

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**İNCİR YAPRAĞININ HIZLI PİROLİZİ VE
ÜRÜN VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zafer EMİR

**HAZİRAN 2014
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**İNCİR YAPRAĞININ HIZLI PİROLİZİ VE
ÜRÜN VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER**

Zafer EMİR

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"Yüksek Lisans (Kimya)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

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

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Trabzon 2014

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Zafer EMİR tarafından hazırlanan

İNCİR YAPRAĞININ HIZLI PİROLİZİ VE
ÜRÜN VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 13 / 05 / 2014 gün ve 1553 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda

YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Üye : Doç. Dr. Sedat KELEŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erhan ÇALIŞKAN

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, “yenilenemeyen yakıtlar” olarak da adlandırılan fosil yakıtların, kullanımlarının artarak devam etmesi sonucunda hızla tükenmeleri, insan sağlığı başta olmak üzere çevreye verdikleri olumsuz etkilerinden dolayı yerini doğada sürekli bulunan, tekrarlanabilir olan ve tükenme hızından daha hızlı bir şekilde kendini yenileyen çevre dostu, ekolojik denge açısından olumlu etkileri ile öne çıkan yenilenebilir enerji kaynaklarının önemine katkı sağlamak için hazırlanmıştır.

Danışmanlığımı üstlenen ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, sürekli yardım ve anlayışlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ’a

Değerli yardımlarını gördüğüm ve her türlü çalışma olanağını sağlayan hocam Doç. Dr. Sedat KELEŞ’e,

Çalışmalarım sırasında sürekli yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Turgay KAR ve Doç. Dr. Yakup KOLCUOĞLU’ya

Bana her zaman desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve çok sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Zafer EMİR
Trabzon 2014

TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “İncir Yaprağının Hızlı Pirolyzi Ve Ürün Verimini Etkileyen Faktörler ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ'nın sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 09/06/2014

Zafer EMİR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Enerji.....	3
1.2.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları.....	3
1.2.1.1. Fosil Yakıtlar	3
1.2.1.1.1. Kentsel Hava Kirliliği.....	3
1.2.1.1.2. Su Kirliliği	4
1.2.1.1.3. Toprak Kirliliği	4
1.2.1.1.4. Ozon Tabakasının Delinmesi.....	4
1.2.1.1.5. Küresel Isınma ve Sera Gazı Etkisi	5
1.2.1.2. Nükleer Enerji.....	7
1.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	7
1.2.2.1. Hidrolik (Su) Güç Enerjisi.....	8
1.2.2.2. Güneş Enerjisi.....	9
1.2.2.3. Gelgit Enerjisi	10
1.2.2.4. Rüzgâr Enerjisi.....	10
1.2.2.5. Dalga Enerjisi.....	10
1.2.2.6. Jeotermal Enerji	11
1.2.2.7. Hidrojen Enerjisi.....	11
1.2.2.8. Biyokütle Enerjisi	13
1.3. Biyokütle.....	13

1.3.1.	Biyokütle Kaynakları	13
1.3.2.	Enerji Amaçlı Kullanımda Biyokütlenin Avantaj ve Dezavantajları	14
1.3.3.	Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri.....	14
1.3.4.	Biyokütlenin Enerji Amaçlı Kullanılması	16
1.3.5.	Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri	16
1.3.5.1.	Isıl Dönüşüm Prosesleri	17
1.3.5.2.	Doğrudan Yakma	18
1.3.5.3.	Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri	19
1.3.5.3.1.	Sıvılaştırma	19
1.3.5.3.2.	Gazlaştırma	20
1.3.5.3.3.	Piroliz.....	21
1.3.5.3.3.1.	Piroliz Türleri.....	22
1.3.5.3.3.2.	Piroliz Ürünleri	25
1.3.5.3.3.3.	Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil ve İkincil Ürünler	26
1.3.5.3.3.4.	Piroliz Reaktör Şekilleri.....	27
1.3.5.3.3.5.	Pirolizde Ürün Verimine Etki Eden Başlıca Parametreler.....	29
1.3.5.3.3.5.1.	Piroliz Sıcaklığının Etkisi	29
1.3.5.3.3.5.2.	Isıtma Hızının Etkisi	29
1.3.5.3.3.5.3.	Reaktörde Kalma Süresi	30
1.3.5.3.3.5.4.	Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi.....	30
1.3.5.3.3.5.5.	Parça Büyüklüğünün Etkisi.....	30
1.3.5.3.3.5.6.	Katalizör Etkisi	31
1.3.5.3.3.6.	Piroliz Sıvısı (Biyoyakıt)	31
1.4.	Literatür Özetleri.....	34
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	52
2.1.	Kullanılan Hammaddenin Hazırlanması.....	52
2.2.	Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri	53
2.2.1.	Nem Miktarı Tayini	53
2.2.2.	Kül Miktarı Tayini	53
2.2.3.	Uçucu Madde Miktarı Tayini.....	53
2.2.4.	Sabit Karbon Tayini	54
2.3.	Hammaddeye Uygulanan Bileşim Analizleri	54
2.3.1.	Organik Ekstraktif Miktarı Tayini (Alkol- Benzende Çözünürlük)	54

2.3.2.	Holoselüloz Miktarı Tayini.....	54
2.3.3.	Selüloz Miktarı Tayini	55
2.3.4.	Hemiselüloz Miktarı Tayini.....	55
2.3.5.	Lignin Miktarı Tayini	55
2.4.	Hammaddenin Elementel Analizi	56
2.5.	Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi	56
2.6.	Hammaddenin Pirolizi	56
2.7.	Piroliz Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi.....	59
3.	BULGULAR.....	60
3.1.	Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	60
3.2.	Piroliz Sonuçları.....	61
3.2.1.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi	65
3.2.2.	Ürün verimi Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi	68
3.2.3.	Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi.....	71
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
5.	ÖNERİLER.....	78
6.	KAYNAKLAR	80
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

İNCİR YAPRAĞININ HIZLI PİROLİZİ VE
ÜRÜN VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Zafer EMİR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ
2014, 89 Sayfa

Biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler hem enerji kaynağı hem de kimyasal madde eldesi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Bunun için piroliz işlemi süresince biyokütlenin bileşimi ve yapısı, ısıtma hızı ve alıkonma zamanlarının değişimiyle reaksiyon hızının ve piroliz ürünlerinin verimlerinin nasıl değiştiği geniş ölçüde incelenmektedir. Bu çalışmada, değişik deneysel şartlar altında sabit yataklı bir reaktör içerisinde incir yaprağının hızlı pirolizi incelenmiştir. Piroliz deneyleri için tarımsal bir yan ürün olan incir yaprağı biyokütle olarak seçilmiştir. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde incir yaprağına uygulanan hızlı piroliz deneyleri sonucunda ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun etkileri araştırılmıştır. Deneyler 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Deneyler sonucunda piroliz ürün veriminin büyük ölçüde piroliz sıcaklığına bağlı olduğu gözlemlendi ve piroliz sıvısının maksimum verimle elde edildiği, en uygun piroliz sıcaklığı 600 °C olarak belirlendi.

İncir yaprağından elde edilen ham örneğin nem, kül, uçucu madde miktarı, sabit karbon yüzdesi, hemiselüloz, selüloz, holoselüloz, lignin, organik ekstrat değerleri ve elementel analiz sonuçları tespit edildi. İncir yaprağından elde edilen sıvı ürünün verimini, hangi parametrelerin etkilediği incelendi.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar, yapılacak iyileştirme ile incir yaprağınının sıvı yakıt ve kimyasal madde eldesi için hammadde kaynağı olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler : Hızlı Piroliz, Biyokütle, İncir yaprağı, Biyoyakıt

Master Thesis

SUMMARY

FAST PYROLYSIS OF FIG LEAF VIA FAST PYROLYSIS

Zafer EMİR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Program
Supervisor: Assoc. Prof. Kamil KAYGUSUZ
2014, 89 Pages

Fast pyrolysis utilizes biomass to produce a product that is used both as an energy source and a feedstock for chemical production. The effect of the wood composition and structure, heating rate, and residence time during pyrolysis on the overall reaction rate and the yield of the volatiles are discussed. In this study, fast pyrolysis of fig leaf was investigated experimentally in a fixed-bed reactor under various conditions. Fig leaf, an agricultural by-product, was selected as raw material for pyrolysis experiments. The fixed-bed fast pyrolysis experiments have been conducted on a sample of fig leaf in a fixed bed reactor to determine particularly the effect of pyrolysis temperature, particle size and sweep gas flow rate on the pyrolysis product yields. The reactor was heated at a heating rate of 200 °C per minute to a pyrolysis temperature of 400, 500, 600 and 700 °C. Experiments show that pyrolysis yields and conversion efficiencies depended mainly on pyrolysis temperature and 600 °C was the most suitable for decomposition of the fig leaf to reach maximum oil yield.

Wetness, ash, the amount of volatile element, constant carbon percentage, hemicellulose, cellulose, holocellulose, lignin, organic extracts values and elementary analysis results of raw sample obtained from fig leaves were identified. It was analyzed which parameters influenced the yield of liquid product obtained from fig leaves.

The results achieved by performed studies show that, with the improvements to be done, fig leaves can be used as a raw material for liquid fuels and chemical formations.

Key Words: Fast Pyrolysis, Biomass, fig leaf, Bio-oil

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Hidrolik Çevrim (Harvey, 1998).....	8
Şekil 2. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).	15
Şekil 3. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları (Bridgwater, 2006).	17
Şekil 4. Yanma Teknolojileri (Olgun, 2005).....	18
Şekil 5. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar (MHV; orta ısıl değer 15 MJ/Nm ³ , LHV; düşük ısıl değer 5 MJ/Nm ³) (Bridgwater, 2006).....	21
Şekil 6. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği (Bridgwater, 2006).....	25
Şekil 7. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater ve Cottom, 1992).	26
Şekil 8. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması	58
Şekil 9. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 100 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	66
Şekil 10. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 200 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	66
Şekil 11. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 300 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	67
Şekil 12. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 400 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi.....	67
Şekil 13. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi	69
Şekil 14. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda sıvı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi.....	69
Şekil 15. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi	700
Şekil 16. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda gaz ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi.....	700
Şekil 17. 400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi	72
Şekil 18. 500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi	72
Şekil 19. 600 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi	73

Şekil 20. 700 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi 73

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu, 2011 (ETKB, 2012).	6
Tablo 2. Biyokütle Kaynaklarının Fiziksel ve Kimyasal İçeriği (http://www.geocities.com/sbekar81/anasayfa.htm)	14
Tablo 3. Bazı biyokütle türlerinin tipik lignoselüloz içerikleri (Mohan vd. 2006).....	15
Tablo 4. Piroliz metotları ve değişkenleri (Mohan vd., 2006).....	22
Tablo 5. Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri (Bridgwater, 2006).....	33
Tablo 6. Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri (Bridgwater, 2006).	33
Tablo 7. İncir yaprağının kısa analiz sonuçları	60
Tablo 8. İncir yaprağının bileşen analiz sonuçları	61
Tablo 9. İncir yaprağının elementel analiz sonuçları	61
Tablo 10. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	61
Tablo 11. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden	62
Tablo 12. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	62
Tablo 13. İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	62
Tablo 14. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	62
Tablo 15. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	63
Tablo 16. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	63
Tablo 17. İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	63
Tablo 18. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	63
Tablo 19. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	64
Tablo 20. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	64

Tablo 21.	İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 600°C 'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	64
Tablo 22.	İncir yaprağının $1,000-0,425$ mm parçacık boyutu ve 700°C 'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	64
Tablo 23.	İncir yaprağının $0,425-0,250$ mm parçacık boyutu ve 700°C 'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	65
Tablo 24.	İncir yaprağının $0,250-0,150$ mm parçacık boyutu ve 700°C 'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	65
Tablo 25.	İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 700°C 'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar	65

SEMBOLLER DİZİNİ

ASTM	: American Society for Testing and Materials
CFB	: Sirkülasyonlu akışkan yataklı
CHP	: Birleştirilmiş ısı ve güç sistemleri
D	: Dekstro
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
ETTE	: Etil tert butil eter
FCC	: Katalitik kraking katalizörü
FID	: Alev iyonlaşma detektörü
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopsi
GC	: Gaz kromatografisi
GC-MS	: Gaz-kütle kromatografisi
GW	: Giga watt
HHV	: Üst ısıl değeri
LHV	: Düşük ısıl değeri
MHz	: Mega Hertz
MJ	: Mega joule
MPa	: Mega paskal
MW	: Mega watt
MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
MHV	: Orta ısıl değer
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PHLEFR	: Plazma ısıtmalı doğrusal girişli akışkan reaktör
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TEP	: Ton eşdeğer petrol
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik analiz
cP	: Santi poise
D _p	: Parçacık boyutu
¹ H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
HZSM-5	: Mobil'in seçici zeolit katalizörü

H/C	: Hidrojen-oksijen oranı
kW	: Kilo watt
MCM-41	: Ticari katalizör
O/C	: Oksijen karbon oranı
ppm	: Milyonda bir
ZSM-5	: Ticari zeolit katalizörü
α	: Alfa
β	: Beta

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Enerji, yaşadığımız modern çağda en çok dikkat çeken sektör olarak göze çarpmaktadır. Petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar ise özellikle petrol ithal eden ülkelerde fiyat artışlarının yol açtığı sorunlara yönelik birtakım önlemler alınmasını zorunlu kılıyor. Bu durumda, dikkatimizi daha uzun vadeli çözümlere yoğunlaştırmamızı gerektiren yeni etkenler de ortaya çıkıyor. Öncelikle petrol ithalatının beraberinde getirdiği fiyat ve talep artışlarına yönelik belirsizlikler önem kazanmaktadır. Ancak enerji arz ve tüketiminin geleceğini planlamaya yönelik tamamıyla yeni bir anlayış geliştirmemizi şart koşan başka pek çok etken daha bulunuyor. Bunlar içinde en önemli olanı belki de insan faaliyetleri nedeniyle Dünya atmosferinde aşırı düzeyde sera gazı birikmesine bağlı küresel iklim değişikliğidir (EREC and Greenpeace, 2008).

İklim değişikliğinin ciddiye alınması gereken muhtemel sonuçları, sera gazı salımları etkili bir biçimde hafifletilmediği sürece çok vahim boyutlara ulaşabilir. Bu çerçevede; fosil yakıtların yerine karbon yoğunluğu daha az olan yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak sera gazı salımları önemli ölçüde azaltılabilir. Ayrıca ekonomik büyüme ve kalkınmayı sağlayarak insan refahı yaygınlaştırılabilir. Ancak diğer yandan, enerji tüketimi düzeyi bakımından dünyada büyük eşitsizliklerin söz konusu olması, geleceğe yönelik çözümlerin yüz milyonlarca insanın modern türde enerjiye erişiminin olmadığı gerçeğini gözardı etmeden üretilmesini gerektiriyor. Zira dünyadaki bazı ülkelerde kişi başına büyük miktarlarda enerji kullanılırken, diğer tarafta da elektriğe erişimi olmayan 1,4 milyar insan yaşıyor ve bu insanların yaşadığı evlerde tek bir elektrik ampulünü yakacak altyapı bile bulunmuyor. Bunun yerine gazyağı veya mum yakılması hem yetersiz ışıklandırma, hem de daha çok kirlilik oluşmasına neden oluyor.

Dünya’da 2008-2009 ve kısmen 2010’da devam eden ekonomik kriz nedeniyle, enerji endüstrisinde önemli belirsizlikler doğmuştur. Enerji üretimi, tüketimi, fiyatlar ve yatırımlar gibi enerji endüstrisinin önemli parametreleri alışagelmışin ötesinde değişimler göstermiştir. Ekonomik krizin neden olduğu bu tahmin edilemez durumun önümüzdeki yılları etkilemesi beklenmektedir (IEA, 2012; BP, 2013).

Geçtiğimiz otuz yılı aşkın bir sürede Dünya enerji talebi ortalama olarak yılda %2 artmıştır. Önümüzdeki otuz yılda Dünya enerji talebinin ortalama olarak yılda %1,2 artması beklenmektedir. Şüphesiz bu artışın gelişmekte olan ekonomilerde bir miktar daha yüksek olması beklenmekle birlikte, artışın önemli bir bölümü Çin’de olacaktır. Hatırlanacağı gibi 2009 yılında Çin enerji tüketiminde ABD’yi geçmiş bulunmaktadır (BP, 2013). Çin’de enerji talebi ekonomik gelişmedeki zayıflamaya rağmen hızını kesmemektedir. Ancak 2011 yılı Çin’de yaşanan kuraklık nedeniyle hidrolik kaynaklardan elde edilen elektriğin azalmasına neden olduğundan arzda daralmalar görülmektedir. Bu durumun Çin’in daha fazla fosil yakıt ithaline neden olacağından fosil yakıtlarda yüksek fiyat baskısının 2011 yılında da devam ettiği görülmektedir (IEA, 2012).

Birincil enerji fiyatlarının tümünde, son beş yıl zarfında, küresel ekonomik krize rağmen yüksek artışlar, ülkeleri enerji ithalatından uzaklaşmaya, buna karşılık yerli üretimin artırılması politikalarına ve çabalarına yöneltmektedir.

ABD’de enerji tüketiminin yerli kaynaklardan karşılanmasına yönelik çabalar Avrupa Birliği’nde de görülmektedir. Özellikle Almanya yenilenebilir kaynaklardan karşılanacak enerji hedefini her geçen gün arttırmaktadır. Almanya’da tüm nükleer santrallerin 2030 yılına kadar kapatılması politikası bu hedeflerin artırılmasına neden olabilir (DEKTMK, 2012).

Ülkemiz, enerji ihtiyacının büyük kısmını (% 84) fosil yakıtlardan sağlamaktadır. Başta petrol ve doğal gaz olmak üzere bu enerji kaynaklarının önemli bir kısmı ithal ürünler olup, ülke ekonomisine olan yükü ve çevreye yaptığı olumsuz etkileri her geçen gün artmaktadır (ETKB, 2012). T.C. Hazine değerlerine göre 2012 yılında 48,4 milyar dolar enerji ithalatına ödenmiştir. Aynı yıl Türkiye’nin ihracatı 134 milyar dolar olmuştur. Başka bir deyişle ihracatımızın %34’ünü enerji ithalatı oluşturmuştur (DEKTMK, 2012).

Ülkemizin kalkınması, sanayileşmesi ve gelişmesi enerji üretimiyle doğru orantılıdır. Bu nedenle enerji sektöründe temel amaç, gelişen ekonominin ve artan nüfusun enerji gereksinimlerini sağlıklı, güvenilir, sürekli, kesintisiz ve en ekonomik maliyetle karşılayabilmektir. Ulusal çıkarlarımız ise, petrol ve doğalgaz gibi ithal yakıtlara olan bağımlılığımızın azaltılması için yerel ve yenilenebilir enerji kaynakları arayışlarını hızlandırmamızı gerekli kılmaktadır (Ültanır, 1996).

1.2. Enerji

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve ekonomik gelişmelerinin sürdürülmesinde gerekli olan enerji; özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak enerji; yaşantımızdaki vazgeçilmez yararlarının yanı sıra üretim, çevrim, taşınım ve tüketim esnasında büyük oranda çevre kirlenmesine de yol açmaktadır.

Enerji kaynakları yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki kısımdan incelenebilir.

Yenilenemeyen enerji kaynakları arasında; kömür, petrol ve petrol ürünleri, doğalgaz ve nükleer enerji gösterilebilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarında ise biyokütle (Odun, bitki artıkları vb.), rüzgâr, hidrolik, jeotermal ve güneş enerjisi ön sıralarda yer almaktadır.

Dünyada büyük ölçüde yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanılıyor olması, çevre sorunlarını önemli ölçüde artırmıştır. Bu nedenle çevresel etkileri az olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik her bakımdan avantajlı olmaktadır. Ancak bazı teknik sorunların çözümlenebilmesi için zamana ihtiyaç vardır ve bu da söz konusu geçişin oldukça uzun bir süre alacağını göstermektedir. (ÇÖ, 2004).

1.2.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

1.2.1.1. Fosil Yakıtlar

Hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Bu kaynakların dünyadaki enerji talebinin önemli bir kısmını karşılamaları nedeniyle büyük bir öneme sahiptir. Bunun yanında bu enerji kaynaklarının sınırlı rezervlere sahip olmaları ve çevreye olan zararları nedeniyle çözülmeye çalışılan birçok problemi de beraberinde getirdiği görülmektedir. Bu üç kaynağın da tüketimiyle atmosferde ortaya çıkacak kirlilik etkileri şu şekildedir:

1.2.1.1.1. Kentsel Hava Kirliliği

1960'lı yılların sonundan itibaren dünyanın her tarafında görülen hızlı nüfus artışı, kentleşme ve sanayileşme, ısınma, trafik, sınaî faaliyetler ve buna bağlı elektrik tüketimi için artan bir yakıt tüketimini de beraberinde getirmiştir (ÇŞB, 2013; IPCC, 2013).

Fosil yakıt emisyonları arasında SO_x, NO_x, CO₂ ve çeşitli organik bileşikler, kurum ve partikül maddeler sayılabilir (ÇO, 2004).

1.2.1.1.2. Su Kirliliği

Fosil yakıtlar su kirliliğine de neden olurlar. Bunun birçok sebebi vardır. Birincisi, asit yağmurlarının neden olduğu metal kirliliğidir. Asitli yağmurların topraktan erittiği zehirli ağır metallerin ve alüminyum tuzlarının sularındaki oranı gittikçe artmaktadır. Fosil yakıtlı enerji santrallerinin ve ısı tesislerinin soğutma suyu ihtiyacı sebebiyle, ısınan suyun tekrar kaynağa deşarjı sonucu suların ısınması da bir tür su kirliliğidir. Bu ısınma iki şekilde suyun oksijeninin azalmasına sebep olur. Birincisi, sudaki canlıların metabolik aktivitesi ısınma sonucunda artar ve bu artış daha fazla oksijen tüketimine neden olur. İkincisi, ısınan suyun oksijen tutma kabiliyetinin azalmasıdır. Suyun oksijeni azalınca aerobik, yani havalı yaşam sona erer; anaerobik yaşam başlar ki bu da açığa çıkan pis kokulu gazlarla hemen kendini belli eder. Denizlerin, akarsuların ve göllerin petrol taşımacılığı ve petrol çıkarımı sırasındaki sızıntılarla ve ayrıca tankerlerin yıkama sularının ve gemilerin sintine sularının temizlemeye tabi tutulmadan deşarjı nedeniyle de sularımız kirlenmektedir (Ayvaz, 2005; ÇŞB, 2013).

1.2.1.1.3. Toprak Kirliliği

Fosil yakıtların çıkarılması ve yakılması ile birçok şekilde toprak kirliliği oluşur. Kömür madeni yatakları, açık işletmeler olarak çalıştırıldığında yüzeydeki tabaka kaldırıldığından toprak tahribatı meydana gelir. Kömürün yanması sonucunda oluşan külün atılmasıyla da büyük miktarda kirlilik oluşur. Termik santrallerin uçucu küllerinin depolanması için çok büyük barajlar inşa edilmektedir ve bu bölgeler tamamen verimsiz topraklar haline gelmektedir. Tozların ve diğer gazların bacadan atılmasıyla da topraklar verimsizleşir. Asit yağmurlarına bağlı çoraklaşma da buna eklendiğinde toprak tamamen yararsız hale gelmektedir (Ayvaz, 2005).

1.2.1.1.4. Ozon Tabakasının Delinmesi

Atmosferin üst tabakası olan stratosferdeki ozon, güneşten gelen yüksek dalga boylu ışınları tutma özelliğine sahiptir. Burada bulunan ozonu tahrip eden iki faktör vardır.

Bunlardan birincisi kloroflorokarbon gazları olup soğutucularda ve sprelerde kullanılmaktadır. Diğer faktör stratosferde ses üstü hızla uçan uçakların enerjisini temin eden fosil yakıtların yanma gazlarında bulunan azot oksitlerinin ozonu yok etmesidir. Bu şekilde delinen ozon tabakası, yeryüzündeki deri kanser vakalarının sayıca artmasına sebep olmuştur. Bu tehlikelerden korunmak için kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanımına sınırlamalar getirmeli ve enerji ihtiyacımızı hidroelektrik, güneş, rüzgâr, jeotermal ve biyokütle enerjileri gibi yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamaya çalışmalıyız. Bu sayede hem döviz kaybımızı azaltacak hem de sağlığımızı ve doğayı korumuş olacağız (Ayvaz, 2005; ÇŞB, 2013).

1.2.1.1.5. Küresel Isınma ve Sera Gazı Etkisi

Küresel ısınma, atmosfere verilen gazların sera etkisi yaratması sonucunda, dünya atmosferi ve okyanuslarının ortalama sıcaklıklarında belirlenen artışa verilen isimdir.

Küresel ısınmaya, atmosferde artan sera gazlarının neden olduğu düşünülmektedir (Güneş, Ahmet M., 2010).

Fosil yakıtların yoğun bir şekilde yakılması ile başta CO₂ olmak üzere, atmosferde sera gazlarının giderek artması ve buna bağlı olarak dünyamızın ısınması, sera etkisi (küresel ısınma) olarak tanımlanmaktadır. Sera etkisi yapan gazlar arasında, karbondioksit, metan, karbon monoksit, hidrokarbonlar ve kloroflorokarbonları sayılabilir. Küresel ısınmanın en büyük etkisinin, kutuplardaki buzulların erimesine yol açması ve denizlerin yükselerek birçok ülkenin sular altında kalması olacağı belirtilmiştir. Fosil yakıt tüketiminin aynı hızla sürmesi sonucunda, önümüzdeki elli yıl içinde dünyamızın sıcaklığının 5 °C artacağını ve bunun da büyük felaketlere yol açacağını göstermektedir. Ayrıca, sera etkisi nedeniyle yeryüzü sıcaklığının artması ile denizlerden göllerden ve nehirlerden daha çok buharlaşma olacak, dolayısıyla daha fazla yağmur ve doğal sel felaketleri olacaktır (Tezcan, 1997).

Güneş, gün doğumundan gün batımına kadar atmosfere ısı ve ışık vermektedir. Doğal döngünün devam etmesi için bu ısının tekrar uzaya verilmesi gerekmektedir. Oysa fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan CO₂ ve metan gazı bünyelerinde ısı tutma özelliğinden dolayı ısının bir kısmını atmosferde tutmaktadır. Böylece dünya ısınmaya başlamakta ve iklim değişiklikleri meydana gelmektedir (REN21, 2012; ÇŞB, 2013).

Küresel ısınmanın, uzun vadede öngörülen sonuçları ise daha vahimdir. Ortalama sıcaklık artışı bu hızla devam ederse, 2030 yılında deniz seviyesi bir metreye kadar yükselecektir Bu da dünyanın en büyük kentlerinin sular altında kalmasına yol açacaktır (IPCC, 2014).

Hem ülke ve hem de bölge bazında enerji kaynaklarına sahip olma veya olmama şartlarına bağlı olarak, farklı enerji stratejileri geliştirmek mümkündür. Ayrıca enerji kaynaklarına sahip olmak veya ulaşmak bile yeterli güvenilirliği sağlamamakta, enerji ve enerji kaynaklarının sürekli temin edilebilirliği önem kazanmaktadır (Tugrul, 2009).

Türkiye; genç nüfusu, kişi başına düşen enerji gereksinimindeki artışı, çok hızlı şehirleşmesi ve ekonomik gelişimi ile son yirmi yılda dünyanın en hızlı büyüyen güç pazarlarından biri olma yolundadır. Türkiye bir enerji ithal eden bir ülkedir ve enerji gereksiniminin % 78'ini ithalat ile karşılamaktadır.

Tablo 1 Türkiye'deki enerji kaynaklarının durumunu göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi Türkiye özellikle taş kömürü, petrol ve doğalgazda enerji ithal eden bir ülke konumundadır (ETKB, 2012).

Tablo 1. Türkiye'nin birincil enerji kaynaklarındaki durumu, 2011 (ETKB, 2012).

