerini ve miktarını, verimsiz kullanılan enerji kaynaklarını ve sistemde var olan tersinmezlikleri belirler. Bu nedenle sistemin gerçek veriminin tayininde hesaplamaları ekserji verimine göre yapmak sistemdeki kayıpları ve iyileştirme yerlerini ortaya koymak bakımından oldukça önemlidir.

Enerjinin çevresel kirliliğe yol açmadan sürdürülebilir olarak sağlanabilmesi için kullanılacak kaynakların başında biyokütle enerjisi gelmektedir. Biyokütle enerjisi tükenmez bir kaynak olması, her yerde elde edilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Biyokütle materyalleri biyokütle çevrim teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara çevrilir. Bu çevrim yöntemlerinden bir tanesi pirolizdir. Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal bileşimleri, kimyasal ekserji değerlerinin güçlü bir şekilde etkiler. Bu çalışmada, elde edilen bu sıvı ürünlerin kimyasal ekserjilerini hesaplamak için yeni bir formül önerildi. Bu formül sadece elementel analiz sonuçlarını kullanır. Alt ısı değer, üst ısı değer ve  $\beta$  değerlerini kullanmaz. Dolayısıyla, önerilen formül literatürdeki formüllerden daha kullanışlıdır. Ayrıca, bu formülden elde edilen veriler literatürdeki diğer formüllere göre daha iyi sonuçlar vermektedir.

Biyokütlenin hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjisinin hesabı, proseslerde en yüksek verimi yakalamada faydalı olabilir. Bu çalışmadaki sonuçlar gösterdi ki elde edilen sıvı ürünler yakıt ya da kimyasal hammadde olarak kullanılabilir. Elde edilen verilere bakıldığında depolanan fıstık yağı sabununun 41.72805MJ/kg'lık kimyasal ekserji değeri ile bu çalışmada hesaplanan 79 çeşit örnek arasında en yüksek değere sahip olduğu görülür. Bununla birlikte, depolanan fıstık yağı sabununun hızlı pirolizinde sadece % 35.0'lık bir verimle sıvı ürün elde edilir. Oysa ki, pistacia khinjuk tohumu 39.14925 MJ/kg'lık kimyasal ekserji değerine ve hızlı pirolizinde % 69.2'lik sıvı ürün elde etme verimine sahiptir. Sonuç olarak, pistacia khinjuk tohumu enerji alanında çalışma yapan araştırmacılar için iyi bir seçenek olabilir. Ayrıca, Bu çalışmadaki bilgiler; enerji gelişimi, tarımın geleceği ve kırsal nüfus gibi farklı sektörlerde çalışan birçok insan için kullanışlı olabilir.

## 6. KAYNAKLAR

Abnisa, F., Arami-Niya, A., Wan Daud, J.N., Sahu, I.M., 2013. Noor Utilization of Oil Palm Tree Residues to Produce Bio-oil and Bio-charvia Pyrolysis, Energy Conversion and Management, 76, 1073–1082.

Abnisa, F., Wan Daud, W.N.W., Husin, J.N., 2011. Utilization Possibilities of Palm Shell as a Source of Biomass Energy in Malaysia by Producing Bio-oil in Pyrolysis Process, Biomass and Bioenergy, 35, 1863-1872.

Abnisa, F., Niya, A.A., 2013. The Effect of Heating Rate on Yields and Compositions of Oil Products from Esparto Pyrolysis, Utilization of Oil Palm Tree Residues to Produce Bio-oil and Bio-charvia Pyrolysis, Noor Energy Conversion and Management, 76, 1073–1082.

Acaroğlu, Mustafa., Ültanır, M.Ö., 2000. “Türkiye’de Biyokütle (Biomass) Enerji Potansiyeli ve Değerlendirilmesi İçin Öneriler”, Türkiye 8. Enerji Kongresi, WEC-TNC, Ankara.

Adjaye, J.D., Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., 1992. Characterization and Stability Analysis of Wood-derived Bio-oil, Fuel Processing Technology, 31, 241-256.

Adosında, M., Martins, M., Ferreira, Isabel, C., 2002. Biodegradation of Bioaccessible Textile azo Dyes by Phanerochaete Chrysosporium, Journal of Biotechnology, 89, 91-98.

Aglevor, F.A., Besler, S., Wiselogel, A.E., 1995. Fast Pyrolysis of Stored Biomass Feedstocks, Energy and Fuels, 9, 635-640.

Aglevor, F.A., Beis, S., Kim, S.S., Tarrant, R., Mante, N.O., 2010. Biocrude Oils from the Fast Pyrolysis of Poultry Litter and Hardwood, Waste Management, 298–307.

Ahem, J. E., 1980. The Exergy Method of Energy System. John Willey and Sons, Inc. Toronto.

Aimaro, S., Sujing,L., Rob, L., Smart, A.K., Andresen, J.M., 2011. Bio-oil and Bio-char from Low Temperature Pyrolysis of Spent Gains Using Activated Alümina, Bioresource Technology, 102, 10695–10703.

Akpınar, A., Kömürcü, M. I. ve Filiz M. H., Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Çevre, Sürdürülebilir Kalkınma ve Temiz Enerji Kaynakları, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu,17-19 Aralık 2008, 12-24, İstanbul.

Akwasi, A., Charles, A., Neil, M., Kevin, B., Colleen, M., Maureen, C., Cornish, K., 2009. Energy-Dense Liquid Fuel İntermediates by Pyrolysis of Guayule (Parthenium Argentatum), Shrub and Bagasse , 2207–2215.

Anonim, 1984. Difco Manuel, Dehydrate Culture Media and Reagents for Microbiology, Detroit, Michigan USA, 1155.

Anonim, 2009. Türkiye'de Yenilenebilir Enerji, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Elektrik İşleri.

Anonim, 2011. Türkiye'de Biyogaz ve Biyoenerji Eğitim Turları, Dünyada Biyokütle Kullanımı.

Ar, F., 2007. İkinci Kuşak Biyoyakıtlar-Biyorafineriler , Biyoyakıtlar ve Biyoyakıt Teknolojileri Sempozyumu, TMMOB Yayınları, Ankara, 195-202.

Asad, S.N., Mahmooda, G., Hornunga, A., Steeleb, A., Poulstonb, S., 2013. The Intermediate Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of Brewers Spent Grain, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 328–342.

Asadullah, M., Rahman, M.A., Mohsin, M.A., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R., Rahman, M.S., 2008. Jute Stick Pyrolysis for Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor, Bioresource Technology, 99, 44-50.

Aspinal, G. O., 1970 . Polysaccharides, Pergamon Press Headington Hill Hall, Oxford, 431-438.

Atalay, Ö., 2004. Jeotermal sistemlerin ekserji analizi: Kızıldere örneği, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

Ateş, F., Pütün, A.E., 2004. Fast Pyrolysis of Sesame Stalk: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 779-790.

Bahadır, A., 2013. Production of Liquid Products From Maple (Platanoides) Fruit Via Fast Pyrolysis, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Balcı, S., Doğu, T., Yücel, H., 1993. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials, Ind. Eng. Chem. Res., 32 , 2573-2579.

Bejan, A., 2006. Advanced Engineering Thermodynamic, 3 rd edition, Wiley.

Bertero ,M., Horacio, A., Camilo, J., Carlos, A., Edgardo, L., Sedran, U., 2014. Characterization of the Liquid Products in the Pyrolysis of Residual Chañar and Palm Fruit Biomasses, Fuel, 409–414.

Beyatlı, Y., 1996. Biyoteknoloji ve Biyoprotein Üretimi, Kükem Derneği, 19, 23.

Bilgen, S., Keles, S., Kaygusuz, K., 2012. Calculation of Higher and Lower Heating Values and Chemical Exergy Values of Liquid Products Obtained from Pyrolysis of Hazelnut Cupulae, Energy, 380-385.

Blasi, C.D., Signorelli, G., Russo, C.D., Rea, G., 1999. Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 2216-2224.

Bok, J.P., Choi, H.S., Choi, Y.S., Park, H.C., Kim, S.J., 2012. Fast Pyrolysis of Coffee Grounds: Characteristics of Product Yields and Biocrude Oil Quality, Energy, 47, 17-24.

Bok, J.P., Choi, Y.S., Choi, S.K., Jeong, Y.W., 2013. Fast Pyrolysis of Douglas Fir by Using Tilted-Slide Reactor and Characteristics of Biocrude-Oil Fraction, Renewable Energy, 1-7.

Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C., Yanik, J., 2010. Co-Pyrolysis of Pine Cone With Synthetic Polymers, Fuel, 89, 1911–1918.

Breen, A., Sigleton, F.L., 1999. Fungi in Lignocellulose and Biopulping, Current Opinion in Biotechnology, 10, 252-258.

Bridgwater, T., 2006. Review Biomass for Energy, Journal of The Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768.

Cao, J.P., Xia, X.B., Zhang, S.Y., Zhao, X.Y., Sato, K., Ogawa, Y., Wei, X.Y., Takarada, T., 2011. Preparation and Characterization of Bio-Oils from Internally Circulating Fluidized-Bed Pyrolyses of Municipal, Livestock and Wood Waste, Bioresource Technology, 102, 2009–2015.