Enerji Kaynağı	Tüketim	Üretim
Taş Kömürü (Bin ton)	26 228	2 528
Linyit (Bin ton)	73 933	72 550
Doğal gaz (Milyon m ³)	36 909	790
Petrol (Bin ton)	30 499	2 433
Hidrolik (GWh)	53 033	53 033
Rüzgâr (Elektirik) (GWh)	4 724	4 724
Jeotermal Isı (Bin TEP)	694	694
Odun (Bin ton)	8 154	8 154
Hayvan ve Bitki Atıkları (Bin ton)	4 745	4 745
Güneş (Bin TEP)	630	630
Toplam (Bin TEP)	239 550	150 281

Kriz nedeniyle 2008'e göre %4,5 gerilemeyle 2009'da 104 Milyon Ton Eşdeğer Petrol (MTEP) değerine düşen Türkiye'nin enerji tüketimi 2011 yılında 115 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Elektrik üretimi 2011 yılında, bir önceki yıla göre %8,78 artışla 228,431 milyar kWh'ye, tüketim ise %8,19 artışla 229,344 milyar kW' ye ulaşmıştır. Elektrik üretim kapasitesi ise, 2011 yılı sonunda 52,235.38 MW' ye ulaşmıştır (ETKB, 2012).

1.2.1.2. Nükleer Enerji

70'li yıllarda başlayan enerji darboğazları ekonomilerin enerjiye mutlak şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Bu durumdan en çok, mevcut sanayilerini çalıştırmak ve yeni sermaye yatırımlarını gerçekleştirmek için bol ve ucuz enerjiye gereksinim duyan, sanayileşme yolundaki gelişmekte olan ülkeler ile birlikte Türkiye de etkilenmiştir. Söz konusu enerji darboğazı, gelişmiş ülkelerde de yaşanan ekonomik durgunluk dönemi ile birlikte, 1984 yılına kadar sürmüştür. 1980'li yılların sonuna doğru ise özellikle gelişmiş ülkelerdeki sanayileşme hamleleri ile birlikte enerji talebi tüm dünyada hızla artarken Türkiye'de de artmıştır. Bu bağlamda yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaya başlanmıştır (DEKTMK, 2012; ETKB, 2012).

Nükleer enerji, önceleri atom bombası yapımında, İkinci Dünya Savaşı sonrasında ise barışçı amaçlarla enerji üretiminde, tıpta ve endüstride de kullanılmaya başlanmıştır. Dünyada 32 ülke nükleer santrallerden, toplam elektriğin % 17'sini üretmektedir. Ancak bu gücün radyasyon riskleri, nükleer atık imhası gibi pek çok önemli sorunları da devam etmektedir. Bunların yanında 250'yi aşkın gemi ve denizaltı nükleer enerji ile hareket edebilmekte, dünya genelinde 1000'i aşkın ticari, askeri ve araştırma amaçlı nükleer reaktör işletilmektedir (ÇŞB, 2013; EREC and Greenpeace, 2008; DEKTMK, 2012).

1.2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji kaynakları, doğanın kendi döngüsü içinde bir sonraki gün aynen mevcut olan enerji kaynağı olarak tanımlanabilir.

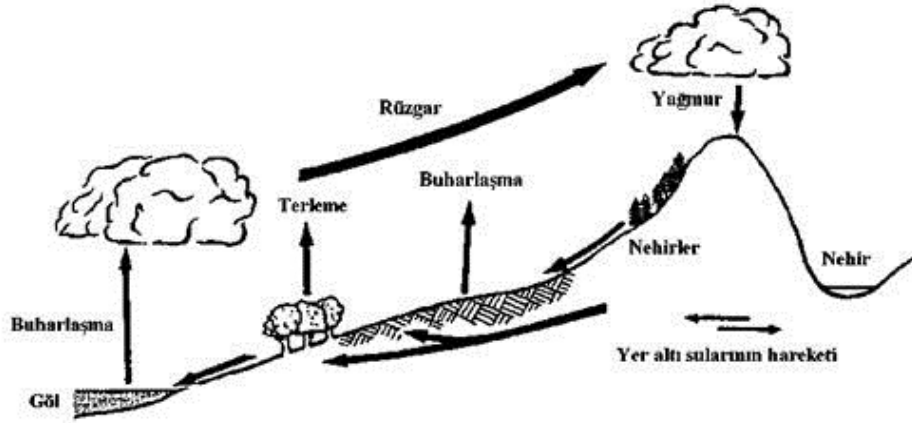
Yenilenebilir enerji kaynakları bilindiği gibi, sürekliliği itibarıyla sürdürülebilir olmalarının yanında, dünyanın her ülkesinde var olabilme özelliği ile de büyük önem taşımaktadır. Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli problemlerin yanında, dünya fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının, mevcut teknik ve ekonomik sorunlarının çözümlenmesi halinde 21. yüzyılın en önemli enerji kaynağı olacağı kabul edilmektedir (ÇO, 2004).

Çevre dostu olması ve enerji sağlama potansiyeli açısından yenilenebilir enerji gittikçe daha fazla öneme sahip olmaktadır. Fosil enerji kaynaklarındaki hızlı tüketim nedeniyle yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Bu

nedenle enerjinin bulunabilirliği ve sürekliliği çok önemlidir. Enerji; insanlık için temel bir ihtiyaç olduğu için gelecek nesillere ulaştırılması gerekir, yani sürekliliği şarttır (Öztürel vd., 2001).

Türkiye'nin %65'lik hidrolik, 20-30 milyar kWh'lik rüzgâr, 480 MW'lik jeotermal potansiyeli kullanılmayı beklemektedir. Bu potansiyellere güneş, biyoenerji ve diğerlerini de eklersek Türkiye'deki potansiyel gücün ne kadar yüksek olduğu ortaya çıkacaktır (TMMOB, 2012).

1.2.2.1. Hidrolik (Su) Güç Enerjisi



Şekil 1. Hidrolik Çevrim (Harvey, 1998).

Atmosferdeki su molekülleri yoğunlaşarak yağmur ve kar şeklinde yeryüzüne tekrar dönerken açığa çıkan enerji tekrar uzaya yansır. Burada bu dönüşüm sonucunda elde edilecek enerji su gücü olup akarsuların yüksekten düşürülmesiyle elde edilen potansiyel enerjidir. (Keleş vd.,2009; Boyle, 1996)

Nehirler ve akarsulardaki sular tutularak, hidroelektrik güç olarak da adlandırılan su enerjisine dönüştürülebilir. Buna en iyi örnek barajlardır. Su toplama havzalarında bırakılan su akar ve türbinleri döndürür, bu türbinlere bağlı olan jeneratörler ile elektrik üretir.

Elektrik üretimi amaçlı kullanımı son 100 yılda gerçekleşmesine rağmen, asırlardan bu yana suyun gücünden bir enerji kaynağı olarak yararlanılmaktadır. Günümüzde ise, hem ülkemizde hem de dünyada kapasite ve enerji verimliliği açısından hidrolik güç, önde gelen elektrik üreten yenilenebilir enerji teknolojisi konumundadır (Görgün, 2009).

1.2.2.2. Güneş Enerjisi

Yaşamın kaynağı olan Güneş, doğal sistem enerjisinin büyük bir bölümünü sağlar. Yeryüzünden yaklaşık 151.10^6 milyon km uzaklıkta ve çapı yaklaşık 1.4 milyon kilometre olan güneşin, iç çevresinde çok yoğun gazlar bulunur. Nükleer yakıtlar dışında, dünyada kullanılan tüm yakıtların ana kaynağıdır. İçinde, sürekli Hidrojenin Helyuma dönüştüğü füzyon reaksiyonları gerçekleşmektedir ve oluşan kütle farkı, ısı enerjisine dönüşerek uzaya yayılmaktadır. Güneşte açığa çıkan bu enerjinin çok küçük bir kısmı yeryüzüne ulaşmaktadır. Atmosferin dış yüzeyine ulaşan enerji 173.104 kW değerindeyken, yeryüzüne ulaşan değer 1.395 kW' a düşmektedir (DEKTMK, 2012).

Güneş enerjisinden yararlanmak için kullanılan ısı uygulamaları, düşük, orta ve yüksek sıcaklık uygulamaları olarak üçe ayrılır. Düşük sıcaklık uygulamaları, daha çok düzlem toplayıcılarla su, konut ve sera ısıtılması için kullanılmaktadır. Orta sıcaklık uygulamalarında, güneş ışınımı, odaklı toplayıcılarla toplanarak, sanayi için gerekli sıcak su veya buhar elde etmek için kullanılır. Genellikle bu tip toplayıcılarda, güneş ışınımının sürekli olabilmesi için güneşi izleyen mekanizmalara gerek vardır. 300 °C sıcaklık değerinin üzerine çıkabilen, geniş bir alana gelen güneş ışınımı bir noktaya odaklanarak, metal ergitme fırınları çalıştırabilir.

İkinci bir uygulama türü ise güneş pilleri kullanarak yapılan fotovoltaik uygulamalardır. Üzerine düşen güneş ışınımını direkt olarak elektrik enerjisine çeviren güneş pilleri doğru akım üretirler. Bu piller, seri veya paralel bağlanarak, ürettikleri akım ve gerilim değerleri yükseltilebilir. Üretilen akımı depolayabilmek için bir akümülatöre gerek vardır.

Güneş pilleri, uzay programları için geliştirilmeye başlanmış; ancak sonraki yıllarda, geleneksel elektrik üretiminin zor olduğu ya da üretim merkezlerine uzak olan deniz fenerleri, orman gözetleme kuleleri, çiftlik evleri, dağ evleri gibi yerlerde de kullanılmaya başlanmıştır.

Güneş enerjisinden en iyi şekilde yararlanabilmek için, "Güneş Kuşağı" adı verilen, 45° kuzey-güney enlemleri arasında kalan bölgede yer almak gerekmektedir (Karamanav, 2007).

1.2.2.3. Gelgit Enerjisi

Gelgit veya okyanus akıntısı nedeniyle yer değiştiren su kütlelerinin sahip oldukları kinetik veya potansiyel enerjilerinin elektrik enerjisine dönüştürülmesidir. Gelgit enerjisini elektriğe dönüştürmek için, uygun bulunan koyların ağzı kapatılır, gelen su tutulur ve çekilme sonrası oluşan yükseklik farkından yararlanılarak türbinler aracılığıyla elektrik üretilmesi sağlanır. 24.8 saatte bir tekrarlanan gelgit hareketleri, düzenli bir enerji kaynağı olması açısından ilginç olmakla birlikte, enerji üretim süresinin 6-12 saat ile kısıtlı olması bir dezavantaj oluşturmaktadır. Suyun potansiyel enerjisinin %80' ini elektrik enerjisine dönüştürebilen gelgit enerjisi, güneş enerjisi gibi diğer alternatif enerji kaynaklarına göre daha yüksek bir verime sahiptir (Boztepe, 2009).

1.2.2.4. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr enerjisi, rüzgârı oluşturan hava akımının sahip olduğu hareket (kinetik) enerjisidir. Rüzgâr gücü, dünyada kullanımı en çok artan yenilenebilir enerji kaynaklarından biri haline gelmiştir. 2020 yılında dünya elektrik talebinin %12' sinin rüzgâr enerjisinden karşılanması için çalışmalar yapılmaktadır (Boztepe, 2009).

1.2.2.5. Dalga Enerjisi

Okyanus ve denizler gibi büyük su kütlelerinin meydana getirdiği dalgaların enerjisinden yararlanılabilir. Dalga enerjisinin toplam enerji potansiyeli, toplam enerji büyüklüğü 2,5 terawat olarak hesaplanan gelgit enerjisinden çok daha fazladır. Sahilleri güçlü rüzgârlara maruz kalan ülkeler, enerji ihtiyaçlarının %5 veya daha fazlasını dalga enerjisinden karşılayabilirler. Buna rağmen teknolojik olarak çözülmemiş çok sayıda önemli nokta vardır (Boztepe, 2009).

- Dalgaların yüksek gücüne karşın düşük hızlarda ve farklı yönlerde hareket etmesi
- En güçlü fırtınalara ve tuzlu suyun neden olacağı paslanmaya dayanabilecek yapıların yüksek maliyeti
- Kurulum ve bakım giderlerinin yüksekliğidir.

1.2.2.6. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji yerkürenin daha sıcak olan merkezinden yüzeye doğru sürekli olarak akan yerkürenin iç ısısıdır. Dünya genelinde yeryüzüne ısı akışı ortalama 82 miliwatt/m² olarak varsayılır. Yerkürenin yaklaşık 10 km derinliği içindeki kayaçların içerdiği ısının dünya enerji gereksinimini 6 milyon yıl karşılayacak büyüklükte olduğu tahmin edilmektedir. Yerkürenin içindeki bu enerji derinlerde iletim yoluyla, yer yüzeyine yaklaşıldıkça da taşınım yoluyla gerçekleşmektedir. Dolayısıyla Jeotermal enerji iklimden bağımsızdır.

Jeotermal enerji kaynaklarını, kuru buhar kaynakları, sıcak su kaynakları (atmosfere açık veya kapalı), derin yer kabuğu ısısı (sıcak kayalar) ve magma (mutlaka geliştirilmesi gerekli) olarak tanımlayabiliriz.

Jeotermal enerji buhar veya sıcak su boruları ile güç santraline taşınarak elektrik üretiminde, buhar ya da sıcak su pompalanarak borular vasıtasıyla aynı zamanda evlerin ısıtılmasında da kullanılmaktadır. Ayrıca jeotermal enerji, konutların ısıtılmasında, üretimde proses ısısı olarak, absorpsiyonlu soğutma sistemlerinde, tarımda, seracılıkta, kültür balıkçılığında, kaldırımlarda ve karların eritilmesinde de direkt olarak kullanılmaktadır.

Jeotermal enerji ile sürekli güç üretilebilmektedir. Jeotermal enerji, 5-10 MW güçte küçük santraller halinde kurulmaya ve geliştirilmeye uygun olması, uzun dönemde hava değişikliklerinden ve kullanıcılardan etkilenmemesi, fosil yakıtların fiyat dalgalanmalarından bağımsızlığı, fiyatının kömürlü termik santrallerle ve doğal gazla rekabet edebilecek kadar düşük olması, kapalı sistemlerde yaydığı emisyon değerinin sıfır olması nedeniyle çok önemli bir enerji kaynağı olmaktadır.

Türkiye jeotermal enerjiden elde edilen elektrik üretimi yönünden ABD, Filipinler, İtalya, Meksika ve Endonezya gibi ülkelerden sonra 14. sırada yer almaktadır. Ülkemiz jeotermal enerjinin doğrudan kullanımında ise 41 ülke arasında 7. sırada bulunmaktadır (TMMOB, 2012; DEKTMK, 2012).

1.2.2.7. Hidrojen Enerjisi

Yeni enerji kaynakları içinde hidrojenin önemi her geçen gün hızlı bir şekilde artmaktadır. Yıldız ve gezegenlerde serbest halde en çok bulunan element olan hidrojen, dünyada da fazla miktarda bulunmasına rağmen, serbest değildir. Bununla birlikte hidrojen

birincil enerji kaynakları ile değişik hammaddelerden üretilebilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemleri kullanılmaktadır. Sınırsız kaynağa sahiptir ve çevre kirliliği açısından da diğer alternatif yakıtlara göre pek çok avantajı bulunmaktadır. Gaz haldeki hidrojen renksiz, kokusuz ve tatsızdır. Hafif olan kütlesi nedeniyle çok yüksek yayılma özelliğine sahiptir. Hidrojen enerjisi tüm enerji çeşitleri içinde neredeyse en ucuzu durumundadır. Birim kütle başına diğer bilinen tüm yakıtlardan daha fazla kimyasal enerjiye sahiptir. 1 metreküp sudan 108,7 birim hidrojen üretilmekte, bu ise yaklaşık olarak 422 lt. benzine eşdeğerdir. Bu enerjinin bir özelliği de istenilen biçimde (katı, sıvı, gaz, metal-hidrit vs.) kolayca depolanabiliyor olmasıdır.

Kullanım alanları incelendiğinde hidrojenin, fosil yakıtlara göre çok daha fazla alanda kullanılabileceği ortaya çıkmaktadır. Hidrojen alevli yanma, doğrudan buhar üretimi, katalitik yanma, kimyasal dönüştürme, elektrokimyasal dönüştürme uygulamalarında yakıt olarak kullanılabilirken, fosil yakıtlar sadece alevli yanma uygulamalarında kullanılabilmektedirler.

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında, yanma ürünü olarak su buharı açığa çıkardığından çevreye hiçbir zararı yoktur. Hidrojenin boru hatları ile taşınabilmesinin yanında depolanabilme özelliğinden dolayı elektrik üretiminde de avantajlıdır. Geleceğin yakıtı hidrojen için en uygun sistem, hidrojenli yakıt pili teknolojisidir.

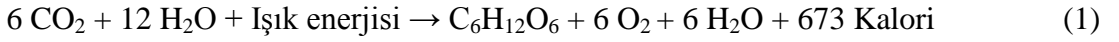
Yakıt pilleri, sisteme dışarıdan sağlanan yakıt ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan oksitleyicinin kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır.

Yakıt pili uygulama alanları; uzay çalışmaları/askeri uygulamalar, evsel uygulamalar, sabit güç üretim sistemi/yüksek güç üretim sistemi uygulamaları, taşınabilir güç kaynağı uygulamaları, atık ve atık su uygulamaları ile taşıt uygulamaları şeklindedir.

Ayrıca yakıt pilleri otobüs, kamyon, otomobil ve her türlü taşıt için yakıt görevi yapabilecek özelliklere sahiptir. Ülkemizde yakıt pillerine verilen önem diğer alternatif yakıtlarda olduğu gibi düşük düzeydedir. Enerji politikamızda geleceğe dair yatırımlar içinde yakıt pillerinin de yer alması ve dünya ile aynı seviyede araştırma ve geliştirme çalışmalarının yapılması gerekmektedir (TMMOB, 2012; DEKTMK, 2012).

1.2.2.8. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle enerjisi, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarını içerir. Bunlar bitkisel kaynaklar, orman ürünleri, tarımsal ürünler, hayvansal atıklar, belediye atıkları ve enerji bitkileri şeklinde özetlenebilir (Aksoy ve Acaroğlu, 1994).



1.3. Biyokütle

Biyokütle, fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilebilen ve fosil kökenli olmayan organik maddeler olarak bilinir (Goyal vd., 2008). Biyokütle, yapısında genel olarak karbon hidrat bileşikleri bulunan tüm bitkisel ve hayvansal materyallerdir. Bu materyallerden üretilen enerjiye ise “Biyokütle enerjisi” denilmektedir. Biyokütlenin temel kaynağı bitkilerdir (Lapidus vd, 1994).

Biyokütle dünya üzerinde bulunan ve yaşayabilen organik esaslı kaynaklardır. Bunlar güneş enerjisini depolayabilen maddelerdir (Goyal vd., 2008). Bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğu sürece devam edeceğinden, biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır. Her yerde yetiştirilebilmesi nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (TÜGİAD, 2004).

Biyokütlenin, fosil yakıtlardan farklı olarak, atmosferin CO₂ içeriğini etkilememesi alternatif yakıtlar içerisindeki önemini artırmaktadır. Hem doğrudan parçalanarak, hem de sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek kullanılması biyokütlenin önemini daha da artırmaktadır (Ghetti vd.,1996).

1.3.1. Biyokütle Kaynakları

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynakları; atıklar (tarımsal ürün atıkları, tarımsal proseslerin atıkları, mahsul atıkları, odun atıkları, kentsel odun atıkları, kentsel katı atıklar), orman ürünleri (odun, tomruk kalıntıları, ağaçlar, çalılar ve odun atıkları, talaş, ağaç kabuğu benzeri orman temizliği sonucu açığa çıkan ürünler), enerji ürünleri (kısa dönüşümlü odun ürünleri, odunsu bitkiler, otlar, mısır, buğday gibi ürün

atıkları, şeker atıkları, yağlı tohum atıkları) olmak üzere üç alt gruba ayrılmaktadır (Goyal vd., 2008). Biyokütle kaynaklarının fiziksel ve kimyasal içeriği Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Biyokütle Kaynaklarının Fiziksel ve Kimyasal İçeriği (Goyal vd., 2008).

	Odun	Tahıl	Kentsel Atıklar	Hayvansal Atıklar (Gübre)
Karbon (%)	50,0-53,0	45,0	47,6	35,1
Hidrojen (%)	5,8-7,0	5,8	6,0	5,3
Azot (%)	0-0,3	2,4	1,2	2,5
Kükürt (%)	0-0,1	0	0,3	0,4
Oksijen (%)	38,0-44,0	42,5	32,9	38,7
Uçucu Madde (%)	77,1-87,0	80,0	77,0	76,5
Sabit Karbon (%)	13,0-21,0	0	11,0	0
Kül (%)	0,1-2,0	4,0	12,0	23,5
Nem (%)	25,0-60,0	16,0	20,0	7,0-35,0
H/C oranı	1,4-1,6	1,5	1,5	1,8
Isıldeğer(MJ/kg) (Kuru)	19,8-21,0	16,7	19,0	13,4

1.3.2. Enerji Amaçlı Kullanımda Biyokütlenin Avantaj ve Dezavantajları

Kömürle karşılaştırıldığında biyokütlenin bozunma sıcaklığının çok daha düşük olduğu görülür. Daha az kül ve daha az sülfür içerir. Bu özelliği katalitik olarak ısıl bozunma ürünlerinin kalitesinin yükseltilmesinde önemli bir avantajdır. Biyokütle, çevre kirliliğine temiz bir çözüm getirmekte (CO₂, SO₂, NO_x vb. gazların emisyonu daha azdır) ve karbonun doğal çevrimini engellememektedir.

Biyokütle diğer hidrokarbon yakıtlarıyla karşılaştırıldığında yüksek oksijen içeriğinden dolayı daha düşük ısı değerine sahip olduğu görülür. Fosil yakıtlarla rekabet edebilecek biyokütle esaslı bir yakıt üretimi, önemli ölçüde oksijen uzaklaştırılabilen proseslerle gerçekleştirilebilir (Çağlar ve Demirbaş, 2000).

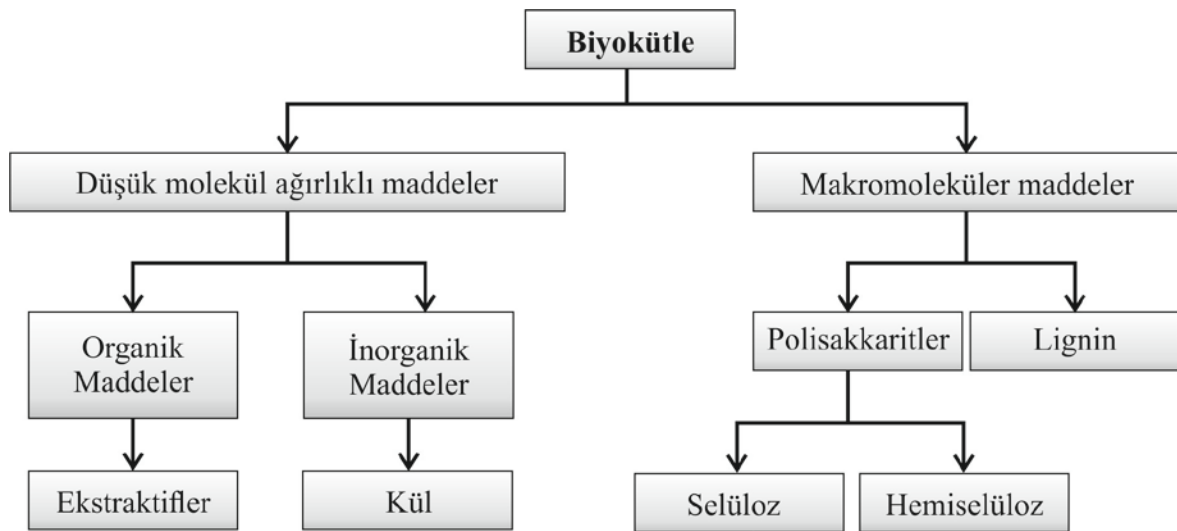
1.3.3. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

Bitki içerisinde bulunan ve yüksek oranda oksijen ihtiva eden karbonhidrat polimerleri nedeniyle diğer fosil yakıtlardan farklı bir yapıya sahiptir. Biyokütleyi

oluşturan başlıca bileşenler; selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir. Selüloz, hemiselüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre farklılıklar göstermektedir (Mohan vd., 2006). Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-23 hemiselüloz, % 20-25 lignin ve % 1-5 kül içermektedir (Mckendry, 2002). Selüloz, 100.000'den fazla sayıda karbonun anhidro şeker ünitelerinin polimerizasyonundan oluşan doğrusal bir polimerdir. Selüloz zincirleri lignin ve hemiselülozun matriksinde bulunurlar. Lignin, furan halkası ve ester bağlarıyla bağlanmış çok sayıda aromatik halkalar içeren fenil-propan ünitelerinin üç boyutlu polimer kompleksidir. Hemiselüloz ise ksiloz gibi pentozan monomerlerinden oluşmuş daha düşük polimerizasyon derecesine sahip bir polimerdir (Tilman, 1991). Bazı biyokütle türlerinin lignoselüloz içerikleri Tablo 3'de verilmiştir (Mohan vd., 2006). Şekil 2'de biyokütlenin temel bileşenleri gösterilmiştir.

Tablo 3. Bazı biyokütle türlerinin tipik lignoselüloz içerikleri (Mohan vd. 2006).

Biyokütle türü	Lignoselüloz içeriği (%)		
	Hemiselüloz	Selüloz	Lignin
Bahçe çimleri	40,0	32,0	4,7
Pirinç samanı	27,2	34,0	14,2
Huş odunu	25,7	40,0	15,7



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

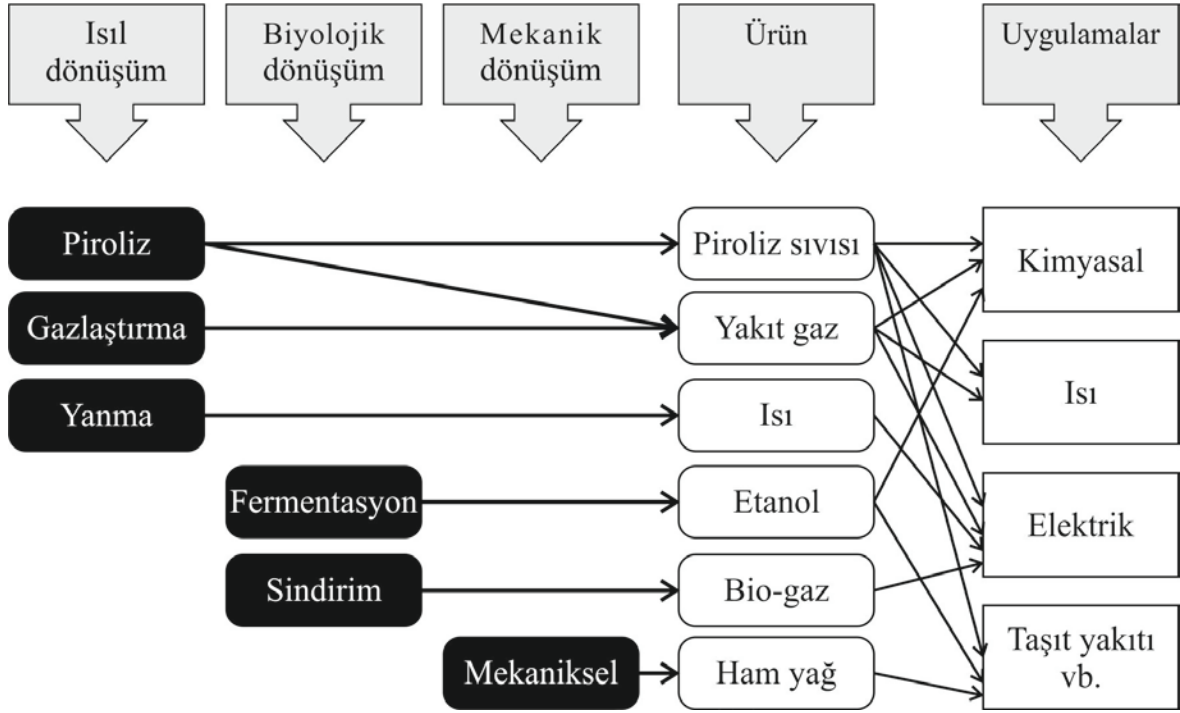
1.3.4. Biyokütlenin Enerji Amaçlı Kullanılması

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı geniş olan biyokütle, yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde ve çabuk yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevre korumasına katkısı, çeşitli dönüşüm yöntemleriyle kimyasal madde üretimi, elektrik üretimi ve taşıtlar için yakıt kaynağı olarak kullanılmasıyla da önemli bir enerji kaynağıdır (Onay vd., 1996).