Cerci, Y., 2003. Performance Evaluation of a Single-Flash Geothermal Power Plant in Denizli, Energy, 28, 27-35.

Charles, A. M., Akwasi, A. B., Neil, M. G., Isabel, M. L., David, A. L., Kevin, B. H., 2010. Bio-Oil and Bio-Char Production from Corn Cobs and Stover by Fast Pyrolysis, Biomass and Bioenergy, 67 –74.

Chen, T., Wu, C., Liu, R., Fei, W., Liu, S., 2011. Effect of Hot Vapor Filtration on The Characterization of Bio-Oil from Rice Husk With Fast Pyrolysis in A Fluized-Bed Reactor, Bioresource Technology, 102, 6178-6185.

Crawford, D.L., Barder, M.J., Pometto, A.L., III., Crawford, R. L., 1982. Chemistry of Softwood Lignin Degradation of Softwood Lignin Degradation By *Streptomyces Viridoendosporus*, Archives of Microbiology, 131, 140-145.

Czernik, S., Johnson, D.K., Black, S., 1994. Stability of Wood Fast Pyrolysis oil, Biomass and Bioenergy, 7, 187-192.

Çengel, Y. A., Boles, M. A., 1996. Mühendislik Yaklaşımıyla Termodinamik, Derbentli, T., McGraw-Hill – Literatür, İstanbul, 867.

Çengel, Y. A., Wood, B., Dincer, I., 2002. Is Bigger Thermodynamically Better?, Exergy an International Journal, 2, 62-68.

Debdoubi, A., El Amarti, A., Colacio, E., Blesa, M.J., Hajjaj, H., 2006. The Effect of Heating Rate on Yields and Compositions of Oil Products from Esparto Pyrolysis, International Journal of Energy Research, 30, 1243-1250.

Demiral, İ., Şensöz, S., 2008. The Effects of Different Catalysts on The Pyrolysis of Industrial Wastes (Olive and Hazelnut Bagasse), Bioresource Technology, 8002–8007.

Demiral, İ., Ayan, E.A., 2011. Pyrolysis of Grape Bagasse: Effect of Pyrolysis Conditions on The Product Yields and Characterization Of The Liquid Product, Bioresource Technology, 102, 3946–3951.

Demirbaş, A., 2001. Yields of Hydrogen-Rich Gaseous Products via Pyrolysis from Selected Biomass Samples, Fuel, 80, 1885-1891.

Dillion, H.S., Laan, T., Dillon, H.S., 2008. Biofuels-At What Costs?: Government Support for Ethanol and Biodiesel in Indonesia, International Institute for Sustainable Development, Geneva.

Dincer, I., Al-Muslim, H., 2001. Thermodynamic Analysis of Reheat Cycle Steam Power Plants, International Journal of Energy Research, 25, 727-739.

Diñçer, I., 2002. The Role of Exergy in Energy Policy Making, Energy Policy, 30, 137-149.

Duman, G., Pala, M., Ucar, S., Yanik, J., 2013. Two-Step Pyrolysis of Safflower Oil Cake, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 103, 352–361.

Duman, G., Okutucu, G., Ucar, S., Stahl, R., Yanik, J., 2011. The Slow and Fast Pyrolysis of Cherry Seed, Bioresource Technology, 1869–1878.

Dupont, C., Commandre, J.M., Gauthier, P., Boissonnet, G., Salvador, S., Schweich, D., 2008. Biomass Pyrolysis Experiments in an Analytical Entrained Flow Reactor Between 1073 K and 1273 K, Fuel, 87, 1155-1164.

EIA (Energy Information Administration), 2009. Energy Kid's Page, What is Energy?.

Eken, S., 2007. Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katıların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi.

Elke, L., Kleeberg, I., Zadrazil, F., 1997. Competition of Pleurotus sp. And Dichomitus Squalens with Soil Microorganisms During Lignocellulose Decomposition, Bioresource Technology, 60, 95-99.

Encinar, J.M., Gonzales, J.F., Gonzales, J., 2000. Fixed-Bed Pyrolysis of Cynara Cardunculus L. Product Yields and Compositions, Fuel Processing Technology, 68, 209-222.



Eren, Ö., Öztürk, H. H., 2011. Biyokütle Enerjisi, Doğa Yayıncılık Ltd. Şti., ISBN: 978-975-6263-19-8, İstanbul.

Erduranlı, P., 1997. Enerji Santraline Ekserji Analizinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.

Eriksson, K.E., Blanchette, R.A., Ander, P., 1990. In Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components, Biodegradation of lignin, 225-333.