Biyokütle dünya enerji ihtiyacının % 14'ünü sağlarken, gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir, ucuz ve bol olması nedeniyle bu oran % 40'lara çıkmaktadır. Çevreye karşı duyarlı bir enerji kaynağı olduğu için büyük öneme ve dünya çapında gittikçe artan bir ilgiye sahiptir (Tsai, vd, 2007). Yüksek nem ve düşük enerji içeriği nedeniyle, biyokütlenin enerji kaynağı olarak direkt kullanımı uygun değildir. Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıtı dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yöntemdir (Zhong ve Wei, 2004).

1.3.5. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri

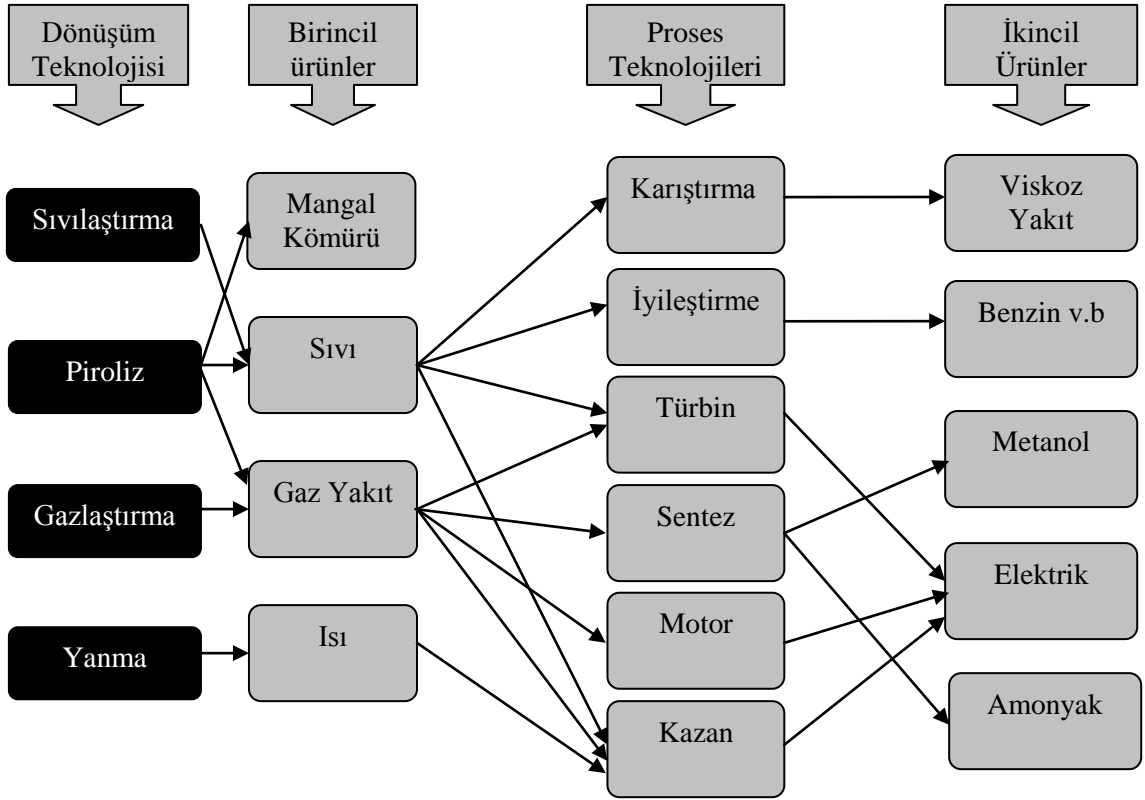
Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleriyle fosil yakıtların yerine kullanılacak, daha kullanışlı daha değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlar veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir. Biyokütle kaynaklarından katı, sıvı ve gaz yakıt elde etmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Biyokütle termal, biyolojik, mekanik ve fiziksel yöntemlerle enerjiye dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm prosesleri Şekil 3'de özetlenmiştir (Bridgwater, 2006).



Şekil 3. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları (Bridgwater, 2006).

1.3.5.1. Isıl Dönüşüm Prosesleri

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmiştir. Hemen hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakmak mümkündür. Ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değer de azalır. Biyokütleyle uygulanan ısı süreçlerinin amacı, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır. Şekil 4' de biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm süreçleri, elde edilen birincil ve ikincil ürünler gösterilmiştir (DEKTMK, 2012).



Şekil 4. Yanma Teknolojileri (Olgun, 2005)

Amacımız sıvı ürün verimini maksimize etmek ise, işletme şartları düşük operasyon sıcaklığı, yüksek ısıtma hızı ve kısa gaz alıkonma zamanı olarak ayarlanmalıdır. Yüksek odun kömürü verimi elde edebilmek için ise düşük çalışma sıcaklığı ve ısıtma hızı olarak işletim şartlarının ayarlanması gerekmektedir. Yüksek oranda gaz ürün elde edebilmek için ise yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve düşük gaz alıkonma zamanı olarak şartların ayarlanması gerekmektedir (Bridgwater, 2003; Yaman, 2004).

1.3.5.2. Doğrudan Yakma

Doğrudan yakma, biyokütle enerjisinden faydalanabilmek için uygulanan temel bir proses olup, biyokütle enerjisinin buhar çevrimleri yardımıyla ısı veya elektrik enerjisine dönüşümü için kullanılan en eski yöntemdir (Garcia-Perez vd., 2001). Biyokütlenin yanmasıyla yaklaşık olarak 800–1000 °C sıcaklıkta sıcak gaz üretilir (McKendry, 2002). Biyokütle direkt olarak havayla yakılır ve içerisinde bulunan kimyasal enerji ısı, güç ve elektriğe dönüştürülebilir. Genellikle direkt olarak yakma her çeşit biyokütleye

uygulanabilmektedir, fakat uygulanacak biyokütlenin nem içeriğinin % 50'den düşük olması gerekmektedir (Goyal, vd., 2008).

1.3.5.3. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Termokimyasal prosesler piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma yöntemlerini içerir. Termokimyasal proseslerin ürünleri; içerisinde gazların, buharların ve katranın bulunduğu buharlaşabilen ve kısmen yoğunlaşabilen bir fraksiyon ve karbon açısından zengin katı artıklardır (Chen vd., 1997). Esas olarak termokimyasal dönüşüm teknolojileri, ısıl değeri düşük, nem içeriği yüksek biyokütle kaynaklarından yüksek ısıl değerli yakıtların eldesi amacıyla uygulanmaktadır (Demirbaş, 2000c; Demirbaş, 2000b). Isıl dönüşüm süreçleri sonucu elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılması biyokütle kaynağına kıyasla daha kolaydır; ayrıca, yüksek verimle, külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanmaları da diğer önemli üstünlükleridir (Ganesh ve Banerjee, 2001).

Termokimyasal süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil ürünler, daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Gharieb vd., 1995).

1.3.5.3.1. Sıvılaştırma

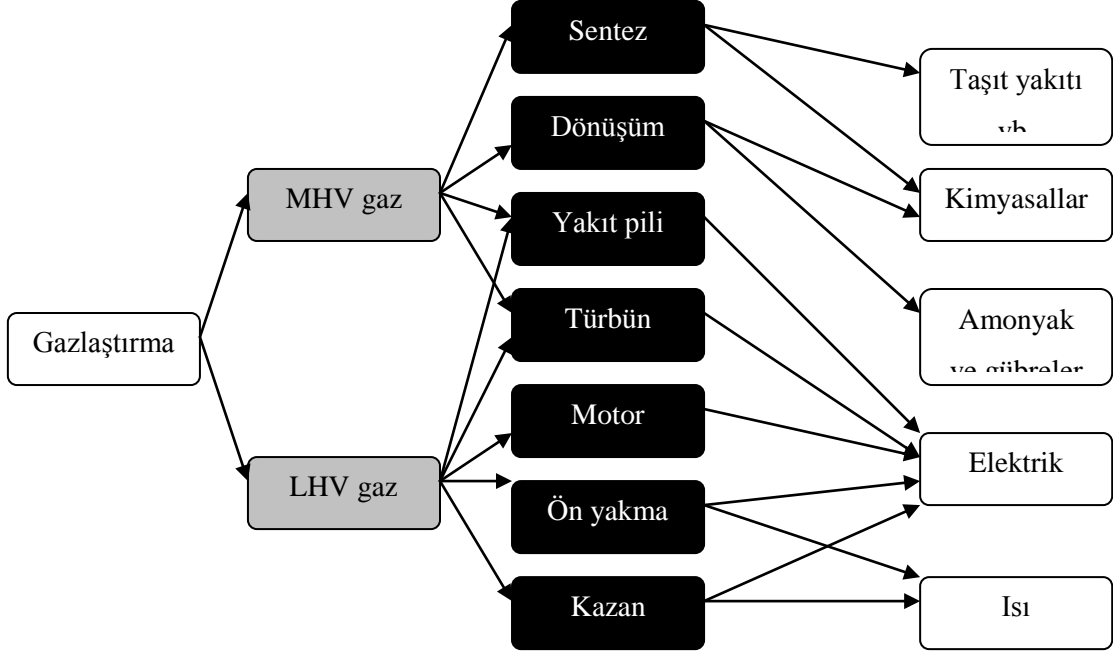
Biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesinin amacı, direkt kullanımı güç olan, çok yer kaplayan ve düşük enerji içeriklerine sahip biyokütle maddelerinin; depolanabilmesine, sıvı/gaz halinde taşınabilmesine ve doğrudan yanma fırınlarında kullanımını sağlayan veya özel yakıtların ve kimyasalların eldesi için kullanılan yağların üretilmesidir (Artok ve Schobert, 2000a). Birincil ürün sıvı olduğundan dolayı sıvılaştırma kelimesi böyle bir dönüşüm yolunu tanımlamak için kabul edilmiştir.

Piroliz ve sıvılaştırma birbirine karıştırılabilir. Her iki termokimyasal proseste de biyokütle sıvı ürünlere dönüşür. Sıvılaştırma prosesinde asıl amaç, büyük moleküllü yapıların uygun katalizör ilavesi ile bozularak küçük moleküllü yapılara dönüşümü neticesinde sıvı ürün elde etmektir (Artok ve Schobert, 2000b).

1.3.5.3.2. Gazlaştırma

Termokimyasal olarak gazlaştırma, biyokütlenin yanabilir bir gaz karışımına yüksek sıcaklıkta (1073-1173 K) kısmen okside edilerek dönüştürülmesidir. Oluşan gaz, buhar üretmek amacıyla yakılabilir ya da gaz türbinlerinde elektrik üretmek amacıyla kullanılır. Gazlaştırma, biyokütle enerji dönüşüm prosesleri arasında en son geliştirilen, gaz türbinlerini kullanarak biyokütleden elektrik üretimi için verimi artıran ve yatırım maliyetini düşüren bir teknolojidir. Biyokütle gazlaştırma prosesleri genellikle, düşük ve orta enerji içerikli gaz yakıtların ve kimyasalların üretimi, sentez gazının üretilmesi ve hidrojenin elde edilmesi amacıyla tasarlanmaktadır (Encinar vd., 1998; Ganesh ve Banerjee, 2001).

Gazlaştırma işlemi, düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentetik gaz üreten oksijen ve sentetik doğalgaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olma üzere üç grupta toplanabilen termal dönüşüm süreçlerini içerir. Hava ile yapılan kısmi oksidasyon metoduyla elde edilen ana gazlaştırma ürünleri CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂ ve katrandır ve bu yöntemle ısı değeri yaklaşık 5 MJ.m⁻³ olan değerli gaz üretilmektedir. Oksijenle yapılan kısmi oksidasyon yöntemi ile elde edilen gazlaştırma ürünleri ise CO, CO₂, H₂, CH₄ ve katrandır (N₂ üretilmemektedir). Elde edilen gaz orta derecede ısı değere sahiptir ve bu değer yaklaşık olarak 10-12 MJ.m⁻³'dür. Buhar (Pirolitik) gazlaştırmada ise elde edilen ürünler CO, CO₂, H₂, CH₄ ve katrandır. Elde edilen gazın ısı değeri orta düzeydedir ve bu değer yaklaşık 15-20 MJ.m⁻³'tür. Biyokütle gazlaştırma sistemlerinin uygulamaları Şekil 5'de verilmiştir (McKendry, 2002; Bridgwater, 2006; Klass, 1988).



Şekil 5. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar (MHV; orta ısıl değer 15 MJ/Nm³, LHV; düşük ısıl değer 5 MJ/Nm³) (Bridgwater, 2006).

1.3.5.3.3. Piroliz

Piroliz, biyokütle maddelerinin oksijensiz ortamda doğrudan ısıl bozunmaya uğrayarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülme işlemidir. Piroliz prosesleri; biyokütle hammaddelerinden çözücülerin, kimyasalların ve diğer ürünlerin ticari olarak üretimi için uygulanmaktadır (Ganesh ve Banerjee, 2001; Demirbaş, 1996).

Piroliz sonucunda oluşan ürünlerin her birinin özellikleri, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, içerde kalış süresi, gibi parametrelere bağlıdır. Düşük proses sıcaklığında ve uzun alıkonma sürelerinde odun kömürü üretimi gerçekleşirken; yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma sürelerinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşümü artar. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma zamanlarında ise maksimum sıvı üretimi gerçekleşir (Veringa, 2005; Bridgwater, 2003).

Piroliz süresi ve sıcaklık, ürün verimi ve ürün çeşitliliği üzerinde en etkili parametrelerdir. Elde edilmesi istenen ürüne göre çeşitli piroliz yöntemleri uygulanmaktadır. Örneğin; uzun sürede ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum katı ürün verimine, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum sıvı ürün verimine, yüksek sıcaklık ve uzun sürede

gerçekleşen piroliz sonucunda maksimum gaz ürün verimine ulaşılır (Groscurth vd., 2000; Jarvis, 2004; Küçük ve Demirbaş, 1997).

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, hızlı piroliz, yavaş piroliz ve flash piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır. Ayrıca vakum, ablative, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri mevcuttur.

Tablo 4. Piroliz metotları ve değişkenleri (Mohan vd., 2006).

Piroliz teknolojisi	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Sıcaklık °C	Ürün
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Geleneksel	5–30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, gaz, odun kömürü
Hızlı	0,5–5 s	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Hızlı-sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Biyoyakıt
Hızlı-gaz	<1 s	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra	<0,5	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2–30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt
Metanpiroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasallar

Biyokütle hammaddelerinin tipi ve bileşimi, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, bekleme süresi ve katalizör kullanımı gibi çeşitli parametrelerin etkileri ile ürün seçiciliğinin ve ürün verimlerinin değiştirilebilmesi, ileri biyokütle piroliz proseslerinin geliştirilmesine sebep olmuştur (Glasser, 1985; Guthrie, 2000).

1.3.5.3.3.1. Piroliz Türleri

Piroliz prosesleri işleme şartlarına göre iki kısımda incelenmektedir:

- Geleneksel (konvensiyonel) piroliz,
- Hızlı veya ani (flash) piroliz (Maschio vd., 1992).

Geleneksel piroliz ayrıca yavaş piroliz olarak da adlandırılmaktadır. Geleneksel piroliz esasen odun kömürü üretimi ve metanol ve asetik asit gibi kimyasalların üretimi için uzun yıllardır kullanılan bir piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz ve hızlı piroliz bir yere kadar gelişigüzel verilmiş adlardır, ısıtma hızı ve zamanı tam anlamıyla tanımlanamamaktadır (Zhong ve Wei, 2004; Mohan vd., 2006).

Yavaş piroliz, biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak amacı ile uzun sürede gerçekleştirilen piroliz yöntemidir. Geleneksel piroliz, biyokütlerdeki çoğu lignoselülozik polimerden oluşan organik bileşiklerin, oksijensiz ortamda, ısı etkisiyle yavaş bozundurulmasıdır (Sharma ve Bakhshi, 1993). Geleneksel yavaş piroliz binlerce

yıldır 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 dak 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 kullanılan bu ısıtma hızı, hızlı pirolizde olandan daha yavaştır. Biyokütle ya yavaş olarak 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).

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşen bir termokimyasal dönüşüm prosesidir. Biyokütle, havasız ortamda aniden ısıtılır, buhar çıkar ve yoğunlaşarak koyu kahverengi bir sıvıya dönüşür (Pindora, 1999; Murvvanashyaka vd., 2001). Oluşan sıvı ürün piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyo-yağ, biyo-petrol, biyo-yakıt, odun yağı, odun destilatı gibi birçok şekilde adlandırılır (Klass, 1998). Elde edilen sıvı ürün, motor ve türbinlerle elektrik üretimi, benzin, dizel yakıtı üretimi ve çeşitli kimyasalların eldesi için kullanılır. Bir başka deyişle geleneksel yakıtlara alternatif bir yakıttır ve dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla gittikçe önem kazanmaktadır.

Hızlı piroliz, biyokütle bir veya bir kaç saniye 673-923 K arası sıcaklıkta kalacak şekilde uygulanmaktadır. Geleneksel pirolizde olduğu gibi, bazı özel kimyasalların seçicilikleri hızlı pirolizde de düşüktür. Biyokütlenin hızlı ısıtılması, biyokütlerde bulunan polimerik bileşenlerin kırılmasına neden olmakta ve bunun sonucunda da oksijenlenmiş monomer ve polimerlerden oluşan, ağırlıkça %60-70 oranında birincil gaz ürünler oluşmaktadır. Hızlı piroliz neticesinde elde edilen ürünün hızlı ve etkili bir şekilde soğutulması ve reaktörde kısa kalma süreleri spesifik ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır (Ganesh ve Banerjee, 2001).

Hızlı piroliz de geleneksel 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 sıcaklığıdır ve bu sıcaklık genellikle 425 – 500 °C'dir. Üçüncü olarak ise kısa buhar alıkonma zamanı yaklaşık olarak iki saniyeden daha düşüktür 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 bunlar yapılmazsa, uzun süre ısıyla muamele olan sıvı buharları içerisindeki yüksek 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; Yanik vd., 2007; Yaman, 2004; Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006).

Kurutulmuş biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi ile birlikte % 75'e kadar sıvı ürün elde edilmektedir. Sıvı ürünün yanında prosese ısı sağlamak için kullanılan katı ve gaz ürünlerde 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 hammaddenin parçacık boyutunun 2 mm'den daha düşük olması gerekmektedir (Bridgwater, 2006; Bridgwater, 2003).

Biyokütle pirolizinde başlıca etkenler, biyokütlenin özellikleri ve proses değişkenleridir (Rao ve Sharma, 1998; Theander, 1985).

Biyokütlenin Özellikleri:

- Organik yapı
- İnorganik yapı
- Nem içeriği
- Gözeneklilik
- Kül miktarı
- Uçucu bileşenler
- Tane boyutu
- Isıl değeri
- Sabit karbon/uçucu madde oranı
- Selüloz/lignin oranı
- Alkali metal içeriği

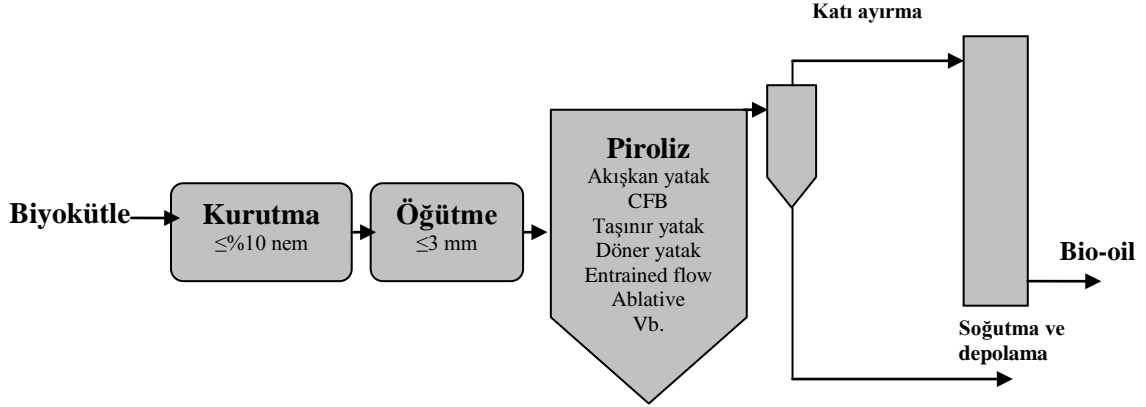
Proses değişkenleri:

- Sıcaklık
- Isıtma hızı

- Gaz ortamının özellikleri
 - İnert gaz
 - Reaktif gaz
 - Basınç
- Reaktörde kalma süresi
- Reaktör geometrisi
- Katalizör

Proses değişkenleri içerisinde reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, ürün verimini ve ürün dağılımını en çok etkileyen değişkenlerdir. Reaktörde kısa kalma süresi sonunda maksimum sıvı ürün verimi elde edilmesine karşılık, reaktörde uzun kalma süresi ve düşük sıcaklıklarda maksimum katı ürün (char) verimi elde edilmektedir (Rao ve Sharma, 1998)

Piroliz için her hangi bir biyokütle çeşidi kullanılabilir, fakat genellikle bu amaç için odun tercih edilmektedir. Tipik bir hızlı piroliz prosesi Şekil 6'da gösterilmektedir. (Bridgwater, 2006; Bridgwater, 2003).

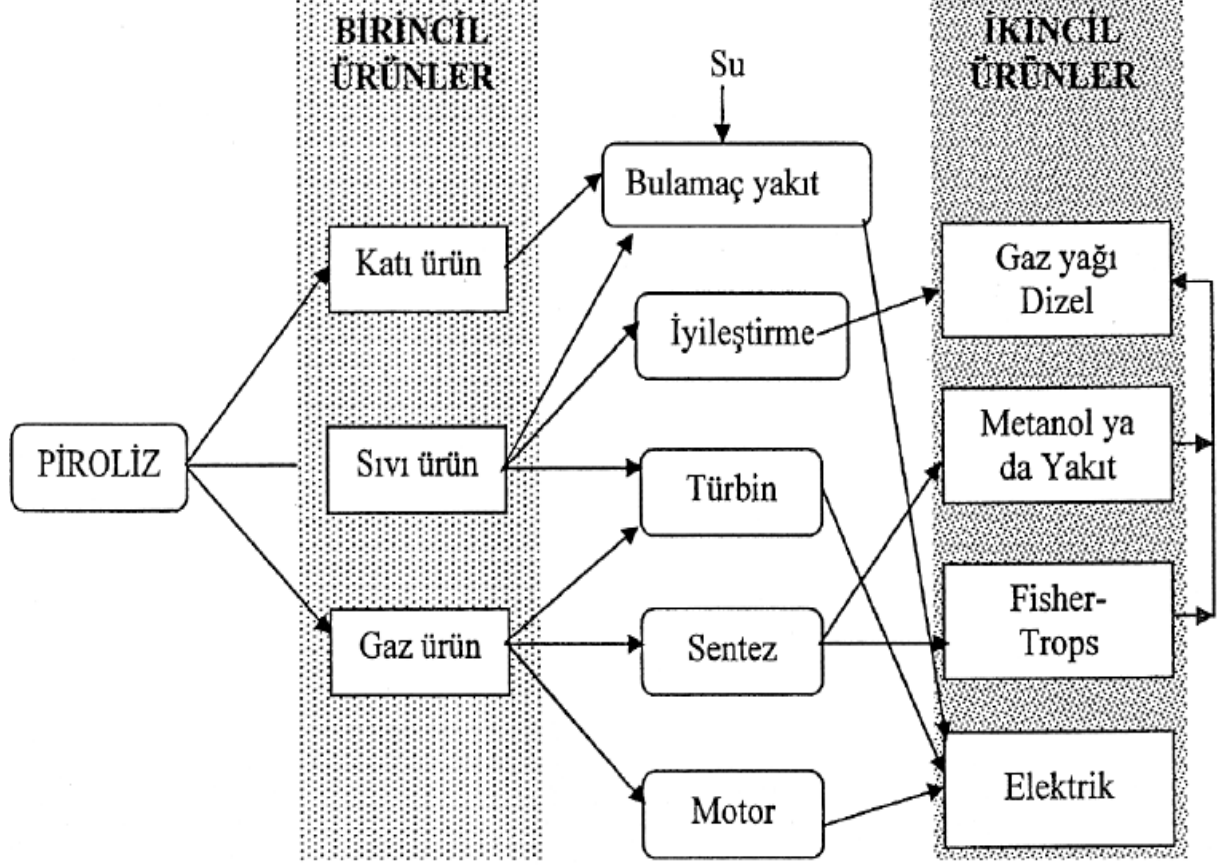


Şekil 6. Tipik bir hızlı piroliz düzeneği (Bridgwater, 2006).

1.3.5.3.3.2. Piroliz Ürünleri

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünlerin doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi kimyasal işlemler uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek

kullanılabilir. Piroliz süreci ile elde edilen birincil ürünler ve bu ürünlerden çeşitli süreçler ile elde edilen ikincil ürünler Şekil 7' de verilmiştir.



Şekil 7. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater ve Cottom, 1992).

1.3.5.3.3. Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil ve İkincil Ürünler

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir. Piroliz, aktif karbon olarak da adlandırılan katı ürün üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40 oranında ürün verimi sayılabılır. Katı ürün, yavaş piroliz yolu ile günler ya da saatler süren reaksiyonla elde edilmektedir.

Piroliz işlemi sonucu elde edilen katı ürünün briket üretimi dışında son karbonizasyon sıcaklığına bağlı olan özellikleri ile bir kimyasal girdi olarak da düşünülebilir. Bu nedenle, sadece düşük kükürt ve fosfor içeriğinden değil aynı zamanda reaksiyona girme özelliği nedeniyle yakıt olarak kullanımı dışında kimyasal ilaç ve gıda

endüstrisinde kullanılabilir. Bazı uygulama alanları; bakır, nikel, bronz, aliminyum veya karbondisülfür, kalsiyum karpid, silikon karpid, sodyum siyonit, karbon monoksit, aktif karbon, adsorban hayvan yemi üretimi sayılabilir. Aynı zamanda katı ürün, adsorban ve metal katalizörü için destek maddesi olarak kullanılan aktif karbon üretimi için iyi bir ham maddedir (Encinar vd., 1996).

Gaz ürün: Pirolizden elde edilen gaz ürün karmaşık ısıl parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H_2 , CO gibi) içerir. Bileşim olarak H_2 , CO_2 , CO, CH_4 , H_2O ve organik bileşimlerinin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir (Bridgwater, 2003). Termokimyasal süreçler sonucunda elde edilen gaz ürünler, proses ve beslemeye bağlı olarak düşük ısıl değerli (4-8 Mj/m³) veya orta ısıl değerli (15-22 MJ/m³) yakıt gazları olup yüksek düzeyde organik maddelerin ve sıvı ürünlerin buharlarını içerir.

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler çok çeşitli olup, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün bu karmaşık yapısı lignin indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşimlerinden ve fenolik bileşiklerin denetlenemeyen indirgenmesinden kaynaklanır.

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. İkincil ürünlere iyileştirme işlemleri uygulanıp daha değerli yakıtlar elde edilebilmektedir.

1.3.5.3.3.4. Piroliz Reaktör Şekilleri

Bir piroliz sisteminin kısımları reaktörün yanında biyokütlenin alınması, toplanması, kurutulması, öğütülmesi, ürün toplanması, depolanması ve oluşan ürünlerin kalitesinin artırılması gibi kısımları da içermektedir (Bridgwater, 2006; Klass, 1998).

Bubling akışkan yataklı reaktör, imalatı ve işletimi oldukça kolaydır, sıcaklık kolay bir şekilde kontrol altına alınabilir ve çok iyi bir ısı transferi sağlamaktadır. Kuru esaslı olarak düşünülen odun için kurulan akışkan yataklı pirolizörler oldukça iyi (yaklaşık olarak % 75) sıvı ürün verimi vermektedir. Bu tür reaktörlerde kullanılan biyokütleden elde edilen sıvı ürünleri daha iyi verimde elde edebilmek için parçacık büyüklüğünün yaklaşık olarak 2-3 mm civarında olması gerekmektedir. Katı ve buharların alıkonma zamanı sürükleyici gaz akış hızı ile kontrol edilmektedir.