Erşahan, H., Şara, O.N., 1996. Kömürlerin Flash Pirolyzi ve Kullanılan Deneysel Teknikler, Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 9:2; 53-68.

Ertas, M., Alma, M.H., J. Anal., 2010. Pyrolysis of Laurel (Laurus Nobilis L.) Extraction Residues in a Fixed-Bed Reactor: Characterization of Bio-Oil and Bio-Char, Appl. Pyrolysis, 88, 22–29.

Fagbemi, L., Khezami, L., Capart, R., 2001. Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to The Thermal Cracking of Tar, Applied Energy, 69, 293-306.

FAO (Food and Agriculture Organization), 2008. The State of Food and Agriculture, Rome.

Fiaschi, D., Manfrida, G., 1998. Exergy Analysis of the Semi-Closed Gas Turbine Combined Cycle (SCGT/CC), Energy Conversion and Management, 156-170.

Faisal A., Arash A.N., Wan Daud, J.N., Sahu, I.M., 2013. Utilization of Oil Palm Tree Residues to Produce Bio-Oil and Bio-Char via Pyrolysis, Noor Energy Conversion and Management, 76, 1073–1082.

Gerçel, H.F., 2002. The Production and Evaluation of Bio-Oils from The Pyrolysis of Sun-Over-Oil Cake, Biomass and Bioenergy, 23, 307 – 314.

Gerçel, H.F., 2011. Bio-Oil Production from Onopordum Acanthium L. By Slow Pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92, 233-238.

Gerçel, H.F., 2002. Production and Characterization of Pyrolysis Liquids from Sunflower-Pressed Bagasse, Bioresource Technology, 85, 113–117.

Gerçel, H.F., 1997. Euphorbia Rigida ve Ayçiçeği Küspesinin Hızlı Pirolyzi ve Hidropirolyzi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Gerçel, H.F., Koruyucu, F., 2003. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Euphorbia Macroclada'nın Pirolyzi, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Eskişehir, 53-54.

Greenhalf, C.E., Nowakowski, D.J., Harms, A.B., Titiloye, J.O., Bridgwater, A.V., 2013. A Comparative Study of Straw, Perennial Grasses and Hardwoods in Terms of Fast Pyrolysis Products, Fuel, 216–230.

Greenhalf, C.E., Nowakowski, D.J., Bridgwater, A.V., Titiloye, J., Yates, N., Riche, A., 2012. Thermochemical Characterisation of Straws and High Yielding Perennial Grasses, Industrial Crops and Products, 36, 449-459.

Gündüz, U., 1991. The Exergy Analysis of Absorption Refrigeration Cycles, Middle East Technical University, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Henniges, O., Zeddies, J., 2007. Biofuels-Experiences and Perspective in Industrialized and Developing Countries, Quarterly Journal of International Agriculture, 46, 349-371.

Hepbaşlı, A., 2008. Endüstriyel İşletmelerde Ekserji Yönetim Sisteminin Kurulması Gerekli Mi?, Termodinamik Dergisi, Sayı:190.

Heo, H.S., Park, H.Y., Dong, J.I., Park, S.H., Kim, S., Suh, D.S., Suh, Y.W., Kim, S.S., Park, Y.K., 2010. Fast Pyrolysis of Rice Husk Under Different Reaction Conditions, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 16, 27-31.

Heo, H.S., Park, H.Y., Dong, J.I., Park, S.H., Kim, S., Suh, D.S., Suh, Y.W., Kim, S.S., 2010. Bio-Oil Production from Fast Pyrolysis of Waste Furniture Sawdust in A Fluidized Bed, Bioresource Technology, 101, 591-596.

Hilten, R., Speir, R., Kastner, J., Das, K.C., 2011. Production of Aromatic Green Gasoline Additives via Catalytic Pyrolysis of Acidulated Peanut Oil Soap Stock, Bioresource Technology, 102, 8288-8294.

Hirofimi, H., Takonori, I., Ryuichiro, K., 1999. Intracellular Ferrireductase Involved In Mn(IV) Reducing Enzyme System to Supply Mn(II) For Lignin Biodegradation By White-Rot Fungus Phanerochaete Sordida, Enzyme And Microbial Technology, 30, 467-473.

Islam, M.R., Parveen, M., Haniu, H., 2010. Properties of Sugarcane Waste-Derived Bio-Oils Obtained by Fixed-Bed Fire-Tube Heating Pyrolysis, Bioresource Technology, 101, 4162-4168.

Islam, M.N., Beg, M.R.A., Islam, M.R., 2005. Pyrolytic Oil From Fixed Bed Pyrolysis of Municipal Solid Waste and Its Characterization, Renewable Energy, 30, 413-420.

Iwasaki, W., 2003. A Consideration of The Economic Efficiency of Hydrogen Production from Biomass, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 939-944.

Ji-Lua, Z., 2008. Pyrolysis Oil From Fast Pyrolysis of Maize Stalk, Appl. Pyrolysis, 83, 205-212.

Johansson, E., Krantz-Rultcker, C., Zhang, B. X., 1999. Chlorination and Biodegradation of Lignin, Soil Biology & Biochemistry, 1029-1032.

Jung, S.H., Kim, S.J., Kim, J.S., 2012. Characteristics of Product from Fast Pyrolysis of Fractions of Waste Square Timber and Ordinary Plywood Using a Fluidized Bed Reactor, Bioresource Technology, 114, 670-676.

Jung, S.H., Kang, B.S., Kim, J.S., 2008. Production of Bio-Oil From Rice Straw and Bamboo Sawdust Under Various Reaction Conditions in a Fast Pyrolysis Plant Equipped With A Fluidized Bed and A Char Separation System, Appl. Pyrolysis, 82, 240–247.

Kar, T., 2012. Pyrolysis of Chestnut Cupulae and Its Liquid Products Characterization, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Kar, Y., 2011. Co-Pyrolysis of Walnut Shell and Tar Sand in A Fixed-Bed Reactor, Bioresource Technology, 102, 9800–9805.

Kay, J.M., 2002, On Uncertainty, Information and Predictability, The Relationship between Exergy, Entropy and Information and Uncertainty", <http://www.jameskay.ca/musings/info.html>, Erişim Tarihi: 17 Aralık, 2002.

Kırımhan, S., 1981. Organik Atıklardan Biyo-gaz Üretimi, Çevre Sorunları Araştırma Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Kim, S.W., Koo, B.S., Ryu, J.W., Lee, J.S., Kim, C.J., Lee, D.Y., Kim, G.R., Choi, S., 2013. Bio-Oil from The Pyrolysis of Palm and Jatropha Wastes in A Fluidized Bed, Fuel Processing Technology, 108, 118–124.

Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuel and Chemicals, Academic Press.

Köktürk, L., 1999. Ekserji Analizi Kullanılarak İçten Yanmalı Bir Motorun Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.

Kutlu, E., 2000. Petrol Türevi Sıvı Yakıtlara İlişkin Kimyasal Ekserji Hesaplamaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kwak, H. Y., Kim, D. J., Jeon J. S., 2003. Exergetic and Thermo-economic Analyses of Power Plants, Energy, 28, 343-360.

Lede, J., Broust, F., Ndiaye, F.T., Ferrer, M., 2007. Properties of Bio-Oil Produced by Biomass Fast Pyrolysis in A Cyclone Reactor, Fuel, 86, 1800-1810.

Lee, M.K., Tsai, W.T., Tsai, Y.L., Lin, S.H., 2010. Pyrolysis of Napier Grass in An Induction-Heating Reactor, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 110–116.

Ljungdahl, L.G., Eriksson, K.E., 1985. Ecology of Microbial Cellulose Degradation, Adv. Microbiology Ecology, 8, 237-299.

Mahmood, A.S.N., Brammer, J.G., Hornung, A., Steele, A., Poulston, S., 2013. The Intermediate Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of Brewers Spent Grain, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 103, 328-342.

Martinez, A.T., Camerero, S., Gutierrez, A., 2001. Studies on Wheat Lignin Degradation by Pleurotus Species Using Analytical Pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 59, 401-411.

Mesa-Pérez, J.M., Rocha, J.D., Augusto, L., Cortez, B., Penedo-Medina, M., Luengo, C.A., 2013. Esther Fast Oxidative Pyrolysis of Sugar Cane Straw in A Fluidized Bed Reactor, Applied Thermal Engineering 56, 167-175.

Mohan, D., Pittman, J., Charles, U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, Energy and Fuels, 20, 848-889.

Mullen, C.A., Boateng, A.A., Goldberg, N.M., Lima, I.M., Laird, D.A., Hicks, K.B., 2010. Bio-Oil and Bio-Char Production from Corn Cobs and Stover By Fast Pyrolysis, Biomass and Bioenergy, 34, 67-74.

Mutlu, S.F., 1990 . Ayçiçeği Bitkisinin Sap ve Tohum Kabuklarının Enzimatik Yöntemlerle Şekere Dönüşümü, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Nugzar, N., Nutsubidze., Sarkanen, S., 1997. Consecutive Polymerization and Depolymerization of Kraft Lignin by Trametes Cingulata, Phytochemistry, 49, 1203-1212.

Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, W.A., 1985. Product Compositions and Kinetics in the Rapid Pyrolysis of Milled Wood Lignin, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24, 844-852.

Nur, S., Kar, Y., 2011. Pyrolysis of Black Cumin Seed Cake in A Fixed-Bed Reactor, Biomass and Bioenergy, 4297-4304.

Oasmaa, A., Elliott, D.C., Müller, S., 2009. Quality Control in Fast Pyrolysis Bio-Oil Production and Use, Environmental Progress & Sustainable Energy, 28, 404-409.

Olgun, H., Doğru, M., Howart, C.R., 2000. Katı Atıkların Enerji Dönüşümünde Kullanılması ve Gazlaştırıcılar, Makine Mühendisleri Odası Yayınları, 56, 42-59.

Onay, Ö., 2007. Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate On The Production of Bio-Oil and Char From Safflower Seed By Pyrolysis, Using A Well-Swept Fixed-Bed Reactor , Fuel Processing Technology, 88, 523–531.

Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M., 2004. Pyrolysis of Walnut Shell in a Well-Swept Fixed-Bed Reactor, Energy Sources, 26, 771-782.

Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M., 2001. ,Fast Pyrolysis of Rape Seed in A Well-Swept Fixed-Bed Reactor, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58–59 , 995–1007.

Onay, Ö., 2007. Fast and Catalytic Pyrolysis Of Pistacia Khinjuk Seed in A Well-Swept Fixed Bed Reactor, Fuel, 86, 1452–1460.

Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M., 2002. Fixed-Bed Pyrolysis of Safflower Seed: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions, Renewable Energy, 26, 21-32.

Ortega, J.V., Renehan, A.M., Liberatore, M.W., Herring, A.M., 2011. Physical and Chemical Characteristics of Aging Pyrolysis Oils Produced From Hardwood and Softwood Feedstocks, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 91, 190-198.

Önal, P.E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., 2011. Steam Pyrolysis of an Industrial Waste for Bio-oil Production, Fuel Processing Technology, 92, 879-885.

Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E., 2008. Characterization of Bio-Oil Obtained from Fruit Pulp Pyrolysis, Energy, 33, 1233-1240.

Pak, P. S., Suzuki, Y., 1997. Exergetic Evaluation of Gas Turbine Cogeneration Systems for District Heating and Cooling, International Journal of Energy Research, 21, 209-220.

Park, H.J., Park, Y.K., Dong, J.I., Kim, J.S., Jeon, J.K., Kim, S.S., Kim, J., Song, B., Park, J., Lee, K.Y., 2009. Pyrolysis Characteristics of Oriental White Oak: Kinetic Study and Fast Pyrolysis in A Fluidized Bed With An Improved Reaction System, Fuel processing technology, 90, 186-195.

Parikh, J., Channiwala, S.A., Ghosal, G.K., 2005. A Correlation for Calculating HHV From Proximate Analysis of Solid Fuels, Fuel, 84, 487-494.

Parisi, F., 1989 . Advances in Lignocellulosic Hydrolysis and in the Utilisation of the Hydrolysates, Advances Biochemical Engineering, 38, 53-87.

Pattiya, A., 2011. Bio-Oil Production via Fast Pyrolysis of Biomass Residues from Cassava Plants in A Fluidised-Bed Reactor, Bioresource Technology, 1959–1967.

Prins, M. J., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J. J. G., 2006. Torrefaction of Wood Part 1. Weight Loss Kinetics, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 77, 28-34.

Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, P.E., Pütün, E., 2005. Fixed-Bed Pyrolysis of Cotton Stalk For Liquid and Solid Products, Fuel Processing Technology, 86, 1207-1219.

Pütün, A.E., Özbay, N., Apaydın, E., Başak, V., Uzun, B., Ateş, F., 2007. Rapid and Slow Pyrolysis of Pistachio Shell: Effect of Pyrolysis Conditions on The Product Yields and Characterization of The Liquid Product, Int. J. Energy Res, 31, 506–514.

Pütün, A.E., Özcan, A., Pütün, E., 1999. Pyrolysis of Hazelnut Shells in A Fixed-Bed Tubular Reactor: Yields and Structural Analysis of Bio-Oil, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 33–49.