Dolaşım akışkan yataklı reaktör, akışkan yataklı reaktörle çok sayıda benzer yönlere sahiptir. En önemli farkı dolaşımli akışkan yataklı reaktörde katı ürün alıkonma zamanı sıvı ve gaz ürünlerin alıkonma zamanlarına yakındır. Yüksek gaz akışı nedeniyle katı ürün sürekli karışmakta ve bunun sonucu olarak ta sıvı ürüne karışan katı ürün miktarı fazla olmaktadır. Bu tür pirolizörlerin diğerlerinden farkı bu özelliğinden dolayı daha büyük parçacık boyutunda da kullanılabilmesidir. Sahip olduğu bu özellikten dolayı ise petrokimya ve petrol endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Fakat büyük parçacıkların kullanımı ısı transferini azalttığı için bu tür reaktörler bu açıdan bir dezavantaja sahiptir. Isı, ikinci bir odun kömürü yakıcısında kumun ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Piroliz sıcaklığının daha düşük olması ve odun kömürünün yakılması için ikinci bir reaktöre gereksinim duyulması bu pirolizörün diğer bir özelliğidir.

Ablative piroliz, diğer hızlı piroliz türleriyle karşılaştırıldığı zaman oldukça farklıdır. Diğer piroliz türlerinde ısı transferi daha önemli olduğu için parçacık büyüklüğü oldukça küçük seçilmekteydi. Hâlbuki ablative pirolizde reaksiyonun durumu kızartma tavası içerisindeki yağa benzediğinden erime hızı yağın bastırılmasıyla ve tava üzerinde yağın ileri geri hareket ettirilmesiyle önemli ölçüde artırılabilir. Ablative pirolizde, ısı sıcak reaktörden basınç altında tutulan oduna aktarılmaktadır, yani piroliz basınç altında gerçekleşmektedir. Odun mekanik olarak hareket ettirildiği için piroliz sırasında oluşan sıvı ürünler odun altında bir yağlayıcı olarak davranarak odunun hareketini kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda sıcak tavayla temas eden piroliz sıvısı hızlı bir şekilde buharlaşır ve buharlaşan bu buharlar diğer hızlı piroliz yöntemlerinde olduğu gibi yoğunlaştırulup toplanmaktadır. Reaksiyon hızı basınç, odunun besleme hızı, ısı değiştirici yüzeyi ve reaktör yüzey sıcaklığıyla önemli ölçüde değişmektedir.

Reaksiyon hızı biyokütle içerisinde meydana gelen ısı transferine bağlı olmadığından pirolizde büyük parçacıklar kullanılmaktadır ve bu boyut için bir üst sınır belirlenmemiştir. İnert bir gaza gerek olmadığı için proses daha küçüktür ve maliyeti de daha düşüktür. Buna rağmen prosesin yüzey alanı kontrollüdür ve bu nedenle boyutlandırılması oldukça önemlidir ve dolayısıyla maliyetlerde buna bağlıdır. Ayrıca bu sistemde reaktör mekanik olarak hareket ettirilmektedir.

Entrained piroliz, oldukça basit bir tekniktir, fakat gaz ve katı parçacıklar arasındaki zayıf ısı transferi nedeniyle tekniğin basitliği kullanılabilirliğini sınırlamaktadır. Bu nedenle yeterli ısı transferini sağlamak için yüksek gaz akış hızı gerekmektedir. Bunu başarabilmek için reaktör boyutunun daha büyük olması gerekir. Diğer taraftan reaktör boyutunun büyük

olması ise buhar basıncının daha düşük olması nedeniyle sıvı toplanmasını güçleştirmektedir. Sıvı ürün verimi genellikle akışkan yataklı ve dolaşımli akışkan yataklı sistemlerden elde edilenden daha azdır (Bridgwater, 2006).

1.3.5.3.3.5. Pirolizde Ürün Verimine Etki Eden Başlıca Parametreler

Ürün verimine etki eden parametreler; sıcaklık, ısıtma hızı, reaktörde kalma süresi, sürükleyici gaz akış hızı, parça büyüklüğü ve katalizör etkisi olarak sıralanabilir.

1.3.5.3.3.5.1. Piroliz Sıcaklığının Etkisi

Pirolizi etkileyen en önemli etkenlerden biri sıcaklıktır. Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimlerinde de farklılıklar meydana gelmektedir (Li vd.,1999). Eğer piroliz işlemi sonucunda sıvı ürün hedefleniyorsa bu durumda sıcaklık 400–650 °C aralığında olmalıdır. Eğer bu sıcaklığın aşağısında piroliz sıcaklığı ayarlanmıssa katı ürün ana ürün olarak elde edilir. Eğer bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklar çıkılırsa bu kez piroliz prosesinin ana ürünü gaz ürünler olmaktadır. Piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi için literatür de çok sayıda çalışma yapılmıştır. (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Czernik ve Bridgwater, 2004; Pütün vd., 2001; Açıkgoz vd., 2004; Kockar vd., 2000; Gerçel ve Pütün, 2002; Pütün vd., 2005; Özbay vd., 2006; Uzun vd., 2006; Ioannidou vd., 2009; Demirbaş, 2004; Tsai vd., 2007; Becidan vd., 2007; Haykırı vd., 2006; Beis vd., 2002; Zhang vd., 2008).

1.3.5.3.3.5.2. Isıtma Hızının Etkisi

Isıtma hızı piroliz işlemine maruz kalacak olan biyokütlenin sıcaklığının artırılma hızıdır. Isıtma hızı; biyokütle pirolizinde, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli bir değişkendir. Yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta alıkonma sürelerinde; yüksek sıcaklıklarda maksimum gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün verimi elde edilir. Düşük ısıtma hızlarında ve uzun alıkonma sürelerinde; düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimleri birbirine yakın, gaz ürün verimi ise düşüktür; yüksek sıcaklıklarında ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Bridgwater, 2002).

1.3.5.3.3.5.3. Reaktörde Kalma Süresi

Piroliz ürünlerinin kompozisyonlarına etki eden bir diğer parametrede reaktörde kalma süresidir. Reaktörde kalma süresinin uzun olması gaz ürün verimini artırmaktadır (Pütün vd., 1996).

1.3.5.3.3.5.4. Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

Sürükleyici gaz akış hızı piroliz için önemli bir etkidir. Sürükleyici gaz akış hızının yüksek olması piroliz buharlarının ortamdan daha hızlı bir şekilde ikincil reaksiyonların gerçekleşmesine izin vermeden ortamdan uzaklaşmasını sağlar ve bunun sayesinde sıvı ürün verimi yüksek olur. Fakat sürükleyici gaz akış hızının iyi ayarlanması gerekmektedir. Eğer sürükleyici gaz akış hızı çok yüksek olursa oluşan buharları hızlı bir şekilde soğutma sistemine gönderilir ve soğutma sisteminde bu buharların tutularak yoğunlaşması zorlaşacaktır. Piroliz işleminde genellikle sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmaktadır. Piroliz sıcaklığı üzerine sürükleyici gaz akış hızının belirlenmesi için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Pütün vd., 2001; Pütün vd., 2006; Koçkar vd., 2000; Pütün vd., 2001; Gerçel ve Pütün, 2002; Pütün vd., 2005; Gerçel, 2002; Açıkgöz vd., 2004; Tsai, 2007; Şensöz ve Angın, 2008).

1.3.5.3.3.5.5. Parça Büyüklüğünün Etkisi

Parçacık büyüklüğünün artması ile uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifadeyle, kütle iletimi sınırlandırılması söz konusu olmaktadır. Bu durumda uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır (Bridgwater vd., 1999). Parçacık büyüklüğünün düşük olması piroliz işlemi sırasında örnekle reaktör arasındaki ısı transferini artırdığı için piroliz de parçacık boyutu genellikle 2 mm'den daha düşük olarak seçilmektedir. Diğer taraftan 2 mm'den daha yüksek parçacık boyutu ısı transferini azalttığı için piroliz işleminde pek tercih edilmemektedir. Parçacık boyutunun piroliz ürün verimi üzerine etkisini araştırmak için literatürde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Onay ve Koçkar, 2003; Zhang vd., 2008; Beis vd., 2002; Açıkgöz, 2004; Uzun vd., 2006; Pütün vd., 2005; Pütün vd., 2004).

1.3.5.3.3.5.6. Katalizör Etkisi

Katalizör; reaksiyonun hızını etkileyip, reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Kimyasal olarak reaksiyon mekanizmasını değiştirir. Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır.

Katalitik prosesler biyokütlenin değerli ürünlere dönüştürülmesinde teknik ve ekonomik olarak kolaylıkla uygulanabilme özelliğine sahiptirler (Mudge vd., 1985).

Biyokütle ve kömürün pirolizinde kullanılan katalizörler çok çeşitlidir. Bunlar genel olarak; alkali metal tuzları (NaCO_3 , K_2CO_3 , NaCl , KCl vb.), toprak alkali metal tuzları ve oksitleri (CaCl_2 , CaO , MgO , MgCl_2 vb.) metaller (Fe , Co , Zn , Zr , Cr , W , Si , Al , Ti , Pt , Pd , vb.) ve bunların tuzları ve oksitleri (ZrO_2 , Fe_2O_3 , ZnCl_2 , TiO_2 vb.) şeklinde sınıflandırılmaktadır (Mudge vd., 1985; Mansilla vd., 1998; Lapidus vd., 1994; Radlein vd., 1991; Demirbaş, 1984).

Katalitik reaksiyonlar, katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Heterojen bir katalitik reaksiyon aşağıdaki basamaklardan oluşur.

- 1- Katı-gaz tabaka sınırında reaktant difüzyonu (dış difüzyon)
- 2- Reaktantların katalizör yüzeyinden gözeneklere difüzyonu (iç difüzyon)
- 3- Reaktantların aktif bölgelerde adsorpsiyonu
- 4- Aktif bölgelerde kimyasal reaksiyon
- 5- Ürünlerin desorpsiyonu
- 6- Ürünün difüzyonu

Katalizör seçimindeki en önemli değişkenler ise şunlardır.

- Katalizörler tarların ya da charların uzaklaştırılmasında etkili olmalı
- Eğer arzu edilen ürün sentez gazı ise metan oluşturma yeteneği yüksek olmalı
- Karbon kirlenmesi ve sinterleşme sonrası deaktivasyona karşı dirençli olmalı
- Seçicilik ve gözenek boyutu uygun olmalı
- Kolayca rejenere edilebilmeli
- Ucuz olmalı

1.3.5.3.3.6. Piroliz Sıvısı (Biyoyakıt)

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun destilatı, pirolignoza asidi, sıvı odun, katran ve pirolitik katran gibi değişik isimlerle

adlandırılmaktadır. Biyoyakıt piroliz sırasınca termodinamik dengeye sahip bir ürün değildir fakat piroliz buharlarının kısa alıkonma zamanı nedeni ile hızlı bir şekilde dallanmasıyla ve soğutulması ile kararlı bir yapıya sahip olabilmektedir. Bu depolanma sıcaklığında termodinamik dengede olmayan bir yoğuşma ürünüdür. Biyoyakıtın depolanması süresince termokimyasal dengeye ulaşmak için yapısı değişebilmektedir (Mohan vd., 2006; Bridgwater, 2006; Qi vd., 2007).

Ham piroliz sıvısı veya biyoyakıt koyu kahve renkte ve elementel bileşimi hemen hemen biyokütlenin bileşimine yakındır. Hem orijinal nemden gelen hem de ürünlerden açığa çıkan suyu ihtiva eden oksijenlenmiş hidrokarbonları içeren oldukça karmaşık bir karışımdır. Ayrıca biyoyakıtın içerisinde katı odun kömürü de bulunabilmektedir (Bridgwater, 2006).

Sıcaklıktaki hızlı artışla selüloz, hemiselüloz ve lignin ayrılırlar ve hızlı bir şekilde doğal olarak depolimerize olarak piroliz sıvısını oluştururlar. Hızlı soğutma ile lignin, hemiselüloz ve selülozun piroliz ürünleri oluşmaktadır. Biyoyakıt hızlı soğutulması ile çok sayıda reaksiyonun gerçekleşmesi ve ara ürünlerin oluşması engellenmiş olur. Eğer yüksek sıcaklıklarda alıkonma zamanı artırılsa, biyoyakıt çok sayıda reaktif türleri ihtiva eder. Biyoyakıt yapısında guaiacol, catecol, syringol, vanilin, furankarboksialdehit, isoeugenol, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitleri içeren kimyasal olarak karmaşık bir karışımdır. Ayrıca hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik asitleri ve fenolikleri içermektedir. Bio-oil içerisindeki oligomerik türlerin çoğunluğu ligninden türetilirken az miktarı ise selülozdan üretilmektedir. Hızlı pirolizde biyokütle içerisindeki serbest su hızlı bir şekilde buharlaşır ve daha sonra biyokütle parçacıkları ile etkileşerek ısı transferine yardımcı olmaktadır. Tablo 5, odunun pirolizi sonucunda elde edilen biyoyakıtın tipiksel özelliklerini ve karakteristiklerini vermektedir. Biyoyakıt çok sayıda özellik ve karakteristiklere sahiptir. Biyokütleyle herhangi bir uygulama yapmadan önce bu özelliklerin sağlanması gerekmektedir.

Hızlı piroliz sıvısının yaklaşık olarak % 25'i sudan oluşmaktadır ve bu su kolayca piroliz sıvısından ayrılamamaktadır. Bu sıvının ısı değeri oldukça yüksektir yaklaşık olarak 16–17 MJ/kg'dır. Piroliz sıvısı içerisinde çok sayıda oksijenlenmiş türler ihtiva ettiği için kullanımı sırasında bazı zorluklar teşkil etmektedir. Biyokütleden elde edilen piroliz sıvısı herhangi bir hidrokarbon yakıtla karışmamaktadır. Tablo 5'de odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristiklerini vermektedir. (Bridgwater, 2006).

Tablo 5. Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri (Bridgwater, 2006).

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sıvı yakıt ▪ Kazan, makine ve türbinler gibi çoğu uygulama için geleneksel yakıtlarla kolayca yer değiştirebilir ▪ Ağırlıkça %25 su ihtiva eden piroliz sıvısının ısı değeri yaklaşık olarak 17 MJ/kg dır ve bu değer fuel oil/dizelin yaklaşık olarak %40'ına eşittir. ▪ Hidrokarbon yakıtlarıyla karışmamaktadır. ▪ Fosil yakıtlar kadar kararlı bir yapıya sahip değildir. ▪ Her bir uygulama için ayrı ayrı kalitesinin artırılması gerekmektedir.

Tablo 6. Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri (Bridgwater, 2006).

Özellikleri	Karakteristiklikleri
Görünüş	Hızlı piroliz türüne ve başlangıç biyokütle türüne bağlı olarak siyah veya koyu kırmızı kahverengiden koyu yeşile kadar değişebilen renklerde
Nem içeriği	Üretim ve depolanmasına bağlı olarak ağırlıkça %15'den ağırlıkça %50 'lere kadar uzanan bir üst limite kadar nem içeriğine sahip olabilir.
Yoğunluk	Bio-oilin yoğunluğu yaklaşık olarak 1,2 kg/l'dir. Hâlbuki fuel oilin yoğunluğu yaklaşık olarak 0.85 kg/l dir.
Viskozitesi	Biyokütle besleme türüne bağlı olarak 40 °C'deki viskozite ölçümleri sonucunda bio-oilin viskozitesinin 25 eSt'den 1000 eSt'ye değiştiği gözlenmiştir.
Destilasyonu	100 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda buhar fazının yoğunlaştırulmasından sonra tekrar tamamen yoğunlaştırulamaz, sıvı ürünün ağırlıkça yaklaşık %50'si katı ürüne dönüşür.
Piroliz sıvısı	Alışılmamış bir şekilde zamanla değişen özellikler göstermektedir, örneğin zamanla viskozitesi artar, uçuculuğu azalır gibi.

Piroliz sıvısını % 99,7'si karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan bileşiklerin kompleks karışımlarından oluşur, bu bileşikler; asitler, alkoller, aldehitler, esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, guaikoller, syringoller, furanlar, lignin türevi fenoller ve çoklu fonksiyonel gruplara sahip ekstrakte edilebilen terpenleri içermektedir (Mohan vd., 2006).

Wang ve arkadaşları (2004) *F. Manstrütuca*'nın pirolizi sonucunda elde edilen piroliz sıvısının yapısını GS-MS gaz-kütle kromatografisi tekniğini kullanarak analiz ettiler. Furfural, dimetil fenol, 2-metoksi 4-metil fenol, eugenol, cedrol ve furanon gibi piroliz sıvısının temel bileşenlerini ihtiva ettiğini ve hemen hemen tüm bio-oillerde bu bileşenler mevcut bulunmaktadır. Yapıları aydınlanan bileşiklerin çoğu aldehit ve keton grupları ile yüksek oksijen içirikli grupların çoğunu ihtiva eden fenollerden oluşmaktadır.

Luo ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan *P. indicus*'ın pirolizinden elde edilen bio-oilin yapılan GS-MS analizleri sonucunda esas olarak levoglukosan, furfural, fenol,

(metil, metoksi ve propenil gruplarını ihtiva eden) aldehitler, (metil ve hidroksil gruplarını ihtiva eden benzaldehitleri içeren) ve vanilin ihtiva ettiği belirlenmiştir.

Adam ve arkadaşları (2005) ladin odununa uyguladıkları piroliz işlemi sonucunda *P. indikus*'un pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içeriğine benzer bir içerik belirlemişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2001) Piroliz sonucunda elde ettikleri sıvı ürünü alüminyum bir kolonda sıvı ekstraksiyonunu ve sıvı kromatografisini kullanarak alifatik, aromatik, polar ve uçucu olmayan fraksiyonlar olmak üzere 4 fraksiyona ayırmışlardır. Yapı aydınlatılması sonucunda su fazında yüksek oranda asetik asit ve hidroksi aseton, yağ fazında ise daha çok polar bileşenler ve daha az alifatik ve aromatik hidrokarbonları ihtiva ettiği görülmüştür.

Sonuç olarak piroliz sıvısı oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Esterler, eterler, aldehitler, ketonlar, fenoller, karboksilli asitler ve alkoller gibi oksijen ihtiva eden tüm organik maddeleri ihtiva eden oldukça yüksek oksijen içeriğine sahip karmaşık bir karışımdır (Bridgwater, 2006).

1.4. Literatür Özetleri

Demirbaş (1996), yaptığı çalışmada kayın ağacı, çay atığı, saman, fındık kabuğu, zeytin kabuğu, buğday kabuğu ve tütün sapı gibi çeşitli biyokütle atıklarının pirolizini incelemiştir. Çalışmanın amacı, farklı biyokütle örneklerine normal ve hızlı pirolizin etkisini incelemektir. 0.6 mm parçacık boyutundaki biyokütle örnekleri, 0.25 L'likotoklavda sıcaklık ve basınç kontrol edilerek piroliz edilmiştir.

Encinar vd., (1996), çalışmalarında zeytin ve üzüm posasının pirolizini incelemiştir. Biyokütle örneklerinin pirolizlerini paslanmaz çelikten yapılmış düşey bir fırın içerisinde gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın amacı, ürün dağılımına partikül boyutunun (0.4–2.0 mm), N₂ gaz akış hızının(100-300 ml/dk) ve sıcaklığın (300–900 °C) etkisini incelemesidir. Yapılan çalışmalar sonucunda N₂ akış hızı değişiminin ürün dağılımını etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Bunun sonucu olarakta bütün çalışmalarını 200 ml/dk N₂ akış hızında gerçekleştirmişlerdir. Farklı parçacık boyutunda yapılan deneysel çalışmalarda, parçacık boyutunun değişiminin ürün dağılımını çok fazla etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Piroliz sıcaklığının 300 °C'den 900 °C'ye artmasıyla gaz ürünlere dönüşüm, sabit karbon içeriği ve çok az miktarda da kül yüzdesinde artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Üzüm posasının pirolizinden elde edilen sıvı ürün

dağılımında metanol, aseton, furfural alkol ve fenol gözlemlenmiştir. Zeytin posasında ise bu bileşenlerin yanı sıra önemli miktarda furfural ve naftalin bileşenlerine rastlanmıştır. Sıvı ürün verimi parçacık boyutundan bağımsız olarak sıcaklığın artmasıyla artmıştır ve maksimum sıvı ürün verimi 600 °C’de elde edilmiştir. Gaz ürün dağılımını ise farklı reaksiyon sürelerinde incelemiştir. Gaz ürün içerisinde CO, CO₂, H₂, CH₄ belirlemiştir ve bu bileşenler 5. dakikada maksimum değerlere ulaşmıştır. Özellikle CO₂ derişiminin önemli oranda arttığı gözlenmiştir.

Williams vd., (2000), çalışmalarında pirinç kabuğunun katalitik pirolizini ve katalitik olmayan pirolizini akışkan yataklı reaktörde incelemiştir. Yapılan deneysel çalışmalar iki piroliz deneyleri içinde aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve piroliz ürünleri karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda katalizör olarak ZSM-5 zeoliti kullanılmıştır. Pirinç kabuğunun katalizör olmadan yapılan pirolizinde düşük viskoziteli kahve renkli homojen sıvı ürün elde edilmiştir. Sıcaklığın 400 °C’den 600 °C’ye artmasıyla sıvı ürün veriminde azalma gözlenirken gaz ürün veriminde artma gözlenmiştir. Bunun sebebi ise ikincil ve üçüncül parçalanmaların sıcaklık arttıkça artmasıdır. ZSM-5 zeolitinin kullanılarak yapılan pirolizde ise elde edilen sıvı üründe yağ fazı ve sulu faz olmak üzere iki faz olduğu gözlenmiştir. Yağ fazı açık kahve renkli ve kolaylıkla ayırt edilebilen aromatik yapılar içermektedir.

Onay vd. (2001), çalışmalarında kolza çekirdeğinin pirolizini incelemiştir. Çalışmanın amacı, parçacık boyutunun, N₂ akış hızının, ısıtma hızının ve sıcaklığın ürün dağılımına etkisini incelemektir. Deneyler 8 mm iç çapında ve 90 cm uzunluğunda sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Havada kurutulan kolza çekirdekleri öğütülerek farklı parçacık boyutları elde edilmiştir. Parçacık boyunun artmasıyla ürün dağılımında önemli bir değişim olmamıştır. Ancak 0.425 mm’ten küçük ve 0.6-0.85 mm parçacık boyutunda yapılan denemelerde ürün dağılımında az miktarda azalma olduğunu belirlemiştir. Isıtma hızının etkisi incelendiğinde ise; sıvı ürün veriminin önce azaldığı sonra sabitlendiği; gaz ürün veriminin önce artıp sonra sabitlendiği ve çar veriminin sabit kaldığı gözlenmiştir. Sıvı ürün verimini %68’de maksimum yapan ısıtma hızı 300 °C/dk (550 °C, 0.6-1.8 mm, 100 cm³/dk N₂ akış hızı)’dır. Azot gazının kullanılması sıvı ürün verimini arttırmaktadır. 25, 50, 100, 200, 400 cm³/dk’lık akış hızlarında yapılan deneyler sonucunda 50 cm³/dk azot akış hızından sonra ürün dağılımında önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir.

Yorgun vd. (2001), çalışmalarında ayçiçeği küspesinin sabit yataklı reaktörde pirolizini incelemiştir. Isıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve basıncın piroliz ürünlerine ve ürün bileşimine etkisi araştırılmıştır. Bu parametreler incelendiğinde maksimum sıvı ürün verimi 550 °C sıcaklık, 7 °C/dk ısıtma hızında N₂ atmosferinde %23 olarak elde edilmiştir. 7 °C/dk ısıtma hızında sıcaklığın 400 °C'den 700 °C'ye artmasıyla ürün dönüşüm oranının %70.1'den %73.9'a arttığı gözlenmiştir. 400 °C'de %19.8 olan sıvı ürün verimi ise sıcaklığın 500-550 °C'ye artmasıyla %21.5'e artarken, sıcaklığın 700 °C'ye artmasıyla ise %21.0'a azalmıştır. Sıvı ürünün kimyasal karakteristiği incelendiğinde ise ayçiçek küspesinin değerli bir yakıt ve kimyasal ürün kaynağı olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

Fagbemi ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada üç farklı biyokütle türünün (odun, hindistan cevizi kabuğu ve saman) pirolizinden elde edilen ürünlerin miktarları ve 400 °C ve 900 °C sıcaklık aralığında sıvı ürünlerin ısıl parçalanmaları için kinetik bir eşitlik önerilmiştir. Oluşturulan bu kinetik model sonucunda sıvı ürünlerin ısıl parçalanmaları için alikonma zamanının 0 ila 4 sn aralığında olması gerektiği önerilmiştir.

Demirbaş (2001), tarafından yapılan çalışmada ise çeşitli biyokütle örneklerinden piroliz yoluyla elde edilen hidrojen zengin gaz ürünlerin verimi incelenmiştir. Bu çalışmada hidrojen zengin gaz ürünler elde etmek için üç farklı biyokütle örneği, direkt ve katalitik pirolize tabi tutulmuştur. Bu örnekler, hem katalizör emdirilerek hem de muamele edilmeden 770, 925, 975 ve 1025 K sıcaklıklarda paslanmaz çelik silindirik reaktörde piroliz edilmiştir.

Çağlar vd., (2002), yaptıkları çalışmada, zeytin ağacı kabuklarını hidrojen zengin gaz karışımı elde etmek için direkt ve katalitik pirolize tabi tutmuşlardır. Örnekler 775, 850, 925, 975, 1025 K sıcaklıklarında katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla her iki pirolizden elde edilen gaz ürün verimi ve toplam hacim artmıştır. Zeytin ağacı kabuklarından elde edilen en büyük hidrojen zengin gaz verimi yaklaşık %17 ZnCl₂ katalizör kullanılarak 1025 K sıcaklıkta %70.6'dır. Zeytin ağacı kabukları için K₂CO₃'ün katalitik etkisi Na₂CO₃'ün katalitik etkisinden daha büyüktür.

Chen vd., (2002), çalışmalarında hidrojen zengin gaz yakıt üretimi için biyokütlenin katalitik pirolizini incelemiştir. Geniş işletme sıcaklığı aralığında, pirinç samanı vetalasına çeşitli katalizörlerin etkisini araştırmışlar ve bazı katalizörlerin pirolitik gazın hidrojen derişimini arttırdığını belirlemiştir. Çalışmada çeşitli metal oksit katalizörler (FeO, Al₂O₃, MnO, Cr₂O₃, CuO), karbonatlar ve klorid gibi inorganik tuzlar

kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, 750 °C'de pirinç samanı için pirolitik gaz verimi; katalizör yokken %29, Cr₂O₃ katalizörlüğünde %34.5, MnO katalizörlüğünde %40, FeO katalizörlüğünde %39.2, Al₂O₃ katalizörlüğünde %37.8, CaO katalizörlüğünde %41, CuO katalizörlüğünde %35; talaş için ise pirolitik gaz verimi; katalizör yokken %42,2, Cr₂O₃ katalizörlüğünde %55, MnO katalizörlüğünde %47.2, FeO katalizörlüğünde %45.3, Al₂O₃ katalizörlüğünde %43, CaO katalizörlüğünde %51.2 olarak hesaplanmıştır. CuO hariç tüm metal oksitler gaz verimi üzerinde pozitif etkiye sahiptir. Genelde Cr₂O₃'ün diğer oksitlerden daha kuvvetli katalitik rol oynadığı görülmektedir. CuO'nun negatif etkisi ise deneysel ölçüm farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Katalizörler pirinç samanı ve talaş üzerinde farklı katalitik etkiler gösterirler. Örneğin, Cr₂O₃ kullanıldığı durumda, 850 °C sıcaklıkta katalizör kullanılmadığı durum ile karşılaştırıldığında gaz verimi pirinç samanı için %13.8 ve talaş için %20.4 artar. Bu durum pirinç samanı ve talaş içerisindeki farklı mineral içeriklerinden (K, Na) kaynaklanabilir.