- Rant, Z., 1964. Exergy and Energy, 13, 1145–1149.
- Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K.C., 1996. Pyrolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components, Fuel, 75, 987-998.
- Razuan, R, Chen, Q., Zhang, X., Sharifi, V., Swithenbank, J., 2010. Pyrolysis and Combustion of Oil Palm Stone and Palm Kernel Cake In Fixed-Bed Reactors, Bioresource Technology, 101, 4622-4629.
- Renzhan Y., Ronghou L., Yuanfei M., Wenting F., Xingquan S., 2013. Characterization of Bio-Oil and Bio-Char Obtained From Sweet Sorghum Bagasse Fast Pyrolysis With Fractional Condensers, Fuel, 112, 96–104.
- Robert, J., Auston, F., 1982. In Proceedings 1981 International Conference on Residential Solid Fuels (edited by J. A. Copper and Malek), 1089.
- Rocca, P.A., Cerella, E.A., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., 1999. Pyrolysis of Hardwoods Residues: On Kinetics and Chars Characterization, Biomass and Bioenergy, 16, 79-88.
- Rosen, M. A., Dincer, İ., 2004. Effect of Varying Dead-State Properties on Energy and Exergy Analyses of Thermal Systems, International Journal of Thermal Sciences, 43, 121-133.
- Rosen, M. A., Dincer, İ., 2004. A Study of Industrial Steam Process Heating Through Exergy Analysis, International Journal of Energy Research, 28, 917-930.
- Rosen, M. A., Dincer, İ., 2003. Exergoeconomic Analysis of Power Plants Operating on Various Fuels, Applied Thermal Engineering, 23, 643-658.
- Sanna, A., Li, S., Linford, R., Smart, K.A., Andresen, J.M., 2011. Bio-Oil and Bio-Char From Low Temperature Pyrolysis of Spent Grains Activated Alumina, Bioresource Technology, 102, 10695-10703.
- Saraçoğlu, N., Türkiye'nin Uluslararası Enerji Politikalarında Enerji Ormancılığının Önemi, Mart 2001, 1. Ulusal Ormancılık Kongresi, 83-194, Ankara.
- Saraçoğlu, N., 2010. Küresel İklim Değişimi, Biyoenerji ve Enerji Ormancılığı. Efil Yayınevi, Ankara.
- Sfountoulakis, M., Dokianakis, S.N., 2002. Removal of Phenolics in Olive Mill Waste waters Using The White-Rot Fungus *Pleurotus Ostreatus*, Water Research, 36, 4735-4744.
- Shafizadeh, F., 1985. Pyrolytic Reactions and Products of Biomass, In: R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Eds.), Fundamentals of Biomass Thermochemical Conversion, 183-217.

Strayer, R.F., Finger, B.W., Alazrki, M.P., Cook, K., Garland, J.L., 2002. Recovery of Resources for Advanced Life Support Space Applications: Effect of Retention Time On Biodegradation of Two Crop Residues In A Fed-Batch, Continuous Stirred Tank Reaktor, 119-127.

Su, J.H., Seon, J.K., Joo, S.K., 2012. Characteristics of Products From Fast Pyrolysis of Fractions of Waste Square Timber and Ordinary Plywood Using A Fluidized Bed Reactor, Bioresource Technology, 114, 670-676.

Sukiran, M.A., Chin, C.M., Bakar, K.A., 2009. Bio-oils from Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches, American Journal of Applied Sciences, 6, 869-875.

Sun, R., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1997. A Tentative Chemical Structure of Wheat Straw Lignin, Industrial Crops and Products, 6, 1-8.

Szargut J., 2005. Exergy Analysis: Technical And Ecological Applications, Southampton (UK): WITPress, 19-54.

Szargut, J., Morris, R., David, S., 1988. Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes, Hemisphere Publishing Corporation, Amerika.

Şen, N., Kar, Y., 2011. Pyrolysis of Black Cumin Seed Cake in A Fixed-Bed Reactor, Biomass and Bioenergy, 35, 4297-4304.

Şensöz, S., Angin, D., 2008. Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius L.*) Seed Press Cake: Part 1. The Effects of Pyrolysis Parameters on The Product Yields, Bioresource Technology, 99, 5492-5497.

Şensöz, S., Angin, D., 2008. Pyrolysis of Safflower (*Charthamus Tinctorius L.*) Seed Press Cake in A Fixed-Bed Reactor: Part 2. Structural Characterization of Pyrolysis Bio-Oils, Bioresource Technology, 99, 5498-5504.

Şensöz, S., Can, M., 2002. Pyrolysis of Pine (*Pinus Brutia Ten.*) Chips: 1. Effect of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on The Product Yields, Energy Sources, 24, 347-355.

Taşyürek, M., Acaroğlu, M., 2007. Biyoyakıtlarda (Biyomotorinde) Emisyon Azatılımı ve Küresel Isınmaya Etkisi, Uluslararası Küresel İklim Değişikliği ve Çevresel Etkileri Konferansı, Konya.

T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, 1995. Tarımsal Yapı ve Üretimi, Ankara.

Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R.B., Fasina, O., Tu, M., Fernando, S.D., 2010. Physiochemical Properties of Bio-Oil Produced at Varios Temperatures from Pine Wood Using an Auger Reactor, Bioresource Technology, 101, 8389-8395.

Thunnman, H., Niklasson, F., Johnsson, F., Leckner, B., 2001. Composition of Volatile Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modeling of Fixed or Fluidized Beds, Energy and Fuels, 15, 1488-1497.

Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., 2007. Fast Pyrolysis of Rice Husk: Product Yields and Compositions, Bioresource Technology, 98, 22-28.

Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., 2006. Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in An Induction-Heating Reactor, Appl. Pyrolysis, 230-237.

Tsatsaronis, G., 2008. International Journal of Exergy, 5, 489 – 499.

Tutuş, A., Akgül, M., Atık Kağıtların Geri Kazanılması, Mersin Üniversitesi. Çevre Mühendisliği Bölümü. Ulusal Sanayi Çevre Sempozyumu ve Sergisi, 2001, Mersin, Bildiriler Kitabı, 223-232.

Ulusal Ormancılık Kongresi, 19-20 Mart 2001, 183-194, Ankara.

Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E., 2006. Fast Pyrolysis of Soybean Cake: Product Yields and Compositions, Bioresource Technology, 97, 569-576.

Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E., 2007. Composition of Products Obtained via Fast Pyrolysis of Olive-Oil Residue: Effect of Pyrolysis Temperature, Appl. Pyrolysis, 79, 147-153.

Uzun, B.B., Sarioğlu, N., 2009. Rapid and Catalytic Pyrolysis of Corn Stalks, Fuel Processing Technology, 705-716.

Ültanır, M.Ö., 1998. 21. Yüzyıla Giderken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi, Yayın No: TÜSİAD-T/98-12/239. ISBN: 975-7249-59-9, Lebib Yalkım Yayınları ve Basım İşleri A.Ş., İstanbul.

Valenzuela, M.B., Jones, C.W., Agrawal, P.K., 2006. Energy Fuels, 20, 1744-1752.

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., 2010. An Overview of The Chemical Composition of Biomass, Fuel, 89, 913-933.

Wall, G., Gong, M., 2001. On Exergy and Sustainable Development – Part 1: Conditions and Concepts, Exergy an International Journal, 1, 128-145.

Whistler, R.L., Smart, C.L., 1953, Polysaccharide Chemistry, Academic Pres Inc. Publishers, New York, 114.

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

Yin, C. Y., 2011. Prediction of Higher Heating Values of Biomass from Proximate and Ultimate Analyses, Fuel, 90, 1128-1132.



Yoon, J.J., Kim, Y.L., 2005. Degradation of Crystalline Cellulose by Brown-Rot Basidiomycete *Fomitopsis palustris*, J. Microbial, 43, 487-492.

Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 2002. Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperature, Biomass and Bioenergy, 23, 357-366.

Zhang, H., Xiao, R., Huang, H., Xiao, G., 2009. Comparison of Non-Catalytic and Catalytic Fast Pyrolysis of Corn cob in a Fluidized Bed Reactor, Bioresource Technology, 100, 1428-1434.

Zhu, X., Venderbosh, R., 2005. A Correlation Between Stoichiometrical Ratio of Fuel and Its Higher Heating Value, Fuel, 84, 1007-1010.

<http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/projeler/gubre.doc>

<http://www.biyogazegitim.com/biyogaz-mikrobiyolojisi.asp> (30.03.2011).

[www.cedgm.gov.tr](http://www.cedgm.gov.tr), (01.06. 2009).

<http://www.eia.doe.gov/kids/energyfacts/sources/whatsenergy.html>

<http://www.geocities.com/sbekar81/anasayfa.html>

[www.kimyamuhendisi.com](http://www.kimyamuhendisi.com)

[www.youthforhab.org.tr](http://www.youthforhab.org.tr)

<http://chemistry.umeche.maine.edu/CHY431/Wood14.html>

<http://www.iukmk.org/dokumanlar/piroliz-dokuman-432.html>

## **ÖZGEÇMİŞ**

1986 yılında Trabzon' da doğdu, ilk ve orta öğrenimini Prof. İhsan Koz İlköğretim Okulu ve lise öğrenimini Trabzon Fatih Lisesi' nde tamamladı. 2006 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Bölümü' nü kazandı, 2008 yılında yatay geçişle Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü' ne geçti. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü' nü üçüncülük ile bitirerek 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı' nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Şuan özel bir şirkette proses ve analiz sorumlusu olarak çalışmaktadır.