Zansi *vd.*, (2002), çalışmalarında zeytin atığı, odun ve saman gibi zirai atıkların yüksek sıcaklıklarda serbest düşmeli reaktörde hızlı pirolizini incelemişlerdir. Çalışmanın amacı zirai atıkların pirolizinde parçacık boyutunun ve sıcaklığın ürün dağılımına, gaz bileşimlerine ve çar'ın reaktifliğine etkisi incelemektir. Bu amaçla çalışmalarında iki farklı parçacık boyutu kullanmışlardır: 0.5-0.8 mm; 0.8-1.0 mm. Sıcaklık aralığı ise 800-1000 °C olarak seçilmiştir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça kreaking tepkimeleri arttığından ikincil, üçüncül parçalanmalar artmakta bunun sonucu olarakta sıvı ürün daha çok parçalanmaktadır. Bu da gaz ürün verimini yükseltmekte ve tar verimini azaltmaktadır. Piroliz sıcaklığı 800 °C'den 1000 °C'ye arttığında çar veriminde önemli bir azalma gözlenmiştir. Küçük parçacık boyutunun kullanılması çar veriminin azalmasını ve gaz veriminin artmasını sağlamıştır. Parçacık boyutunun küçülmesi yüzey alanını arttırdığında parçalanma daha çok olmuş bu da gaz ürün verimi arttırmıştır. Odundan, zeytin atığına ve samana oranla daha fazla uçucu madde ve daha az kömür elde edilmiştir. Kömürleştirme reaksiyonlarında zirai atıklar yüksek kül hacmine sahiptir. Zeytin atığı ve samandan elde edilen kömür, odundan elde edilen kömürden daha reaktiftir. Bunun sebebi yüksek kül hacmine sahip olmalarıdır. Zeytin atığında daha fazla lignin atığı olduğundan samana oranla daha fazla çar elde edilmiştir. daha fazla lignin olduğundan samana oranla daha fazla çar elde edilmiştir. Piroliz için kullanılan biyokütlenin özelliği ve bileşimi; ürün dağılımını, gaz bileşimlerini ve kömür reaktifliğini etkilemiştir.

Pütün ve çalışma arkadaşları (2001) tarafından yenilenebilir potansiyel yakıt kaynağı ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliğini araştırmak için üç farklı biyokütle örneği seçildi. Bunlar *Euphorbia rigida*, ayçiçeği ve fındık kabuğudur. Deneyler borusal bir reaktör içerisinde sabit yataklı piroliz işlemi uygulanarak gerçekleştirildi. Piroliz ürün verimleri ve sıvı ürünlerin kimyasal bileşimleri üzerine sürükleyici gaz akış hızı (N_2) ve piroliz sıcaklığının etkisi incelendi. Maksimum sıvı ürün verimi 7 K/dak ısıtma hızında ve 823 K piroliz sıcaklığında N_2 atmosferinde preslenmiş ayçekirdeği küspesinden elde edilmiştir (% 45,7).

Gerçel ve Pütün (2002) ayçiçeği küspesi için piroliz deneyleri gerçekleştirdiler. Preslenmiş ayçiçeği küspelerine uygulanan piroliz deneyleri sabit yataklı borusal bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri ve kimyasal bileşimleri üzerine azot akış hızı ve piroliz sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimi 5 °C /saniye ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 50 cm³/dak azot gazı akış hızında ağırlıkça % 52,85 olarak elde edilmiştir. Yapılan kimyasal karakterizasyon deneyleri bu biyokütle örneğinden elde edilen sıvı ürünün yakıt ve kimyasal madde üretiminde bir hammadde olarak kullanılmasının faydalı olacağı kanısına varılmıştır.

Bu çalışmada pirinç saplarının pirolizi üzerine 5 °C /dak ısıtma hızındaki ürün verimleri ve bio-oil bileşimi üzerine piroliz şartlarının etkisi araştırılmıştır. Deney parametreleri olarak piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, sürükleyici gaz akış hızı ve buhar hızı seçilmiştir. 623, 723, 823 ve 923 K piroliz sıcaklıkları arasında en yüksek verimi 823 K piroliz sıcaklığında % 27,66 olarak elde edilmiştir. Altı farklı parçacık büyüklükleri denendi ve bunlardan $0,425 < D_p < 0,85$ mm parçacık boyutunda maksimum sıvı ürün verimi %27,77 olarak belirlendi. Sürükleyici gaz olarak kullanılan azot gazı akış hızları 50, 100, 200 ve 400 mL/ dak olarak seçildi ve en iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği akış hızı 200 mL/dak olarak belirlendi. Buhar hızının 2,7 cm/sn olduğu durumda maksimum sıvı ürün verimi % 35,86 olarak belirlendi. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler GC/MS, H-NMR ve FT-IR yöntemleri kullanılarak karakterize edildi (Pütün vd., 2004).

Demirbaş (2004), yaptığı çalışmada zeytin kabuğu, mısır koçanı ve çay atığı gibi zirai atıkların yüksek sıcaklıkta (950-1250 K) silindirik reaktörde yavaş pirolizini incelemiştir. Bu çalışmanın amacı, farklı biyokütle atıklarının ve farklı işletme parametrelerinin (sıcaklık ve parçacık boyutu) bio-çar ürün verimine ve reaktivitesine etkisini deneysel olarak araştırmaktır. Bio-çar verimi sıcaklık artmasıyla azalmış, parçacık boyutunun artmasıyla artmıştır. Yüksek sıcaklık ve parçacık boyutunun küçük olması

ısıtma hızının etkisini arttırmıştır. Bu da bio-çar verimini azaltmıştır. Biyokütle atıklarının yapısında bulunan lignin oranı bio-çar verimini etkilemektedir. Lignin oranının yüksek olduğu zeytin kabuğunun pirolizi ile elde edilen bio-çar verimi diğer biyokütle atıklarına göre daha yüksektir. Ayrıca zeytin kabuğundan elde edilen bio-çar mısır koçanından elde edilen bio-çardan daha reaktiftir. Bunun sebebi ise zeytin kabuğunda daha yüksek kül yüzdesi bulunmaktadır.

Karagöz vd., (2005), çalışmalarında odunsu (saman), odunsu olmayan (pirinç kabuğu) ve termal şartlarda (15 dk, 280 °C) elde edilen lignin ve selüloz gibi temel biyokütle bileşenlerinin pirolizini ve ürün dağılımını incelemiştir. Selülozla yapılan denemelerde en yüksek sıvı ürün dönüşümü elde edilmiştir. Saman ve pirinç kabuğu ise hemen hemen aynı dönüşümü göstermiştir. Sıvı ürün dönüşümü pirinç kabuğu, saman, selüloz ve lignin için sırasıyla %8.3, %8.6, %3.2 ve %3.9 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerden eter, aseton ve etil asetat gibi değerli solventler geri kazanılmış ve GC/MS'de analizlemiştir. Termal dönüşümlerle elde edilen selülozdan elde edilen sıvı ürün furan türevleri içerirken, ligninden elde edilen sıvı ürün ise fenolik bileşenler içermektedir. Saman ve pirinç kabuğundan elde edilen sıvı ürün ise hem fenolik bileşiklerini hem de fenol türevlerini içermektedir. Ama yapıda fenolik bileşikler daha fazladır. Pirinç kabuğundan elde edilen sıvı ürün samandan elde edilen sıvı üründen daha fazla benzendiol içermektedir. Dört örnekten elde edilen gaz ürünler incelendiğinde ise hepsinde ortak olarak CO₂, CO ve CH₃ bulunmaktadır. Pirinç kabuğu ve lignin de bu bileşenlere ek olarak etan, propan ve etilen bulunmaktadır. Dört biyokütle örneğinde ise en çok CO₂ bulunmaktadır.

Pütün vd. (2005), yaptıkları çalışmada zeytin atığının pirolizini sabit yataklı reaktörde çeşitli piroliz parametrelerinde (sıcaklık ve akış hızı) 7 °C/dk ısıtma hızında incelemiştir. Sıcaklık aralığını 400-700 °C olarak seçmişler ve en yüksek sıvı ürün verimini ise 500 °C'de %27.26 olarak elde etmişlerdir. Azot atmosferinde sıvı ürün veriminin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Sıvı ürüne yapılan enstrümantal analizler, buhar atmosferinde elde edilen ürünün azot ve normal atmosferde elde edilen üründen düşük yoğunlukta olduğunu göstermiştir. GS/MS ve FTIR da yapılan analizler alifatik yapının alkan ve alkenlerden oluştuğunu göstermiştir. Sıvı ürüne yapılan, sıvı ürün karakterizasyonu, elementel analiz, FTIR ve H-NMR analizleri ışığında, uygun piroliz şartları seçildiği takdirde zeytin atığından elde edilen sıvı ürünün petrole eşdeğer olduğu belirlenmiştir.

Yamaguchi ve arkadaşları (2006) selüloz için piroliz deneyleri yaptılar. Selüloza uygulanan piroliz deneyleri sürekli akışlı diferansiyel bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Bu tür reaktörde katı ürün ve gaz ürünler reaksiyon zamanına göre fraksiyonlara ayrılabilir. 673 K'de selülozun pirolizinde hem sıvılar için hem de hafif molekül ağırlıklı gazlar için benzer davranışlar tespit edilmiştir.

Ateş vd., (2005) piroliz üzerine bir çalışma yapmışlardır. *Euphorbia rigida* düşük yağ içerikli koloidal bir bitki olduğu için daha önceki sabit yataklı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha düşük sıvı ürün verimi verdiği gözlenmiştir. Sabit yataklı bir reaktör içerisinde sıvı verimini artırmak için iki farklı ticari katalizör kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Katalizörler Criterion-534 ve aktive edilmiş alimünadır. Piroliz deneyleri 7 °C/dak ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında ve 0,55 mm parçacık büyüklüğünde gerçekleştirildi. Deneylerde farklı katalizör yüzdeleri kullanılarak elde edilen sıvı ürünlerin verimleri araştırıldı. Sıvı ürün verimi nötral zeolite kullanıldığı zaman % 27,5, Criterion-534 kullanıldığı zaman % 31'e ve aktive edilmiş alimüna kullanıldığı zaman % 28,1'e ulaştığı gözlemlenmiştir. Hâlbuki katalizör kullanılmadığı zaman bu sıvı ürün yüzdesinin yalnızca % 21,6'da kaldığı tespit edilmiştir. Piroliz sıvıları, spektroskopik ve kromatografik yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir.

Ateş vd., (2005) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, su buharı atmosferinde çok yıllık çalı olan *Euphorbia rigida*'nın Co-Mo ticari katalizörü (Criterion-534) kullanılarak katalitik pirolizi gerçekleştirildi. Isıtma hızının 7 °C/dak olduğu sabit yataklı Hainze reaktörü içerisinde 550 °C piroliz sıcaklığında ve 0,55 mm parçacık boyutunda piroliz deneyleri yapılmıştır. Katalizörler hammaddeyle değişik yüzdelerde karıştırıldı. Deneylerde su buharı atmosferi altında katalizörsüz ve %5, 10, 20 ve 25 katalizör oranları kullanıldı. Sonuç olarak katalizörün fazlasının sıvı ürün verimini artırmadığı ve maksimum sıvı ürün verimine % 20 katalizör kullanıldığı zaman ulaşıldığı tespit edildi. Piroliz sıvıları IR ve H-NMR spektroskopisi kullanılarak araştırıldı ve sıvı ürünler kolon kromatografisi kullanılarak fraksiyonlara ayrıldı. Sonuçta E. rigida'nın katalizörlü pirolizinde petrole eşdeğer sıvı ürün eldesinde kullanılabilineceğini belirlemişlerdir.

Pütün ve çalışma arkadaşları (2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada pamuk çiğidi küspesinin buhar atmosferi altında piroliz ürünleri incelenmiş ve piroliz ürünleri üzerine buhar ve zeolit katalizörünün etkisi araştırılmıştır. Zeolit katalizörü varlığında (ağırlıkça % 20) farklı buhar hızlarında buharın etkisi araştırılmıştır. Optimum şartlarda

elde edilen piroliz sıvı ürünleri kolon kromatografisi yöntemiyle fraksiyonlaşmıştır. Hem bu sıvı ürünlere hem de alt fraksiyonlarına elementel analiz uygulanmış ve elde edilen H/C oranları petrol ürünleriyle karşılaştırıldı. Sıvı ürünlerin alifatik alt fraksiyonları gaz kromatografisiyle analiz edildi.

Ateş ve arkadaşları (2006) yaptıkları deneysel çalışmada sabit yataklı bir reaktör içerisinde DHC-32 ve HC-K 1,3Q isimli iki adet ticari katalizörle *Euphorbia rigida* ve susam bitki saplarının pirolizi incelendi. Piroliz ürün verimleri üzerine farklı katalizör etkileri ve oranları (ağırlıkça % 5, 10 ve 20) ile piroliz sıcaklığının (500 ve 750 °C) etkileri araştırılmıştır. Katalizörsüz yapılan piroliz deneylerinde sıcaklık 750 °C' ye ulaştığı zaman piroliz sıvı ürünlerinin azaldığını ve gaz ürünlerin arttığını tespit edilmiştir.

Şensöz vd. (2006), yaptıkları çalışmada sabit yataklı reaktörde zeytin posasının pirolizine çeşitli işletme parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve gaz akış hızı) etkisini araştırmışlardır. 350-550 °C piroliz sıcaklığı, 10-50 °C/dk ısıtma hızı, 0.224-1.8 mm parçacık boyutu, 50-200 cm³/dk gaz akış hızında seçilen işletme parametrelerinde piroliz ürünlerindeki değişim incelenmiş ve maksimum sıvı ürün verimi 500 °C'de %34.4 olarak elde edilmiştir. Farklı karakterlerde elde edilen sıvı ürünler temel standart test metotları ile tanımlanmıştır. Sıvı ürün alifatik ve aromatik karışımlar içermektedir. Zeytin posasının deneysel formülü CH_{1.65}O_{0.25}N_{0.03} olarak hesaplanmıştır. H/C molar oranı 1.65, O/C molar oranı 0.25, ısı değeri ise 31.8 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Zeytin posasından elde edilen sıvı ürünün kimyasal karakterizasyonu incelendiğinde bu atığın değerli bir yakıt ve kimyasal besleme stoğu olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

Özbay vd., (2006) pamuk çığıli küspesi üzerine yapılan sabit yataklı hızlı piroliz deneylerinde sıvı ürünün piroliz verimleri ve kimyasal bileşimi üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi belirlenmiştir. Sıvı ürünler ve pentanda çözünen alt fraksiyon elementel analiz, FT-IR, H-NMR ve pentan alt fraksiyonu gaz kromatografisi ile analiz edildi. Maksimum sıvı ürün verimi 500 °C piroliz sıcaklığında, 700 °C /dak ısıtma hızında ve 100 cm³/dak azot gazı akış hızında % 34,8 olarak belirlenmiştir.

Uzun vd., (2006) soya küspesi için piroliz deneyleri yaptılar. Bu çalışmada, soya küspesinden elde edilen piroliz ürünleri üzerine önemli parametrelerin etkilerini araştırmışlardır. Deneyler farklı piroliz sıcaklıklarına, azot akış hızlarında ve partikül büyüklüklerin de gerçekleştirilmiştir.

Şensöz (2003) tarafından yapılan başka bir çalışmada, çam kabuklarından oluşan biyokütle örneğine uygulanan piroliz işlemi, harici olarak ısıtılan sabit yataklı bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Piroliz ürünleri ve bileşimleri üzerine sıcaklığın ve ısıtma hızının etkileri araştırılmıştır. Piroliz deneyleri 7 ve 40 °C /dak ısıtma hızlarında ve 300–500 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirildi. Piroliz ürünlerinin piroliz şartlarının değiştirilmesi ile önemli ölçüde değiştiği gözlemlenmiştir. Deney sırasında maksimum sıvı ürün veriminin 450 °C sıcaklıkta elde edildiği belirlenmiştir.

Gerçel (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, ayçiçeğine uygulanan piroliz deneyleri sabit yataklı borusal bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. piroliz ürünleri ve kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığının ve azot gazı akış hızının etkisi incelenmiştir. Isıtma hızının saniyede 5 °C olduğu piroliz düzeneğinde % 52,10 ile 550 °C piroliz sıcaklığında ve azot akış hızının 50 mL/dak olduğu şartlarda maksimum sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Kimyasal karakterizasyon deneyleri sonucunda kullanılan biyokütle örneğinden elde edilen sıvı ürünlerin değerli bir enerji kaynağı ve kimyasal madde eldesi için hammadde olarak kullanılabilineceği tespit edilmiştir.

Williams ve Nugranad (2000) biyokütlenin pirolizi için deneysel bir çalışma yaptılar. Bu çalışmada pirincin dış kabuğuna uygulanan piroliz işlemi, akışkan yataklı bir reaktör içerisinde ki 400–450–500–550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. 400–450–500–550 ve 600 °C sıcaklıklarda Zeolit-ZSM–5 katalizörü ile birlikte piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin verimini artırmak için katalitik piroliz işlemi gerçekleştirildi. Piroliz sıvı ürünleri bir dize yoğunlaştırıcı ve soğutucu tuzaklarda toplanarak verimi ve bileşimi analiz edildi. Gaz ürünler de gaz analiz cihazıyla analiz edildi. Katalizör kullanılmadan önceki sıvı ürünlerin düşük viskoziteli ve yüksek oksijenlenmiş içeriğe sahip olduğu belirlendi. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) piroliz sıvıları içerisinde düşük konsantrasyonda bulunmaktadır ve piroliz sıcaklığı arttığı zaman PAH konsantrasyonu da arttığı gözlenmiştir. Piroliz sıvısı oksijenlenmiş bileşikler fenoller, kroseller, benzendioller, guaisoil ve onların türevlerini içerdiği gözlendi. Katalizör varlığında piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün veriminin azaldığı fakat aynı oranda katalizör üzerinde kok oluşumuyla sıvı ürün içerisindeki oksijen içeriğinin de azaldığı gözlenmiştir. Düşük katalizör sıcaklıklarında katalizör etkisi ile birlikte sıvı ürün içerisindeki oksijen büyük oranda suya dönüştüğü fakat daha yüksek katalizör sıcaklıklarında ise büyük oranda CO ve CO₂' ye dönüştüğü belirlendi. Katalizör kullanımıyla molekül ağırlığı dağılımının azaldığı ve katalizör sıcaklığı arttıkça bu düşüş

daha da fazla olduğu gözlenmiştir. Katalizlenmiş sıvı ürün katalizör kullanılmadan elde edilen piroliz sıvı ürünlerine göre daha az tekli halka ve PAH içeriğine sahip olduğu gözlemlendi. Katalizör sıcaklığının artmasıyla aromatik ve polisiklik aromatik türlerin konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir.

Shuangning ve arkadaşları (2005) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, plazma ısıtımali doğrusal girişli akışkan bir reaktör (PHLEFR) içerisinde seçilen biyokütle örnekleri piroliz işlemine maruz tutuldu. Yüksek ısıtma hızında biyokütle örneği olarak seçilen buğday ve mısır saplarına PHLEFR reaktörü ile birlikte piroliz işlemi uygulandı.

Nokkosmaki ve arkadaşları (1998) biyokütle üzerine katalitik piroliz deneyleri gerçekleştirdiler. Bu çalışmada piroliz düzeneği sabit yataklı katalitik reaktör seçilmiştir ve bu sisteme bir gaz analiz cihazı takılmıştır. Zeolit katalizörü ile birlikte çam talaşları katalitik piroliz işlemine tabii tutulmuştur. Piroliz buharları Zeolit katalizörü ile birlikte esasen gaz ürünlere ve aromatik hidrokarbonlara dönüştüğü gözlenmiştir. Zeolit katalizörleri piroliz sıvılarındaki oksijen içeriğini azalttığı fakat aynı zamanda sıvı ürün verimini de oldukça düşürdüğü tespit edilmiştir.

Antonakou ve arkadaşları (2006) yaptıkları bu çalışmada, farklı türdeki MCM-41 katalizörlerinin katalitik biyokütle piroliz işlemine uygulanmasını amaçlamışlardır. Katalizörün sahip olduğu yüksek gözenek büyüklüğü ve yüksek asitliği nedeniyle biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen yüksek molekül ağırlıklı birincil ürünlerin yeniden düzenlenmesine katkı sağladığı gözlenmiştir. MCM-41 katalizörleri 3 farklı metalle doldurularak kullanıldı, bunlar Cu-Al, Zn-Al ve Fe-Al metallere dir. Tüm katalizörler kimya endüstrisinde çok önemli bir yere sahip olan fenolik bileşiklerin miktarlarını artırmaktadır. Ayrıca kullanılan bu katalizörler yardımıyla piroliz sıvısı içerisinde bulunmasının pek istenmediği oksijenlenmiş bileşiklerin miktarını da düşürdüğü gözlenmiştir.

Yang ve çalışma arkadaşları (2006) biyokütlenin pirolizi üzerine deneyler yapmışlardır. Termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri kullanılarak biyokütleyi oluşturan üç temel bileşenin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) pirolizinin daha iyi anlaşılması sağlanmıştır. İlk olarak bu üç bileşenin piroliz karakteristikleri incelenmiştir. Sentezlenen örneklerin pirolizi üç bileşen arasında ihmal edilecek bir etkileşimin olduğunu ve hemiselüloz (veya selüloz) ile kütle kaybı ve atıklar arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Gani ve Naruse (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, bir termogravimetrik analizör kullanılarak birkaç farklı biyokütle örneği için yanma ve piroliz karakteristikleri

incelenmiştir. Birkaç farklı biyokütle örneği için selüloz ve lignin içerikleri analiz edilmiştir. Gerçek biyokütle örneklerinden elde edilen sonuçlar lignin ve selüloz karışımının simülatörle oluşturulan değerleriyle karşılaştırıldı. Biyokütledeki bu ana bileşenler selüloz ve lignindi. Bu çalışmada selüloz oranı lignin içeriğinden daha fazla olduğu örnekler seçilmiştir. Piroliz işlemi iki aşamada gerçekleştirildi. Bunlardan ilki piroliz örneklerinin buharlaştırılması ve oluşan katı ürünün direkt olarak yakılmasıdır. İlk aşama da selüloz parçalanmasından dolayı hızlı bir kütle kaybı olduğu gözlenmiştir. İkinci aşamada ise lignin piroliz aşamasında bozunduruldu ve oluşan katı ürünü direkt olarak yakıldı. Biyokütle örnekleri için piroliz işlemine tabi tutulan biyokütlenin selüloz içeriği ne kadar fazlaysa piroliz hızı da o kadar fazla olduğu gözlendi, buna karşın lignin içeriği arttıkça piroliz hızının da azaldığı gözlendi. Piroliz özelliklerini değerlendirmek için selüloz ve lignin içeriklerinin de önemli olduğu belirlendi. Biyokütlenin yanma karakteristikliği oluşan odun kömürünün morfolojisine bağlı olduğu gözlemlendi.

Tsai ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise laboratuvar ölçekli bir hızlı piroliz sistemi kullanılarak tarımsal bir atık olan pirinç kabuklarının pirolizi gerçekleştirildi. Bu çalışmada ürün verimleri ve kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığı, alıkonma zamanı, sürükleyici gaz akış hızı, yoğunlaştırma sıcaklığı ve parçacık boyutu gibi özelliklerin etkisi incelenmiştir. En uygun piroliz şartlarında elde edilen sıvı ürün verimi % 40 olduğunu belirlediler. Elde edilen sıvı ürünlerin yapısını aydınlatmak için elementel, kalorifik, kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

Skodras ve çalışma arkadaşları (2006) tarafından yapılan buu çalışmada standart basınç altında ve 150–250 µm parçacık boyutundaki 10 farklı biyokütle ve atık maddelerin izotermal olmayan termogravimetik analizör (TA Q600) içerisindeki piroliz ve yanma davranışları incelendiler. Ayrıca ısıtma hızının etkisini de araştırılmışlardır (5, 20, 50 ve 100 °C/dak). Elde edilen piroliz sonuçlarından bağımsız birinci mertebe reaksiyon modeli ayrıntılı olarak incelenmiştir. Biyokütle ve atık örneklerin termal bozunmalarında 3 veya 4 paralel reaksiyon gerçekleştiğini farz ederek bir model oluşturulmuştur. Isıtma hızının artırılması ile piroliz hızının da arttığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığının artması ile toplam kütle kaybında hafif bir azalma tespit edilmiştir.

Garcia ve arkadaşları (2001) tarafından gerçekleştirilen biyokütlenin katalitik pirolizi düşük sıcaklıkta (650 ve 700 °C) biyokütlenin içerisine koyulduğu ve termokimyasal bozunmanın olduğu reaktör yatağına Ni ve Al katalizörleri ilave edilerek hızlı piroliz

proses düzeneği kullanılarak gerçekleştirildi. Katalizörün kalkinasyon ve aktivasyon şartları analiz edildi. Kalkinasyon sıcaklığı katalizörün performansını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir.

Şensöz ve Angın (2008) tarafından yapılan bir çalışmada safran tohum küspesinin sabit yataklı bir reaktörde pirolizi gerçekleştirildi. Ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelenmiştir. Piroliz işlemleri 400–600 °C sıcaklık aralığında ve 10, 30 ve 50 °C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirildi. Elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri sırasıyla katı için ağırlıkça % 25 ve % 34 arasında, sıvı ürün verimi % 28 ve % 36 arasında ve gaz ürün verimi ise % 19 ile % 25 arasında değiştiği gözlenmiştir. Maksimum sıvı veriminin elde edildiği şartlar sürükleyici gaz olarak kullanılan azot gazının akış hızı 100 cm³/dak, ısıtma hızı 50 °C/dak ısıtma hızında ve 500 °C piroliz sıcaklığı olduğu belirlendi. Bu çalışmada bu şartlarda elde edilen sonuçlara göre; piroliz sıcaklığının ve sürükleyici gaz akış hızının etkisi ısıtma hızının etkisinden daha büyük olduğu sonucuna varılmıştır.

Şensöz ve Angın (2008) tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, safran tohumu küspelerinden değişik piroliz şartlarında elde edilen piroliz sıvılarının karakteristikleri aydınlatılmıştır. Piroliz sıvısının elementel analizleri ve kalorifik değerleri belirlenmiş, daha sonra kolon kromatografisi, H-NMR, FT-IR ve GC gibi kromatografik ve spektroskopik teknikler kullanılarak piroliz sıvısının kimyasal bileşimleri aydınlatılmıştır. Elde edilen piroliz sıvısının yakıt özellikleri yani kinematik viskozitesi, alevlenme noktası, yoğunluğu, su içeriği ve destilatı belirlendi. Piroliz sıvısının kimyasal bileşiminde oksijenlenmiş türler ve polar bileşiklerin bulunmasına rağmen hidrokarbonların da mevcut olduğunu göstermişlerdir ve bu sonuçlardan bu biyokütle örneğinden elde edilen piroliz sıvısının biyoyakıt ve kimyasal madde eldesi için bir hammadde olarak kullanılabilineceğini belirtmişlerdir.

Becidan ve arkadaşları (2007) tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine bir çalışma yapıldı. Bir çalışmada lifli tahta, tahıl atıkları ve kahve endüstrisi atıkları biyokütle olarak seçildi ve bu seçilen biyokütle örnekleri termal kararlılık için kalın tutuldu. Biyokütle örneklerinin 600–900 °C sıcaklıkta ve 10 K/dak ısıtma hızında pirolizleri gerçekleştirildi. Ürün veriminin sıcaklığa ve ısıtma hızına önemli ölçüde bağlı olduğu görüldü. Sonuçlar sıcaklığın artmasıyla gaz ürün veriminin arttığını ve katı ve sıvı gaz verimlerinin ise azaldığını göstermiştir.

Strezov ve çalışma arkadaşları (2008) bol bulunan ve hızlı büyüme özelliğine sahip olan elephant bitkisinin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak önemli bir potansiyele sahip olduğunu ve ısıl dönüşümle yüksek kalorili değerli bir yakıtla dönüştürülebileneceğini düşünmüşlerdir. 10 ve 50 °C/dak olan iki farklı ısıtma hızı ile elephant bitkisine, biyogaz, piroliz sıvısı ve odun kömürü elde etmek için termal dönüşüm prosesi uygulanmıştır. Elephant bitkisinin pirolizi için gerekli olan enerji termal analiz teknikleri yarımıyla bilgisayar kullanılarak belirlendi. Elde edilen piroliz sıvıları ve gazları ise gaz kromatografisi ve kütle kromatografisi teknikleri kullanılarak belirlendi. 500 °C sıcaklıkta elde edilen piroliz gazları esas olarak CO ve CO₂ ve küçük miktarda metan ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlardan oluştuğu belirlendi. Piroliz sıvısı ise esas olarak organik asitler, esterler, benzen bileşikleri ve amidlerden oluştuğu tespit edilmiştir. 50 cm³/dak ısıtma hızında ise organik asitlerin ve benzen bileşiklerinin miktarı azalırken ester ve naftalin bileşiklerinin miktarı arttığı gözlemlendi. Isıtma hızının artması ile piroliz sıvı ürünlerinde ki bu değişimin nedeninin piroliz buharlarının alıkonma zamanlarının azalması nedeniyle ikincil reaksiyonların azalması sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir.

Zhang ve çalışma arkadaşları (2008) tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada akışkan bir yatak içerisinde ki mısır koçanların katalizörlü ve katalizörsüz hızlı pirolizi gerçekleştirildi. Piroliz parametrelerinin (sıcaklık, gaz akış hızı, yatak boyutu ve parçacık büyüklüğü) ve HZSM-5 zeolit katalizörünün ürün verimi ve sıvı bileşimi üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçta 550 °C piroliz sıcaklığın da, gaz akış hızının 3,4 L/dak olduğu, yatak yüksekliğinin 10 cm olduğu ve parçacık boyutunun 1,0-2,0 mm olduğu optimum şartlarda sıvı ürün verimi % 56,8 ile maksimuma ulaştığı gözlemlenmiştir. Katalizörün varlığında yoğunlaşmayan gaz, su ve kok verimi artarken, sıvı ve odun kömürü verimi azaldığı belirlendi. İkinci yoğunlaştırıcıya yerleştirilen HZSM-5 katalizörü ilavesiyle toplanan sıvı ürün içerisinde ki oksijen içeriğinde katalizörsüz olanla karşılaştığı zaman % 25 oranında azaldığı belirlenmiştir. Katalizörlü toplanan piroliz sıvılarının H/C, O/C molar oranları ve üst ısıl değeri sırasıyla 1,511, 0,149 ve 34,6 MJ/kg olarak belirlendi. İkinci yoğunlaştırıcı da toplanan sıvının yüksek kaliteye sahip olduğu ve transport yakıtı olarak kullanılabileneceğini belirlemişlerdir.

Beis ve arkadaşları (2002) tarafından yapılan bir çalışmada ise, safran tohumu örnekleri üzerine sabit yataklı yavaş piroliz deneyleri gerçekleştirilerek, piroliz ürün verimleri ve onların kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, parçacık boyutunun ve sürükleyici gaz akış hızlarının etkileri araştırılmıştır. Piroliz

sıcaklığının 500 °C, parçacık boyutunun 0,425–1,25 mm, ısıtma hızının 5 °C/dak ve sürükleyici gaz olarak kullanılan N₂ gazının 100 cm³/dak akış hızında sabit yataklı laboratuvar ölçekli piroliz reaktöründe maksimum sıvı verimi %44 olarak belirlenmiştir. Piroliz sıvısı üzerine yapılan kromatografik ve spektroskopik yöntemler yardımıyla safran tohumlarının yenilenebilir yakıt ve kimyasal madde üretimi için bir hammadde olarak kullanılabilineceğini ve piroliz sıvısının kalorifik değerini 41,0 MJ/kg olarak belirlediler.

Onay ve Koçkar (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada biyokütle olarak seçilen kolza tohumları için gerçekleştirilen piroliz deneyleri ile piroliz ürün verimleri ve onların kimyasal bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, partükül boyutunun ve sürükleyici gaz akış hızlarının etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 550- 600 °C olduğu, parçacık boyutunun 0,6–1,25 mm olduğu ve sürükleyici gaz olarak kullanılan N₂ gazının akış hızının 100 cm³/dak olduğu şartlarda maksimum sıvı verimi % 73 olarak belirlenmiştir. Ayrıca piroliz sıvısı üzerine gerçekleştirilen kromatografik ve spektroskopik çalışmalarla kolza tohumlarının yenilenebilir yakıt olarak ve kimyasal madde üretimi için hammadde olarak kullanılabilineceğini belirlemişlerdir.

Yapılan başka bir çalışmada ise akışkan yataklı bir reaktör içerisinde üç farklı tarımsal atığın (mısır koçanı, buğday sapı ve oreganum sapı) 500 °C sıcaklıkta pirolizi gerçekleştirildi. Odun kömürü, sıvı ve gaz ürünlerin miktarları belirlendi. Üretilen piroliz sıvıları iki ayrı faza ayrıldı: sulu faz ve organik faz. Biokütle türüne bağlı olarak organik faz % 35 ile % 41 arasında değişirken sulu fazın sadece % 6 civarında kaldığı belirlendi. Karakterizasyon için organik faz suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak iki fraksiyona ayrıldı. Hem sulu faz hem de suda çözünebilir fraksiyon, gaz kromatografisi, kütle kraomatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile yapıları aydınlatıldı. Gazlar ve odun kömürü karakterize edildi (Yanik vd., 2007).

Zhong ve Wei (2004) tarafından yapılan çalışmada dört farklı biyokütleyle sıvılaştırma işlemi uygulandı. Bu amaç için 533,15 ile 633,15 K sıcaklıkları arasında biyokütle örnekleri bir otoklav içerisinde hem katalizörlü hem de katalizörsüz olarak sıvılaştırma işlemi gerçekleştirildi. Katalizör olarak K₂CO₃ kullanılmasıyla tüm biyokütle türlerinde, atık ürünlerin miktarlarının azaldığı tespit edildi.

Meng ve arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada akışkan yataklı bir reaktör içerisinde farklı katalizörlerle ağır yağların katalitik pirolizi gerçekleştirildi. Ürün verimi ve ürün dağılımı üzerine katalizörün, reaksiyon sıcaklığının, alıkonma zamanının ve

katalizör- yağ oranının etkisi araştırıldı. Optimum şartlar 650–680 °C reaksiyon sıcaklığı, 2 – 4 sn arası alikonma zamanı ve 13–17 katalizör – yağ oranı olduğu belirlendi.

Lede ve arkadaşları (2007) tarafından biyokütle üzerine bir çalışma yapıldı. Bu çalışmada gerçekleştirilen piroliz deneyleri duvardan ısıtılan bir siklon reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Maksimum sıvı ürün verimini elde etmek için piroliz sıcaklığı 900 K ve 983 K olarak seçildi. Bu şartlarda elde edilen ürünler sırasıyla sıvı ürün için % 74, gaz ürün için % 16 ve katı ürün için ise % 10 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünler soğutucu kaplarda toplandı.

Ioannidou ve çalışma arkadaşları (2009) mısır saplarının pirolizini incelemişlerdir. Bu çalışmada mısır sapları ve mısır koçanının termogravimetrik analizleri, TGA verilmiştir. Her iki biyokütle örneği için iki farklı reaktör tasarımı kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Bunlardan ilki örnek yakalayan bir reaktör içerisinde hızlı piroliz ve ikincisi ise, sabit yataklı bir reaktör içerisindeki yavaş ve katalitik pirolizdir. Deneyler atmosfer basıncında üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi. Düşük sıcaklık (360–380 °C), orta sıcaklık (500–600 °C) ve yüksek sıcaklık (600–700 °C). Mısır saplarının yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma ile enerji üretimi için uygun bir hammadde olduğunu belirlemişlerdir, çünkü elde edilen piroliz gazı 13–15 MJ/m³ gibi orta düşük ısıl değere (LHV) sahiptir. Mısır koçanları ise yüksek düşük ısıl değere (24- 26 MJ/m³) sahip olduğu tespit edilmiştir.

Pütün ve arkadaşları (2005) biyokütle örnekleri için piroliz deneyleri yaptılar. Bu çalışmada, pamuk saplarının pirolizi ve bu pirolizden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin yapılarını ve miktarlarını belirlediler. 400–700 °C piroliz sıcaklıklarında, 0,25 mm'den 1,8 mm'ye kadar değişen parçacık büyüklüklerinde ve 50'den 400 cm³/dak akış hızlarında piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Tüm deneyler 7 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirildi. Partikül büyüklüğü ve azot akış hızı önemli ölçüde piroliz verimlerini etkilediğini tespit etmişlerdir. Sıvı ürünler ve pentanda çözünebilen kısım elementel analiz, FT-IR spektroskopisi ile analiz edildi ve pentan alt fraksiyonları gaz kromatografisi ile analiz edildi. Odun kömüründe sıcaklığın artmasıyla H/C ve O/C oranlarının azaldığı gözlemlendi. FT-IR sonuçları yüksek sıcaklıklarda hidroksil ve karbonil fonksiyonel gruplarının kaybolduğunu göstermişlerdir.

Uzun ve arkadaşları (2007) yaptıkları bu çalışmada biyokütlenin ısıl bozunmasını incelemişlerdir. Sabit ısıtma hızında (300 °C /dak) farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500, 550 ve 700 °C) biyokütlenin termal bozunmasında elde edilen ürünlerin analizleri

yapılmıştır. Sıvı ürünün kalorifik değeri hesaplandı ve hammaddeninkiyle karşılaştırıldı. Değişik piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünler asfaltenler uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisine maruz bırakılmıştır. Elde edilen bio-oil alifatik, aromatik ve polar alt gruplara ayrılmıştır. Odun kömürünün analizleri yapıldı, H/C ve O/C oranları incelendi.

Açıkgöz ve çalışma arkadaşları (2004) tarafından biyokütle üzerine piroliz işlemi gerçekleştirildi. Yapılan bu çalışmada, pamuk çekirdeği küspesinden elde edilen piroliz ürün verimi ve bileşimleri üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızlarının etkilerini incelemek için gerçekleştirildi. Maksimum sıvı verimine 300 °C /dak ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 100 cm³/dak azot gazı akış hızında ve 0,6mm < D_p < 1,8mm parçacık boyutlarında ulaşıldığı ve sıvı ürün verimi ağırlıkça % 57,7 olduğu belirlendi. Elde edilen piroliz ürünleri elementel analiz ve değişik kromatografik ve spektroskopik tekniklerle analiz edilmiştir.

Onay (2007) tarafından yapılan bir çalışmada ise, seçilen biyokütle örneği üzerine maksimum sıvı ürün verimi elde edebilmek için optimum proses şartları belirlenerek sıvı ürün verimi ve kimyasal bileşimleri araştırıldı. Hızlı ve katalitik piroliz deneylerinde kullanılmak üzere iki adet ticari katalizör seçilmiştir, bunlar BP 3189 ve Criterion-424. Criterion-424 katalizörü yardımıyla yapılan piroliz deneylerinde maksimum sıvı ürün verimi % 66,5 ve BP 3189 katalizörünün kullanıldığı şartlarda ise maksimum sıvı ürün verimi % 69,2 olarak belirlenmiştir. Hâlbuki piroliz deneyleri sırasında katalizör kullanılmadığı zaman ise %57,6 sıvı ürün verimi elde edildiği gözlenmiştir.

Demirbaş (2004) tarafından biyokütlenin pirolizi üzerine nemin etkisi ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada ladin odunu, fındikkabuğu ve buğday sapının geleneksel pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin başlangıç nem içeriklerinin etkisi araştırılmıştır. Toplam sıvı ürün içerikleri piroliz sıcaklığının 573 den 700 K' e çıkarılmasıyla ladin odunu için (nem içeriği % 6,5) % 8,4 'den % 33,7'ye, fındikkabuğu için (nem içeriği % 6) 6,7'den % 30,7'ye ve buğday sapları (nem içeriği % 7) için % 6,2 den % 27,4'e yükseldiği gözlenmiştir. Sıcaklığın 600 K'den 689 K'e yükselmesiyle toplam sıvı ürün verimi azot ortamında ladin odunu için (nem içeriği % 60,5) % 17,2'den % 37,2'ye yükseldiği gözlenmiştir. Aynı şartlarda nem içeriği % 0 olduğu durumda ladin odunu için elde edilen sıvı ürün yüzdeleri ise % 12,6'dan % 26,7'ye yükseldiği. Nem içeriği % 30,7 olan fındikkabuğu için piroliz sıcaklığının 600'den 703 K'e çıkarılmasıyla elde edilen toplam sıvı ürün yüzdesi % 14,6'dan % 35,9'a ve nem içeriğinin % 0 olduğu durumda ise fındikkabuğu için elde edilen toplam sıvı ürün verimi % 10,8'den % 23,8'e yükseldiği

belirlenmiştir. Nem içeriği % 34,7 olan buğday saplarının piroliz sıcaklığının 600'den 693 K'e çıkarılmasıyla elde edilen toplam sıvı ürün verimi % 12,1 den % 33,6'ya yükseldiği, nem içeriğin buğday sapı için % 0 olduğu durumda ise bu oran % 10,3'den % 23,0'a yükseldiği gözlenmiştir. Sonuçta nem içeriğinin değişmesi pirolizden elde edilen ürünlerinde önemli ölçüde değişmesine neden olduğunu belirlemiştir.

Xianwen ve çalışma arkadaşları (2000) tarafından hızlı piroliz işlemi yapıldı. Bu çalışmada, biyokütlenin hızlı pirolizi için gerçekleştiren deneyler devirli akışkan yataklı bir reaktör içerisinde gerçekleştirildi. CFB reaktörü içerisinde ana kimyasal reaksiyonlar gerçekleşti ve yatak iki ana bölmeye ayrıldı, ilki piroliz işlemi için diğeri ikincil reaksiyonların gerçekleşmesi için. Biyokütle örneğini olarak seçilen odun tozları için piroliz işlemi, farklı yatak sıcaklıklarında, farklı parçacık boyutlarında ve farklı besleme şekilleri kullanılarak gerçekleştirildi. Oluşan gaz ve sıvı ürün bileşimi üzerine piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının ve alıkonma zamanının etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlara göre; Yüksek sıcaklık ve daha uzun alıkonma zamanı ikincil reaksiyonların oluşmasına katkıda bulunduğu ve buda daha az sıvı ürün oluşmasına neden olduğunu gözlemişlerdir. Düşük ısıtma hızı karbonizasyon oluşumu yönünde olduğu ve daha az sıvı ürün oluşmasına neden olduğu gözlenmiştir. Piroliz sıvısına uygulanan analiz işlemleri sonucunda piroliz sıvısının çoğunlukla hidrokarbon olmayan maddelerden, alkan ve aromatiklerden ve az miktarda asfaltanlardan oluştuğu belirlenmiştir.

Samolada ve çalışma arkadaşları (2000) tarafından yapılan bu çalışmada, piroliz reaksiyonları ticari katalizörler (Zeolit (HZSM-5)), akışkan katalitik kraking katalizörü (FCC), geçiş metal katalizörleri (Fe/Cr) ve alumina, kullanılarak akışkan yataklı katalitik bir reaktörde gerçekleştirildi.

Haykırı vd. (2006), tarafından biyokütlenin pirolizi yapıldı. Kolza tohumunun piroliz ürünleri termogravimetrik analiz tekniği kullanılarak incelendi. Piroliz deneyleri 40 cm³/dak sabit sürükleyici gaz akış hızında 5, 10, 20, 30, 40 ve 50 °C/dak ısıtma hızlarında ve 1273 K piroliz sıcaklığında gerçekleştirildi. DTG eğrileri kullanılarak kolza tohumunun kütle kaybı üzerine ısıtma hızının etkisi incelendi. Çalışmada ısıtma hızının değiştirilmesi ile kolza tohumunun pirolitik davranışlarının önemli ölçüde değiştiği gözlendi. Düşük ısıtma hızlarında maksimum kütle kaybı hızının düşük olduğu, fakat ısıtma hızının artması ile maksimum kütle kaybı hızının arttığı gösterilmiştir. Isıtma hızı ayrıca DTG piklerinin şeklini de etkilediği gözlenmiştir. Isıtma hızındaki artış düşük sıcaklıklarda DTG profilin deki ana pikin değişmesine neden olmuştur. Düşük ısıtma hızlarında biyokütle parçacıkları

içerisinde kütle veya ısı transferine bir direnç olduğu belirlendi. Yine de ısıtma hızının artması ile bu direnç ortadan kalktığı ve daha yüksek dönüşüm sağlandığı belirlendi. Aktivasyon enerjisi değerlerinin ilk olarak arttığını ve daha sonra ısıtma hızına bağlı olarak azaldığı gözlemlenmiştir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılan biyokütle örneği incir yaprağıdır. Kullandığımız bu biyokütle örneğine ısı dönüşüm proseslerinden hızlı piroliz işlemi uygulandı. Öncelikle hammadde 2 mm delik çapına sahip olan değirmende öğütüldü ve elde edilen biyokütle örneği sırasıyla, 1,000-0,425 mm, 0,425-0,250 mm ve 0,250-0,150 mm ve 0,150 mm' den küçük delik boyutuna sahip elekler yardımıyla dört farklı parçacık boyutuna ayrıldı. Daha sonra öğütülmüş incir yaprağından $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağı örneği seçilerek kısa analiz tayinleri (nem, sabit C miktarı, uçucu madde miktarı, kül) ve bileşen tayinleri (selüloz, hemiselüloz, holoselüloz, lignin, organik ekstraksif) yapıldı. Bu analiz işlemlerine ek olarak numunenin elementel analizi yapılarak karbon, hidrojen, oksijen ve azot içerikleri, enerji değeri, H/C ve O/C oranları belirlendi. Elekten geçirilmiş ve boyutları, 1,000-0,425 mm, 0,425-0,250 mm, 0,250-0,150 mm ve 0,150 mm' den küçük seçilen incir yaprağı ile laboratuvarımızda tasarlanan sabit yataklı bir piroliz reaktörü içerisinde hızlı piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Hızlı piroliz deneylerinde elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün miktarları üzerine piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı ve parçacık boyutunun etkisi incelendi.

Deneysel işlemler sonucunda en yüksek sıvı ürün verimin elde edildiği şartlarda ($\leq 0,150$ mm parçacık boyutu, $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot gaz akış hızı ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklığı) piroliz deneyleri yapıldı. Elde edilen sıvı, katı ve gaz ürün miktarları üzerine parçacık boyutunun, sıcaklığın ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri araştırıldı.

Çalışmanın sonraki aşamasında hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünler elementel analiz teknikleri uygulanarak bileşimleri ve ısı değerleri belirlendi.

2.1. Kullanılan Hammaddenin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan incir yaprağı Trabzon yöresinden toplandı. Toplanan incir yaprağı laboratuvarımızdaki değirmende öğütülerek 2 mm' den küçük parçacık boyutlarına ayrıldı. Elek yardımıyla $1,000 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq$ mm olmak üzere 4 farklı parçacık boyutuna ayrılarak deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere uygun şartlarda laboratuvar ortamında depolandı.

2.2. Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri

2.2.1. Nem Miktarı Tayini

Nem miktarı tayini, ASTM D-346' dan faydalanılarak yapılmıştır. Ögütülerek 0,150 mm'den küçük parçacık boyutuna getirilmiş incir yaprağı örneğinden bir saat camı üzerine % 0,1 duyarlılıkta 1,000 g alınarak, 103 ± 2 °C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi. Desikatörde soğuyuncaya kadar bekletilip tartım işlemi yapıldı. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar iki saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlandı. Nem miktarı aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 \quad (2)$$

Burada; g_1 : örneğin başlangıç ağırlığı, g_2 : Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı

2.2.2. Kül Miktarı Tayini

Kül oranının belirlenmesinde, 600 °C sıcaklıktaki fırında 2,000 g, 0,425-0,250 parçacık boyutlu incir yaprağı örneğine ASTM-D 1102 standart yöntemine göre deneysel işlemler uygulandı ve sonuçlar tam kuru biyokütle ağırlığına oranla % olarak verildi.

2.2.3. Uçucu Madde Miktarı Tayini

Uçucu madde miktarı tayini ASTM E 987-82'den faydalanılarak yapıldı. Bunun için sabit tartıma getirilmiş platin kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1,000 g tartıldı ve kroze kapağı ile örtülerek 600 °C'deki fırına konuldu ve iki saat boyunca bekletildi. Kroze fırında yedi dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde bekletilerek soğutuldu ve tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\text{Uçucu madde miktarı(\%)} = [(g_1 - g_2) / g_1] \times 100 - M \quad (3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

g_2 : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: Kullanılan örneğin nem miktarı (g)

2.2.4. Sabit Karbon Tayini

Örneğin uçucu madde, nem ve kül miktarları belirlendikten sonra sabit karbon yüzdesi aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (4)$$

2.3. Hammaddeye Uygulanan Bileşim Analizleri

2.3.1. Organik Ekstraktif Miktarı Tayini (Alkol-Benzende Çözünürlük)

Alkol-benzen karışımında çözünen madde miktarları, TAPPI T 204cm-97 standardına göre 2/1 oranında benzen alkol karışımı (33 hacim %95'lik etil alkol, 67 hacim benzen) ile karton krozeler içindeki örneğimiz 4 saat ekstrakte edilerek belirlenmiştir. Karışımda çözünen kısım, tam kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplanmıştır.

2.3.2. Holoselüloz Miktarı Tayini

Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise ve arkadaşları tarafından geliştirilen klorit yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem klor uygulanmasının yanı sıra, klorlama ve ClO_2 yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kullanılan bu yöntemle, holoselülozun %2-4 oranında kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır (Rydholm, 1965; Browning, 1967; Tank, 1978; Huş vd., 1975).

Klorit yönteminde holoselüloz miktarını belirlemek için 5,000 g havada kurutulmuş örneğimiz, 160 mL su, 1,500 g NaClO_2 ve 10 damla (0,5 mL) asetik asitle birlikte 250 mL'lik bir erlenmayere konularak bir termostat yardımıyla sıcaklığı 78 °C'ye ayarlanan su banyosunda bir saat süreyle muamele edilmiştir. Örneği koyduğumuz erlenin ağzı, ters çevrilen 50 mL'lik bir erlenle kapatıldı.

İşlem süresince erlen belirli zaman aralıklarında çalkalanarak karıştırıldı ve bir saat sonra karışıma 1,500 g NaClO_2 ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edildi. Bu işlem dört kez tekrar edildi. İşlem sonrasında süspansiyon bir buz banyosunda soğutulmuş krozeden süzüldü. Kalıntı önce asetonla ve daha sonra soğuk su ile yıkanarak 105 ±3 °C'de kurutuldu. Burada, asetik asit ortamın pH'sını 4.0 dolayında tutmakta ve reaksiyon

sonucunda ClO_2 çıkmasını sağlamaktadır. Çıkan ClO_2 lignini oksitleyerek, klorolignin halinde çözünmesini ve karbohidratlardan ayrılmasını sağlamaktadır (Huş vd., 1975).

2.3.3. Selüloz Miktarı Tayini

Örneğimizdeki selüloz oranının belirlenmesinde Kurscher ve Hoffner'in "Nitrik asit" yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, alkol-benzen ekstraksiyonuna uğratılmış yaklaşık 2,000 g örnek bir balona koyularak üzerine 10 mL 40° Be'lik HNO_3 ile 40 mL % 96'lık etil alkol karışımı ilave edilmiş ve soğutucu altında bir saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Bu süre sonunda balondaki sıvı, kroze yardımıyla süzülüş ve 10 mL HNO_3 ile 40 mL etil alkolden oluşan 50 mL'lik yeni karışım kroze üzerindeki deney örnekleri ile birlikte tekrar balona koyularak bir saat süreyle kaynatılmıştır. Bu işlem üç defa tekrarlanmıştır.

Süzme yapıldıktan sonra kroze de kalan deney örnekleri sıcak su ile yıkanmış ve $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır. Sonuç tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplanmıştır (Huş vd., 1975; Boran, 2003).

2.3.4. Hemiselüloz Miktarı Tayini

Hemiselüloz miktarı, holoselüloz miktarından selüloz miktarını çıkararak bulundu. Holoselüloz selüloz ve hemiselülozdan oluştuğu için holoselüloz miktarından selüloz miktarını çıkararak hemiselüloz miktarı belirlendi (Boran, 2003).

2.3.5. Lignin Miktarı Tayini

Lignin oranının tayin edilmesinde genellikle "Klason lignini" yöntemi kullanılır. Belirlenmiş koşullarda konsantre sülfürik asit karbohidratları hidrolizleyerek çözer ve aside dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir (Casey, 1961).

Lignin oranı, %72'lik sülfürik asidin kullanıldığı TAPPI T 222 om-02 standart yöntemine göre belirlendi. Bu yöntemde; ekstrakte edilmiş, havada kurutulmuş yaklaşık 1,000 g örnek bir behere koyularak üzerine $12-15^\circ\text{C}$ sıcaklıkta %72'lik H_2SO_4 ilave edilip 2 saat bekletildi. Bu süre sonunda beherdeki madde bir litrelik erlene konularak asit konsantrasyonu %3 olacak şekilde sıvı miktarı 560 mL'ye kadar destile su ile seyreltildi.

Karışım soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatıldı ve sonuç, ağırlığının yüzdesi olarak belirlendi.

2.4. Hammaddenin Elementel Analizi

Bu işlemde hammaddenin içerdiği karbon, oksijen, hidrojen ve azot içerikleri TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında yapılmıştır.

2.5. Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi

Hammaddenin ısıl değeri TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında yapılan elementel analiz sonucunda belirlenen azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarları kullanılarak Dulong-Berthelot formülü yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Kalorifik değer (MJ/kg)} = 0,3491C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0211 A + 0,1005 S - 0,0151 N \quad (5)$$

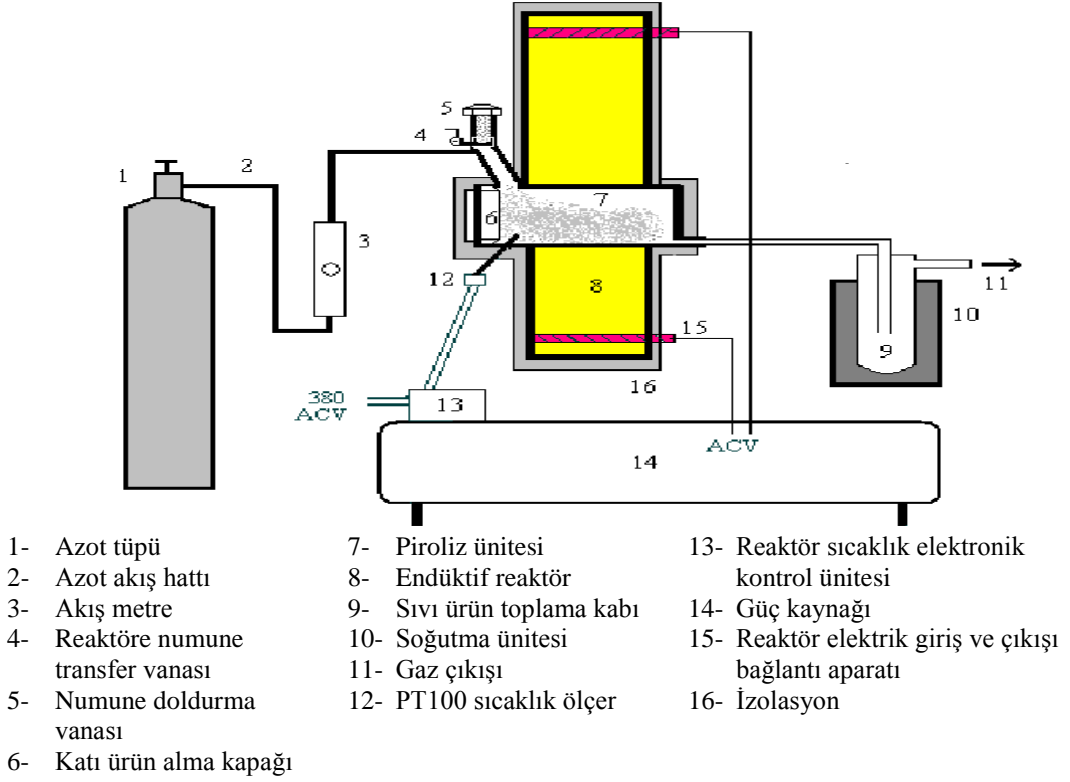
Burada C: karbon, H: hidrojen, O: oksijen, A: kül, S: kükürt ve N: azotu simgelemektedir.

2.6. Hammaddenin Piroli

Piroliz deneylerinde Şekil 8’de görülen 90 cm³ hacminde 316 paslanmaz krom-nikel sabit yataklı bir reaktör ile bunu saran 316 paslanmaz krom-nikel endiktüf bir reaktör kullanıldı. Deney süresince reaktör sıcaklığını ölçmek için reaktör içerisine PT 100 sıcaklık ölçer monte edildi. Sıcaklık ölçer bir güç kaynağı ve reaktöre verilen akıma karşı reaktörün göstermiş olduğu direnç yardımıyla, istenilen deney sıcaklığına erişilebilmektedir. Sıcaklık değeri güç kaynağının üzerine monte edilmiş olan sıcaklık elektronik kontrol ünitesi yardımıyla kontrol edildi. Deney düzeneğindeki tüm bağlantıların sızdırmazlıkları kelepçe ve sıvı contalarla sağlandı. Deney sistemi Şekil 8’de görülmektedir.

Piroliz buharlarını yoğuşturmak için kullanılan soğutma sistemi rodajlı cam malzemeden yapılmış, sızdırmazlıkları teflon bantla sağlanan ve sıvı azot ihtiva eden bir banyo içerisine yerleştirildi.

Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için piroliz sisteminin öncelikle istenilen sıcaklığa ulaşması sağlandı. Değirmende öğütülerek parçacık boyutlarına göre ayrılan havada kurutulmuş incir yaprağı örneklerinden istenilen parçacık boyutuna göre $2,00 \pm 0,01$ g hassas terazide tartılarak numune doldurma vanası yardımıyla reaktörün numune bekleme kısmına doldurularak vana kapatıldı. Sürükleyici gaz olarak kullanılacak olan azot gazı akış metre yardımıyla debisi ayarlanarak reaktör içerisine gönderildi. Belirlenen deney sıcaklığına gelmiş olan reaktör içerisinden azot gazı geçirilerek reaktör ortamının inert olması sağlandıktan sonra vana açılarak numune reaktörün içerisine gönderildi ve vana kapatıldı. Piroliz deneyleri; 40 dak süresince reaktör sıcaklığı deney sıcaklığında tutularak, gaz çıkışı gözlenmeyene kadar sürdürüldü. Deney sırasında çıkan buharlar reaktörden sıvı toplama ünitesine gönderildi ve sıvılaştırıldı. Sıvılaşmayan kısım ise bir tahliye hortumu yardımıyla atmosfere gönderildi. Sıvı toplama kabında birikmiş olan piroliz sıvısı sıvı azot banyosu içerisinden çıkartılarak sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelmiş olan piroliz sıvısı % 99'luk diklorometanla yıkanarak 250 mL'lik bir ayırma hunisine alındı. Burada bir saat kadar bekletildikten sonra sulu faz ve organik faz ayrıldı. Daha yoğun olan organik faz ayırma hunisinin altından alınarak 100 mL'lik bir balona aktarıldı ve döner buharlaştırıcıda içerisindeki diklorometan uçurulduktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Miktarı belirlenmiş olan piroliz sıvısı 50 mL destile pentanda bir gece bekletildi ve pentanda çözünen kısım 100 mL'lik başka bir balona alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Katı ürün miktarı reaktör içerisinde kalan katı ürün alınarak tartıldı ve miktarı belirlendi. Gaz ürün miktarı ise farktan belirlendi.



Şekil 8. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması

Deneyleerde incir yaprağı $1,000 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq$ mm parçacık boyutuna ayrıldı. Sürükleyici gaz akış hızı olarak 100, 200, 300 ve $400 \text{ cm}^3/\text{dak}$ seçildi ve piroliz sıcaklığı olarakta 400, 500, 600 ve $700 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklar seçildi.

İlk grup piroliz deneylerinde ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi araştırıldı. Bunun için 2,000 g hammadde reaktöre yerleştirildi ve ilk olarak 400, 500, 600 ve $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,150 \geq$ mm parçacık boyutu için ayrı ayrı 100, 200, 300 ve $400 \text{ cm}^3/\text{dak}$ sürükleyici gaz akış hızları için deneyler gerçekleştirildi. Sıvı, katı ve gaz ürün verimleri ile piroliz dönüşümü belirlendi.

Diğer grup deneylerde ise ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Bunun için 100, 200, 300 ve $400 \text{ cm}^3/\text{dak}$ olmak üzere 4 farklı sürükleyici gaz akış hızında ve ayrı ayrı 400, 500, 600 ve $700 \text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında deneyler yapıldı. Bu deneylerde parçacık boyutu, $\leq 0,150$ mm olarak seçildi.

Üçüncü grup deneylerde ise ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi araştırıldı. $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ sürükleyici gaz akış hızında 400, 500, 600 ve $700 \text{ }^\circ\text{C}$ piroliz sıcaklıklarında

ve $1,000 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda ürün dağılımları araştırıldı.

2.7. Piroliz Sıvı Ürünlerin Elementel Analizi

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlar ile bu kısımlardan elde edilen alt fraksiyonlara elementel analiz uygulandı. Bu amaçla numunedeki karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeriklerini belirlemek için TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında deneyler yapılmıştır.

3. BULGULAR

Bu bölümde deneysel işlemlerden elde edilen sonuçlar verilmiştir. İlk olarak, deneylerde kullanılan biyokütle örneğinin (incir yaprağı) nem, kül, uçucu madde içeriklerini belirlemek için kısa analizleri yapıldı. Biyokütlenin karbon, oksijen, hidrojen ve azot içeriklerini elementel analizi yapıldı. Daha sonra hammaddenin selüloz, hemiselüloz, holoselüloz, lignin ve organik ekstraktlarını belirlemek amacıyla bileşen analizleri yapıldı. İncir yaprağının bazı özellikleri belirlendikten sonra biyokütle örneğine uygulanan hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar tablolar ve grafiklerle verildi. Ayrıca piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın, sürükleyici gaz akış hızının ve parçacık boyutunun etkisi araştırıldı.

Deneysel sonuçlarda elde edilen sonuçlara göre incir yaprağının hızlı piroliz için biyokütle kaynağı olarak kullanılabilirliği belirlendi.

3.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

İncir yaprağından elde edilen ham örneğin nem, kül, uçucu madde miktarı ve sabit karbon yüzdesi Tablo 7’de verilmiştir, ayrıca hemiselüloz, selüloz, holoselüloz, lignin, organik ekstrat değerleri Tablo 8’de ve elementel analiz sonuçları ise Tablo 9’de verilmiştir.

Tablo 7. İncir yaprağının kısa analiz sonuçları

Kısa Analiz (Ağırlıkça %)	İncir yaprağı
Nem	10,71
Kül	10,65
Uçucu Madde	75,85
Sabit Karbon*	2,79

*Sabit C= 100- (Nem + Kül + Uçucu madde)

Tablo 8. İncir yaprağının bileşen analiz sonuçları

Bileşen (Ağırlıkça %)	İncir yaprağı
Selüloz	11,07
Holoselüloz	44,80
Hemiselüloz	33,73
Lignin	13,12
Organik Ekstrat	20,72

Tablo 9. İncir yaprağının elementel analiz sonuçları

Bileşen	İncir Yaprığı
Karbon	38,72
Hidrojen	5,52
Azot	2,48
Oksijen*	53,28
Isıl Değer (MJ/Kg)	14,25
H/C – O/C Molar Oranı	1,71-1,03

*Oksijen farktan hesaplandı

3.2. Piroliz Sonuçları

Yapılan piroliz deneyleri 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, $1,000 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq$ mm parçacık boyutlarında ve 100, 200, 300 ve 400 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızlarında incir yaprağı üzerine ürün verimlerinin değişimi incelenmiştir (Tablo 10-25).

Tablo 10. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C ve Parçacık boyutu: 1,000-0,425 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	62,13	29,12	37,87	33,01
200	59,99	28,88	40,01	31,11
300	62,93	30,08	37,07	32,85
400	65,96	31,92	34,04	34,04

Tablo 11. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C ve Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	55,05	27,00	44,95	28,05
200	54,99	28,05	45,01	26,94
300	59,02	29,97	40,98	29,05
400	60,11	29,99	39,89	30,12

Tablo 12. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C ve Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	60,79	33,95	39,21	26,84
200	59,89	33,77	40,11	26,12
300	61,07	33,86	38,93	27,21
400	58,53	34,00	41,47	24,53

Tablo 13. İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 400 °C ve Parçacık boyutu: $\leq 0,150$ mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	60,15	33,51	39,85	26,64
200	58,35	30,37	41,65	27,98
300	59,94	33,73	40,06	26,21
400	61,41	37,50	38,59	23,91

Tablo 14. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C ve Parçacık boyutu: 1,000-0,425 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	60,14	32,29	39,86	27,85
200	60,20	33,78	39,80	26,42
300	60,13	31,57	39,87	28,56
400	60,22	29,85	39,78	30,37

Tablo 15. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C ve Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	60,59	31,59	39,41	29,00
200	60,97	30,94	39,03	30,03
300	60,81	30,38	39,19	30,43
400	63,62	31,48	36,38	32,14

Tablo 16. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C ve Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	63,11	33,17	36,89	29,94
200	62,75	33,40	37,25	29,35
300	63,85	34,29	36,15	29,56
400	65,02	32,70	34,98	32,32

Tablo 17. İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 500 °C ve Parçacık boyutu: $\leq 0,150$ mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	68,27	35,78	31,73	32,49
200	69,84	35,97	30,16	33,87
300	71,58	37,02	28,42	34,56
400	70,38	37,17	29,62	33,21

Tablo 18. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C ve Parçacık boyutu: 1,000-0,425 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	73,88	38,45	26,12	35,43
200	72,85	39,51	27,15	33,34
300	74,02	37,19	25,98	36,83
400	71,81	37,97	28,19	33,84

Tablo 19. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C ve Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm					
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)	
100	77,84	39,11	22,16	38,73	
200	76,22	39,98	23,78	36,24	
300	79,33	40,16	20,67	39,17	
400	75,88	38,27	24,12	37,61	

Tablo 20. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C ve Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm					
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)	
100	76,30	39,12	23,70	37,18	
200	78,33	39,19	21,67	39,14	
300	76,49	40,24	23,51	36,25	
400	77,88	40,19	22,12	37,69	

Tablo 21. İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 600°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 600 °C ve Parçacık boyutu: $\leq 0,150$ mm					
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)	
100	79,49	40,62	20,51	38,87	
200	79,21	41,82	20,79	37,39	
300	76,33	39,12	23,67	37,21	
400	80,55	41,02	19,45	39,53	

Tablo 22. İncir yaprağının 1,000-0,425 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 700 °C ve Parçacık boyutu: 1,000-0,425 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	76,11	34,15	23,89	41,96
200	76,10	33,89	23,90	42,21
300	79,95	36,81	20,05	43,14
400	74,97	32,45	25,03	42,52

Tablo 23. İncir yaprağının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

Piroliz sıcaklığı: 700 °C ve Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	76,46	30,14	23,54	46,32
200	78,79	29,86	21,21	48,93
300	77,81	31,13	22,19	48,68
400	77,35	30,27	22,65	47,08

Tablo 24. İncir yaprağının 0,250-0,150 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

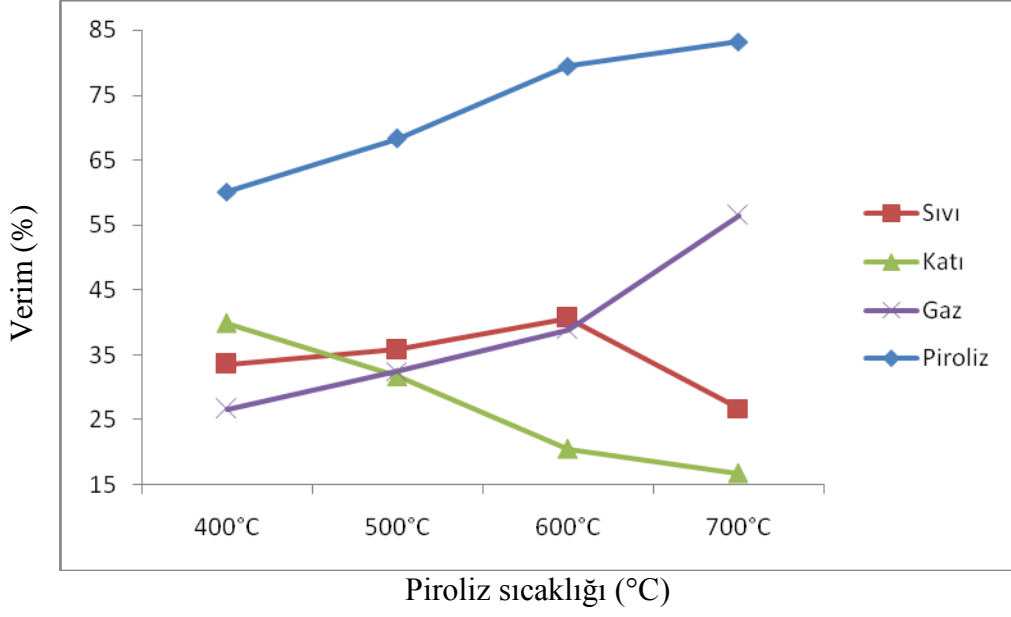
Piroliz sıcaklığı: 700 °C ve Parçacık boyutu: 0,250-0,150 mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	79,73	28,17	20,27	51,56
200	81,20	27,96	18,80	53,24
300	79,87	29,01	20,13	50,86
400	80,10	29,57	19,90	50,53

Tablo 25. İncir yaprağının $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

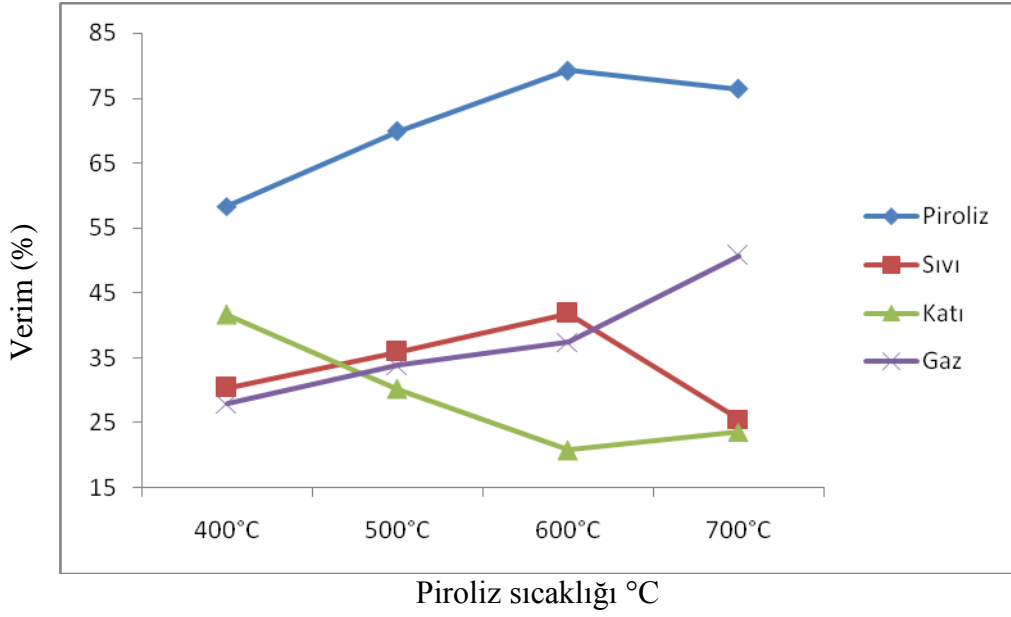
Piroliz sıcaklığı: 700 °C ve Parçacık boyutu: $\leq 0,150$ mm				
Azot akış hızı	Piroliz dönüşümü (%)	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
100	83,20	26,78	16,80	56,42
200	76,36	25,61	23,64	50,75
300	76,04	24,77	23,96	51,27
400	80,39	24,92	19,61	55,47

3.2.1. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

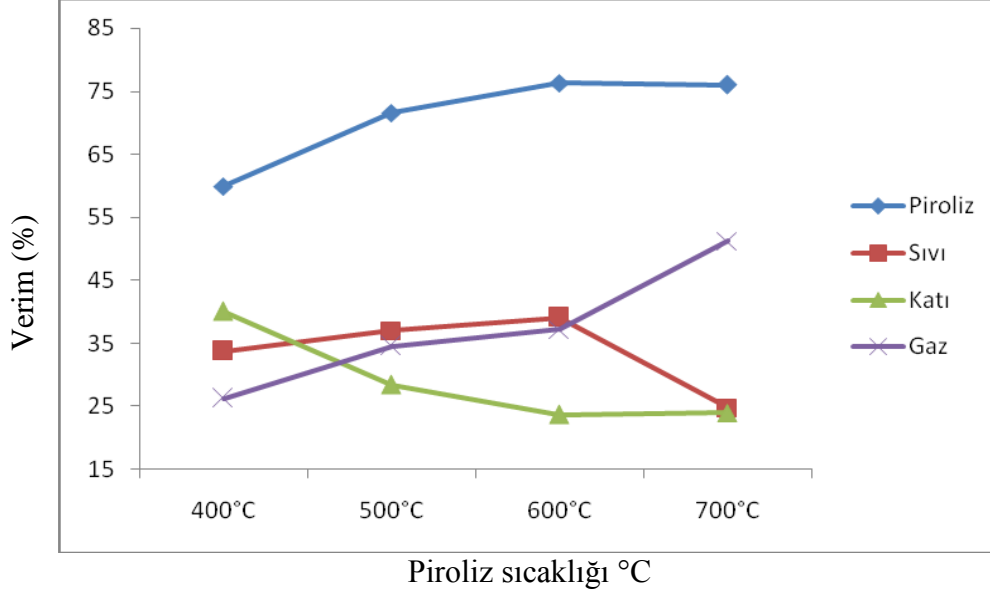
Yapılan deneylerde dört farklı piroliz sıcaklığı kullanıldı. Elde edilen deney sonuçlarına göre en yüksek sıvı ürün verimine $\leq 0,150$ mm parçacık boyutunda ulaşılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği parçacık boyutunda piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 9 – 12).



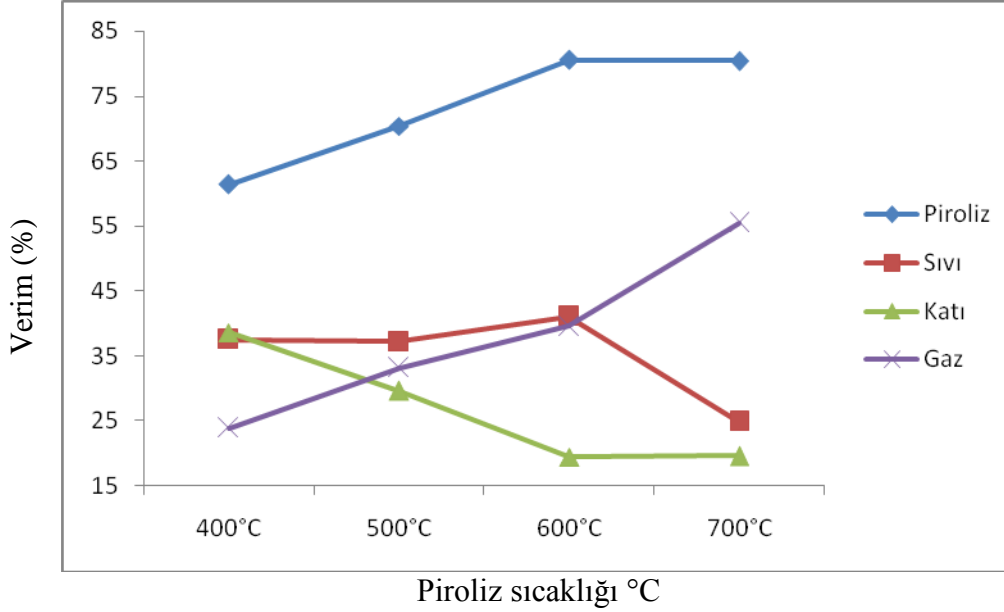
Şekil 9. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 10. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 11. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve $300 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 12. İncir yaprağının pirolizi için $\leq 0,150$ mm parçacık boyutu ve $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi

Sıcaklığa karşı verim grafikleri (Şekil 9 – 12) incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ulaşıldığı gözlenmiştir. Şekil 11'de görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkması ile piroliz dönüşümünün genellikle artış gösterdiği, bu artışa $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın neden olduğu, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra ise

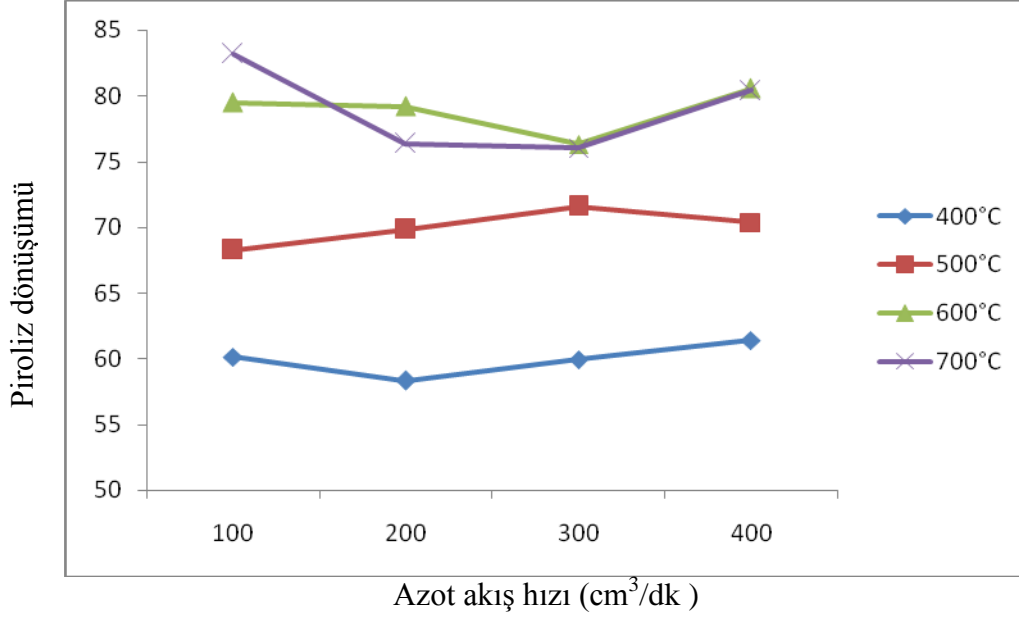
gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Sıcaklık 400 °C'den 700 °C'ye çıkması ile piroliz dönüşümü % 59,94'den % 76,04'e kadar yükseldiği görülmüştür.

Grafikler incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine %41,82 ile 600 °C'de ve 200 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında ulaşılmıştır. En iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği şartlarda piroliz dönüşümü % 79,21 olurken, katı ürün verimi % 20,79, gaz ürün verimi ise % 37,39 olarak bulunmuştur.

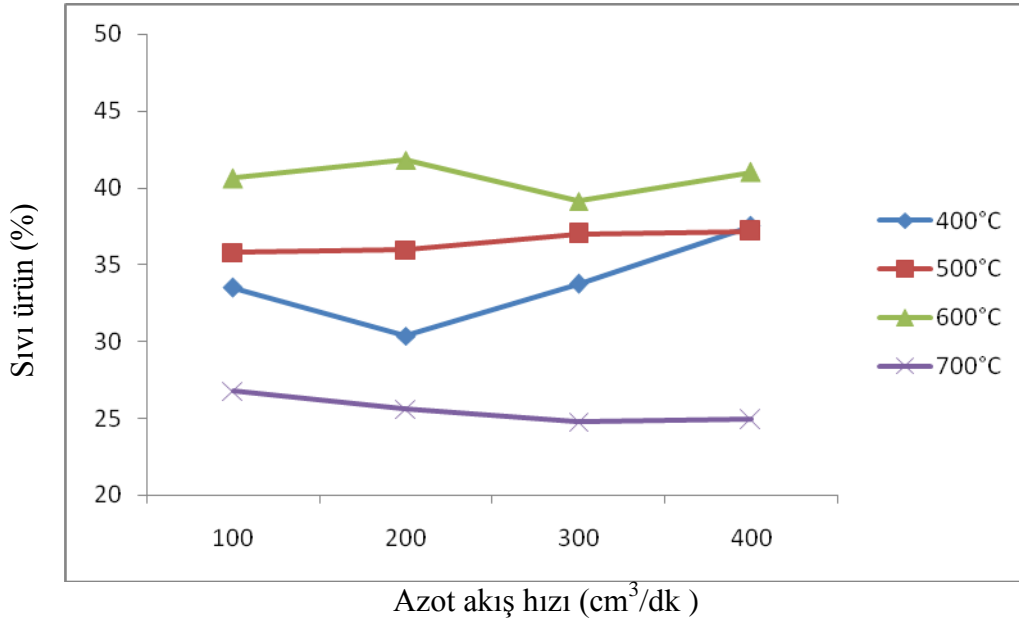
Şekil 9–12'deki grafiklere bakıldığında sıcaklık artışıyla katı ürün veriminde sürekli bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Katı ürün veriminin en düşük olduğu sıcaklık 700 °C ve bu sıcaklıktaki katı ürün verimi % 16,80' dir. Yine grafiklere bakıldığında gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığının artması ile önce fazla değişmediği fakat piroliz sıcaklığının 700 °C'ye çıkmasıyla ani bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Diğer taraftan elde edilen en yüksek gaz ürün veriminin 700 °C'de % 56,42 olduğu görülmüştür. Bu durum piroliz sıcaklığının yükselmesi ile gaz ürün veriminin artması ve katı ürün veriminin azalması ile açıklanabilir.

3.2.2. Ürün verimi Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

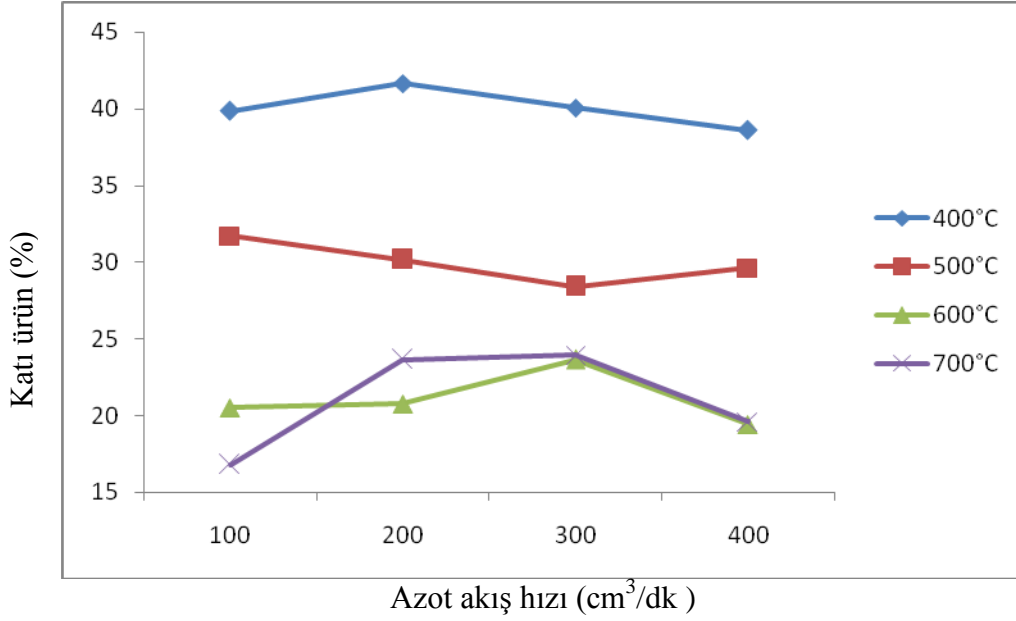
Bu bölümde ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. Deneylerde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği $\leq 0,150$ mm parçacık boyutundaki incir yaprağı seçildi. Elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir. (Şekil 13–16).



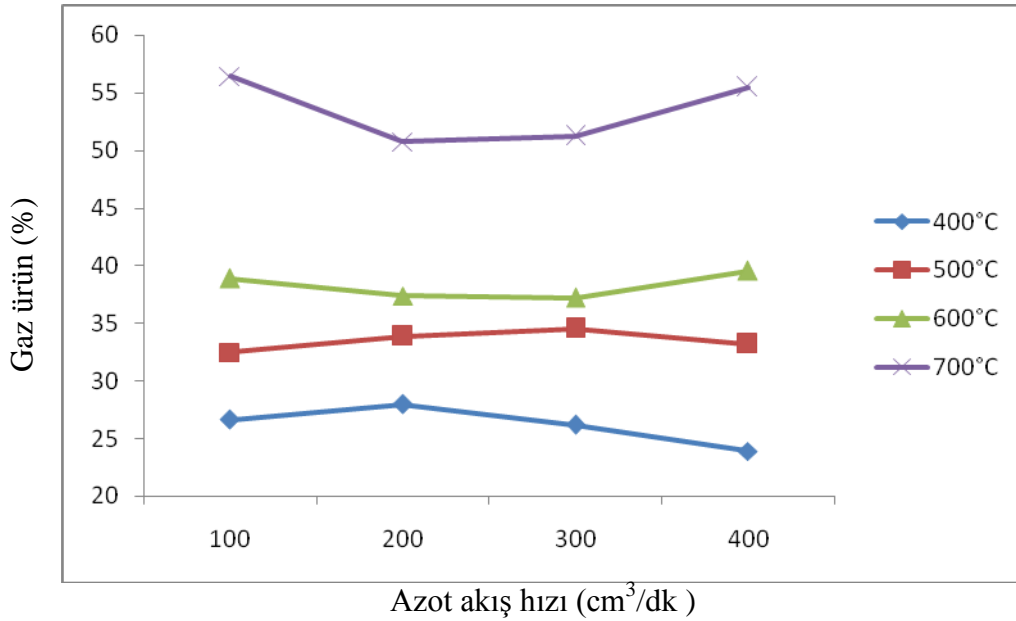
Şekil 13. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 14. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda sıvı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 15. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 16. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutlu incir yaprağının pirolizinde değişik sıcaklıklarda gaz ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi

Şekil 13 incelendiğinde piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızınının 100 cm³/dak olduğu durumda en yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C sıcaklıkta, 100 cm³/dak azot gazı akış hızında % 83,20 ile ulaşılmıştır. Diğer sıcaklık dönüşüm ve sürükleyici gaz akış hızı değerleri: 400 °C' de % 61,41 ve sürükleyici gaz akış

hızı 400 cm³/dak, 500 °C' de, % 71,58 piroliz dönüşümü ve sürükleyici gaz akış hızı 300 cm³/dak, 600 °C' de % 80,55 piroliz dönüşümü 400 cm³/dak olarak görülmüştür.

Azot gazı akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde (Şekil 14) 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin fazla değişmediği gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 600 °C' de 200 cm³/dak azot gazı akış hızında % 41,82 ile ulaşıldığı tespit edilmiştir.

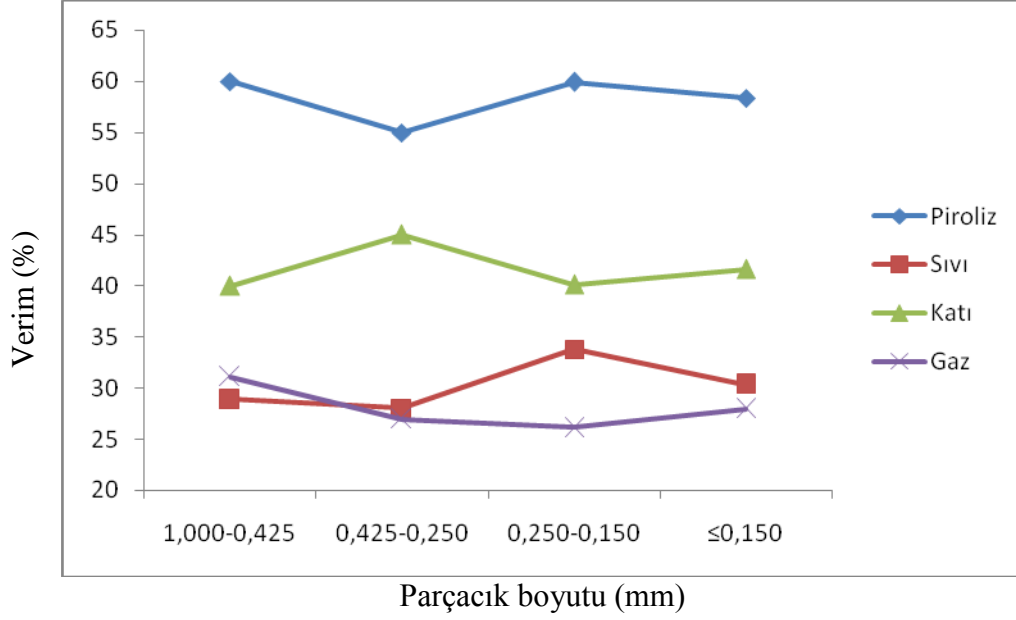
Katı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisine bakıldığında (Şekil 15) , sıcaklık 400 °C sıcaklığında azot gazı akış hızı 100 cm³/dak' dan 400 cm³/dak' ya yükseldiğinde katı ürün veriminde fazla bir düşüş olmadığı, 500 °C sıcaklıklarda azot gazı akış hızı 100 cm³/dak' dan 400 cm³/dak' ya yükseldiğinde katı ürün veriminde fazla bir düşüş olmadığı ancak 400 °C' deki ürün verimlerine göre bir düşüş gösterdiği, 600 ve 700 °C sıcaklıklarda azot gazı akış hızı 100 cm³/dak' dan 400 cm³/dak' ya yükseldiğinde katı ürün veriminin hemen hemen aynı seviyelerde olduğu ancak 400 ve 500 °C' deki ürün verimlerine göre çok daha düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile katı ürün veriminin çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının 100'den 400 cm³/dak'ya çıkmasıyla katı ürün veriminin 400 °C' de % 39,85'den % 38,59'a, 500 °C' de % 31,73'den % 29,62'ye düştüğü, 600 °C' de % 20,51'den % 19,45 e düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durumun sürükleyici gaz akış hızının artması ile piroliz buharlarının piroliz ortamında daha az kalması ve bunun sonucunda koklaşmanın önlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik (Şekil 16) incelendiğinde, sürükleyici gaz akış hızının artması gaz ürün verimini belirgin bir şekilde değiştirmedeği gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda azot akış hızının artmasıyla gaz ürün veriminde hafifte olsa bir düşüş gözlenirken yüksek sıcaklıklarda bu durumun tersi gözlenmektedir.

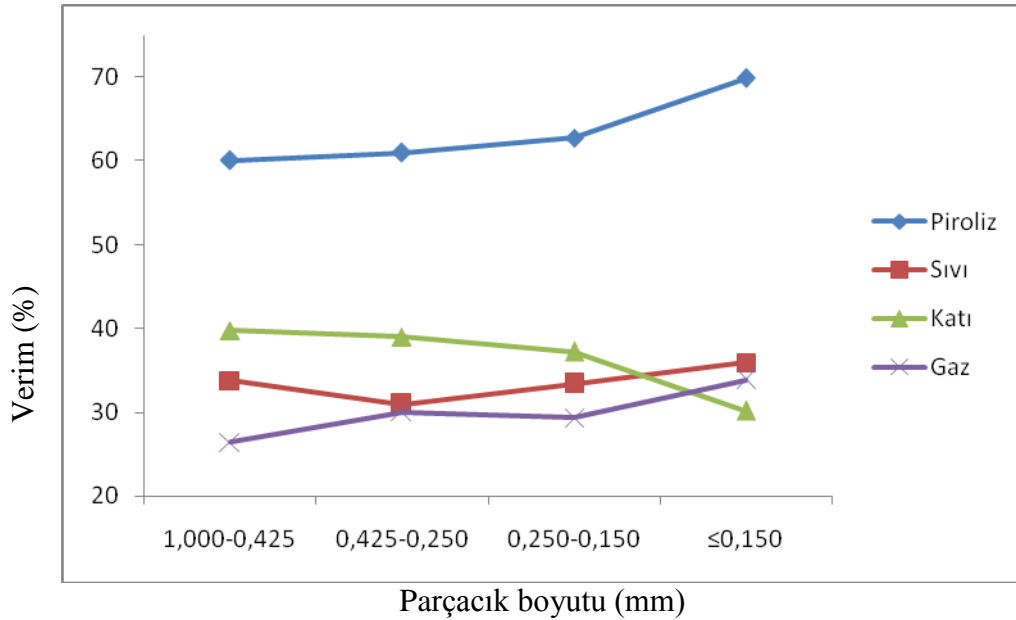
3.2.3. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi

Ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisini araştırmak için, değişik piroliz sıcaklıklarında 200 cm³/dak azot gazı akış hızında $0,425 < D_p < 1,000$ mm, $0,250 < D_p < 0,425$ mm, $0,150 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,150$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda piroliz ürün verimlerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Azot akış hızının 200 cm³/dak seçilmesinin nedeni hızlı piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün veriminin elde

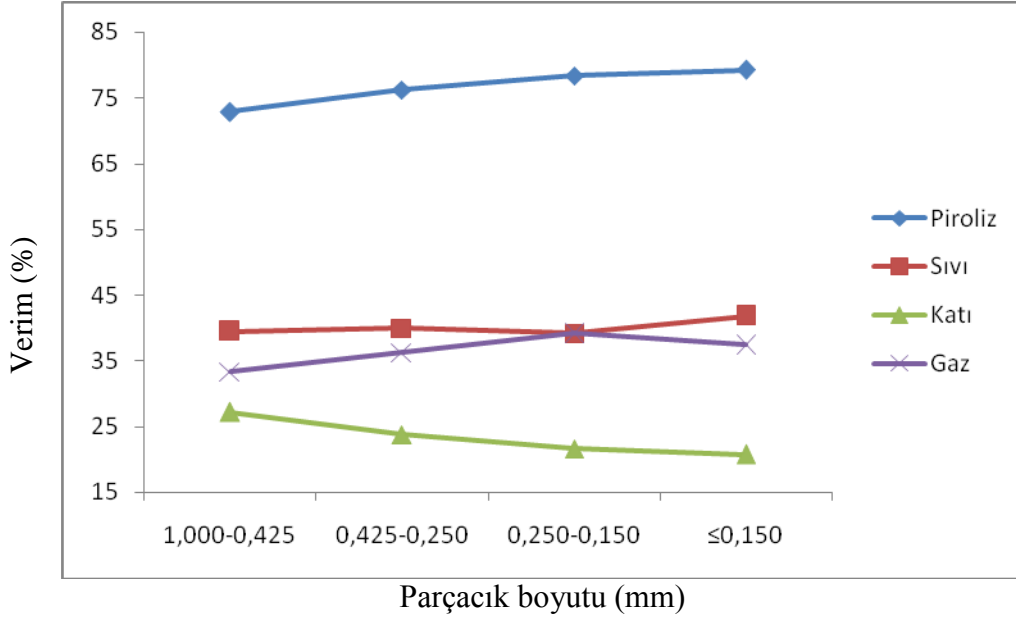
edildiği optimum sürükleyici gaz akış hızı olmasından kaynaklanmaktadır. Grafikler aşağıdaki gibi verilmiştir. (Şekil 17- 20).



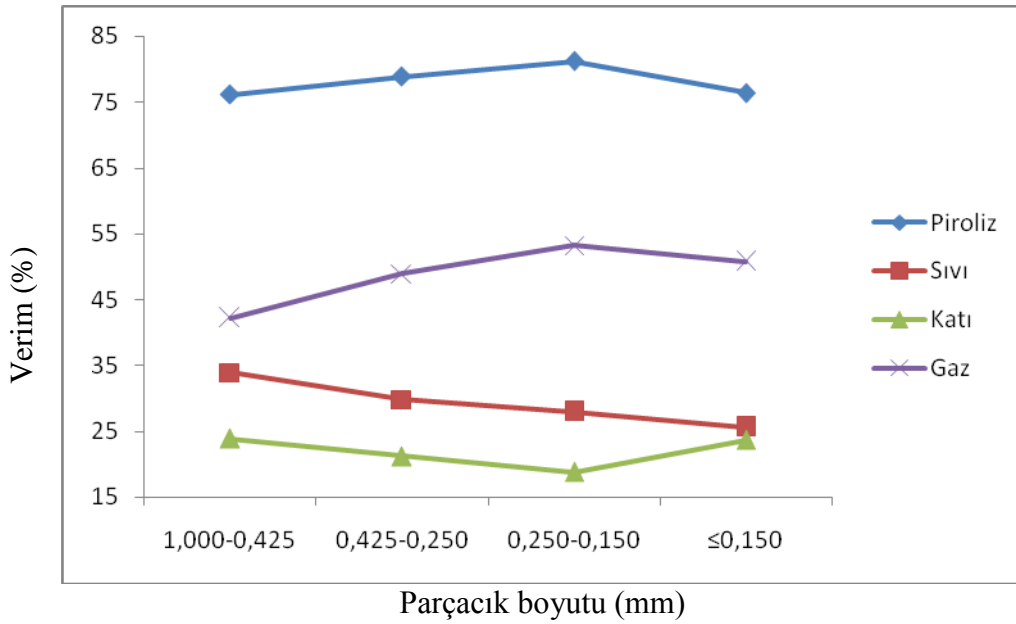
Şekil 17. 400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 18. 500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 19. 600 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 20. 700 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında incir yaprağının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi

Piroliz ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisinin incelendiği bu kısımda (Şekil 17–20) dört farklı piroliz sıcaklığı için parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün verimlerinde belirgin bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir. Hızlı piroliz uygulamalarında piroliz için kullanılan biyokütlenin parçacık boyutu 1,000 mm' den daha düşük olması ürün veriminin artmasında belirgin bir etkiye sahip değildir. Fakat parçacık

boyutun 1,000 mm'nin üzerinde seçilirse bu kez parçacık boyutu piroliz ürün verimini daha büyük oranda etkileyecektir. 600 °C sıcaklıkta 200 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında $0,425 < D_p < 1,000$ mm, $0,250 < D_p < 0,425$ mm, $0,150 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,150$ mm parçacık boyutları için sıvı ürün verimleri sırasıyla % 39,51, % 39,98, % 39,19 ve % 41,82 olarak belirlenmiştir. Bu da bize parçacık boyutunun küçülmesi ile az da olsa sıvı ürün veriminde bir artma olduğunu göstermektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

İncir yaprağının kısa analizleri yapılmış ve yapılan analizler neticesinde nem % 10,71, kül % 10,65, uçucu madde % 75,85 ve sabit karbon 2,79 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre incir yaprağının biyokütle kaynağı olarak kullanılabilmesinin uygun olabileceği düşünülmektedir. Nem içeriğinin artması biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılmasında enerji değerinin düşmesi, sıvı ürünün su içeriğinin fazla olması, biyokütlenin oksijen ihtivasının fazla olması gibi bazı olumsuz durumlar oluşturacaktır. Benzer şekilde kül içeriğinin fazla olmasında biyokütle örneğinin reaktör içerisinde korrozif etki oluşturmasına ve katı ürün veriminin yüksek kalmasına neden olacaktır.

İncir yaprağının bileşen analiz sonuçlarına bakıldığında % 11,07 selüloz, % 44,80 holoselüloz, % 33,73 hemiselüloz, % 13,16 lignin ve % 20,72 organik ekstraktif içerdiği tespit edilmiştir. Holoselüloz oranının yüksek oluşu alifatik yapının daha ağırlıklı olduğuna, lignin içeriğinin yüksek oluşu da aromatik içeriğinin yüksek olduğunu gösterir. Genellikle piroliz sıvısında bulunan fenolik ve aromatik yapılar ligninin parçalanmasından oluşmaktadır, bu nedenle lignin içeriği ne kadar fazlaysa piroliz sıvısındaki aromatik bileşiklerin oranı o kadar fazla olur.

İncir yaprağının elementel analiz sonuçlarına göre % 38,72'si karbon, % 5,52'si hidrojen, % 2,48' i azot ve % 53,28' ini oksijenden oluşmaktadır. H/C oranı 1,71 olarak belirlenmiş olup bu oranın 1–2 değerleri arasında olması ilgili biyokütlenin sıvı yakıt olarak kullanılmasının uygun olabileceği anlamı taşımaktadır. İncir yaprağının H/C oranı sıvı yakıt değerleri sınırlarında olduğu için biyoyakıt olarak kullanılabilmesi kanaati oluşmaktadır. H/C değerinin 1'in altında olması biyokütlenin katı yakıt olarak, 4 civarında olması gaz yakıt olarak kullanılabilineceğini göstermektedir (URL1).

O/C oranı 1,03 olarak bulunmuş olması biyokütlenin oksijen oranının karbon oranından yüksek olması anlamına gelir. Oksijen değerin yüksek olması enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durum incir yaprağının enerji kaynağı olarak kullanılmasında olumsuz bir sonucu beraberinde getirmektedir. Fakat piroliz sıvısına uygulanacak iyileştirme teknikleriyle bu durum bertaraf edilerek enerji değeri yükseltilebilmektedir. İncir yaprağının üst ısıl değeri 14,25 MJ/kg bulunmuştur.

Yapılan hızlı piroliz deneylerinde ilk olarak, 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, $1,000 > D_p > 0,425$ mm, $0,425 > D_p > 0,250$ mm, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq$ mm parçacık boyutlarında ve 100, 200, 300 ve 400 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızlarında ürün verimlerinin değişimi araştırılmıştır.

Gerçekleştirilen deneylerin ilk gurubunda sıcaklığın piroliz ürün verimine etkisi incelenmiştir. Piroliz yöntemi biyokütleye uygulanan ısıl dönüşüm proseslerinden biri olduğu için sıcaklık piroliz ürün verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık piroliz ürün verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Isıtma hızının 200 °C/dak olduğu deneylerde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıcaklığının ürün verimine etkisinin en iyi şekilde belirlendiği parçacık boyutu $D_p \leq 0,150$ mm ve sürükleyici gaz akış hızı olarak 100 cm³/dak olduğu tespit edilmiştir. Bu şartlar altında gerçekleştirilen deneylerde piroliz sıcaklığının ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C'de ulaşıldığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye çıkması ile piroliz dönüşümünün sürekli bir artış eğiliminde olduğu görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklığın yükselmesi ile katı ürün veriminin azalma ve gaz ürün veriminin artma eğiliminde olmasıdır. Buna paralel olarak sıcaklık artışıyla katı ürün veriminde sürekli bir değişim olduğu gözlenmiştir. Katı ürün veriminin sıcaklık arttıkça sürekli düşüş göstermesi sıcaklığın yükselmesiyle biyokütle örneğinin piroliz sırasında daha uçucu bileşenlere parçalanmasına neden olmasından kaynaklanmaktadır.

Gerçekleştirilen deneylerin ikinci aşamasında ise piroliz ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Sıvı ürün veriminin maksimum bir değere çıkabilmesi için piroliz sırasında reaktör ortamında bulunan piroliz buharlarının belirli bir zaman için o ortamda tutulmaları gerekir. Bu sürenin artması veya azalması pirolizden elde edilecek sıvı ürün miktarını azaltacaktır. Bu çalışmada sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. $\leq 0,150$ mm parçacık boyutundaki hammadde kullanılarak deneyler gerçekleştirildi. 100, 200, 300 ve 400 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C'de ulaşıldığı gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine %41,82 ile 200 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında ulaşılmıştır. En iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği şartlarda piroliz dönüşümü % 79,21 olurken, katı ürün verimi % 20,79, gaz ürün verimi ise % 37,39 olarak bulunmuştur.

Sürükleyici gaz akış hızının fazla olması piroliz buharlarının ikincil dönüşümlere maruz kalmadan direkt reaktör ortamından uzaklaştırılmasına neden olduğu için sıvı ürün

verimini artırmaktadır. Fakat sürükleyici gaz akış hızının gereğinden fazla olması çıkan buharların soğutucu sistemde tamamen yoğuşmalarını zorlaştırmaktadır (Yaman, 2004).

Yapılan çalışmalar sonucunda, kullanılan reaktör sistemi için incir yaprağının hızlı pirolizinde maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için en ideal sürükleyici gaz akış hızının $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ olduğu belirlenmiştir.

Gerçekleştirilen üçüncü grup deneylerde ise piroliz ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi incelemek amacıyla dört farklı parçacık boyutu kullanılmıştır ($1,00 > D_p > 0,425 \text{ mm}$, $0,425 > D_p > 0,250 \text{ mm}$, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq \text{mm}$). Yapılan denemeler sonucunda parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün veriminde net bir değişim gözlenmemiştir. Hızlı piroliz uygulamalarında piroliz için kullanılan biyokütlenin parçacık boyutu 1 mm ' den daha düşük olması ürün veriminin artmasında belirgin bir etkiye sahip değildir. $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 200 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında $1,000 > D_p > 0,425 \text{ mm}$, $0,425 > D_p > 0,250 \text{ mm}$, $0,250 > D_p > 0,150$ ve $0,150 \geq \text{mm}$ parçacık boyutları için sıvı ürün verimleri sırasıyla % 39,51, % 39,98, % 39,19 ve % 41,82 olarak belirlenmiştir.

Hızlı piroliz deneylerinde $2,000 \text{ mm}$ parçacık boyutuna kadar piroliz ürün verimlerinde büyük oranda bir değişim gözlenmezken, $2,000 \text{ mm}$ parçacık boyutunun üzerine çıkıldığı zaman parçacık boyutunun değişmesiyle ürün veriminde önemli oranda değişim olduğu bilinmektedir (Açıkgöz vd., 2004).

5. ÖNERİLER

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji günümüzde ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan karşılanmakta ve özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Enerji tüketiminin hızlı bir şekilde artması nedeniyle mevcut olan fosil yakıtlar talebi karşılayamamakta; üretim, çevrim, taşınım ve tüketim esnasında da büyük oranda çevre kirlenmesine de yol açmaktadır. Bu nedenlerden dolayı günümüz dünyasında fosil yakıtların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımları teşvik edilmektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışmada biyokütle'den yenilenebilir sıvı yakıt elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için incir yaprağı biyokütle örneği olarak seçildi ve bundan elde edilen sıvı ürünler ve sıvı ürünlerin bileşimleri ile bu sıvı ürünlerin verimlerine hangi parametrelerin ne oranda etki ettikleri belirlenmiştir. Bu amaçla, sıvı ürün eldesi laboratuvar ölçekli bir reaktörde gerçekleştirilerek endüstriye yönelik daha ileri çalışmalar için bu tip veya daha ileri düzeyde piroliz sistemleri incir yaprağının sıvı yakıt eldesi için kullanılabilineceğini düşündürmektedir.

Ayrıca incir yaprağının pirolizi sonucu yapılacak karakterizasyon analizleri ile de incir yaprağından elde edilebilecek birçok organik maddeden özel kimyasal maddeler oluşturulabileceği ve bu sebeple incir yaprağının kimyasal madde eldesi için bir hammadde olarak kullanılabilineceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, yapılan çalışmalar alternatif enerji elde edilebilmesi adına büyük önem arz etmektedir. Biyokütle kaynağından elde edilecek sıvı ürünlerin enerji sorunlarına bir alternatif olacağı petrol eşdeğeri olarak ve kimyasal hammadde olarak da kullanılabilineceği düşüncesiyle yapılacak çalışmaların artarak devam etmesi birçok kazancı da beraberinde getirecektir.

Bu çalışmanın ileride yapılacak olan pirolizle ilgili çalışmalarımıza katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Daha farklı biyokütle kaynakları kullanılarak daha farklı piroliz sistemlerinde, örneğin ısıtma hızının, örnek ve reaktör duvarı arasındaki ısı transferinin ve reaktör şeklinin daha farklı olduğu sistemlerde incir yaprağının elde edildiğinden daha iyi sıvı ürünler elde edilebileceği düşünülmektedir.

Hızlı pirolizin esas amacı petrol türevi yakıtlara eşdeğer sıvı yakıt elde etmek olduğu için sıvı ürün veriminin olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Bundan sonraki

Çalışmalarda, elde edilen piroliz sıvısının kalitesinin saptanması ile ilgili çalışmalar yapılması dūřünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Açıkğöz, C., Onay, O. ve Kockar, O.M., 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 417–429.
- Adam J, B.M.ve Me´sza´ros, E., 2005. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. Fuel, 84,1494–502.
- Aksoy, A.Ş. ve Acaroğlu, M., 1994. Biyomastan Enerji Eldesinde Yeni Bir Enerji Bitkisi ‘*Miscanthus Sinensis*’, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 445-460.
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M.E., Bouzga, A. ve Stöcker, M., 2006. Evaluation of various types of AL-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis fort he production of bio-fuels and chemicals, Fuel, 85, 2202-2212.
- Artok, L. ve Schobert, H.H., 2000a. “Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under nitrogen atmosphere”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,54,215-233.
- Artok, L. ve Schobert, H.H., 2000b. “Reaction of carboxylic acids under coal liquefaction conditions: 1. Under hydrogen atmosphere”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 54,235-246.
- Ateş, F., Pütün, A. E. ve Pütün, E., 2005. Catalytic pyrolysis of perennial shrup, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmsphere, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73, 299-304.
- Ates, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalysts, Energy Conversion and Management, 46, 421-432
- Ateş, F., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts, Fuel, 85, 1851-1859.
- Ayvaz, Z. Bilmediğimiz Tehlikeleriyle Fosil Yakıtlar, Ekoloji Magazin Dergisi Sayı:6 Nisan-Haziran, 2005.
- Becidan, M., Skreiberg, Q. ve Hustad, J.E., 2007. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 207-213.
- Beis, S.H., Onay, Ö. ve Koçkar, Ö.M., 2002. Fixed-bed pyrolysis safflower seed:influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, Renewable Energy, 26, 21-32.
- Boran, S., 2003. Antrakinin Kullanılarak veya Kullanılmadan Sülfat Yönteminin Etil Alkol veya Etilen Glikolle Modifiye Edilmesinin Hamur ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Boyle, G., 1996. Renewable Energy; Power for a Sustainable Future, Oxford University Press, United Kingdom.
- Boztepe, M., 2009. Enerji ve Çevre, EES 487 Yeni Enerji Kaynakları.
- BP, 2013. British Petroleum. Statistical Review of World Energy 2012.
- Bridgwater, A.V. and Cottam, L.M., 1992. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Energy & Fuels, 6, 113-120.
- Bridgwater, A.V., Meier, D. ve Radlein, D., 1999. An overview of fast pyrolysis of biomass.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., 2002, A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 181-248.
- Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.
- Bridgwater, T., 2006. Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768.
- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry, 1-2, Interscience Publishers, New York.
- Çağlar, A., Demirbaş, A., 2000. Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis, Energy Conversion and Management, 41, 749-756.
- Çağlar, A. and Demirbaş, A. 2002. Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. Energy Conversion and Management, 43, 109-117.
- Casey J.P., 1961. Pulp and Paper Second Edition, Interscience Publishers Inc., New York, 2.
- Chen, C., Gao, J. S. ve Yan, Y. J., 1997. “(Original preasphaltenes and asphaltenes in coals”, Fuel Processing Technology, 55, 143-151.
- Czernik, S. ve Bridgwater, A.V., 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, Energy&Fuels, 18, 590-598.
- ÇO, 2004 Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye Çevre Atlası, Ankara.
- ÇŞB, 2013. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. Enerji ve Çevre raporu, Ankara.
- Demirbaş, A., 1996. “Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes”, Energy Conversion & Management, 39, 685-690.
- Demirbaş, A., 1984. Comparison of Supercritical-Gas Extraction and Catalytic Products of Oriental Beech Wood, Chim. Acta. Turc., 12, 2, 327-331.

- Demirbaşı, A., 2000b. "Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass", *Energy Conversion & Management*, 41, 633-646.
- Demirbaşı, A., 2000c, "Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass", *Energy Conversion & Management*, 41, 1601-1607.
- Demirbaşı, A. 2001. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. *Fuel*, 80, 1885-1891.
- Demirbaşı, A., 2004. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 803-815.
- DEKTMK, 2012. Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi. Enerji Raporu, Ankara.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Bernalte, A., F.J., Ramiro, A. and Gonzales, J.F., 1996. Pyrolysis of two agricultural residues: Olive and grape bagasse. Influence of particle size and tempature, *Biomass Bioenergy*, 11, 397-409.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J. ve Gonzales&maria J., Moreno, J.F., 1997. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 70, 400-410.
- Encinar, J.M., Beltrân, F.J., Ramiro, A. ve Gonzâlez, J.F., 1998. "Pyrolysis/Gasification of Agricultural Residues by Carbon Dioxide in the Presence of Different Additives: Influence of Variables", *Fuel Processing Technology*, 55, 219-233.
- EREC ve Greenpeace, 2008. Türkiye Enerji Devrimi: Sürdürülebilir bir Türkiye için Enerji Yol haritası. European Renewable Energy Council ve Greenpeace.
- ETKB, 2013. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Mavi Kitab, Ankara.
- Fagbemi, L., Khezami, L. ve Capart, R., 2001. Pyrolysis Products from Different Biomasses, *Applied Energy*, 69, 293-306.
- Ganesh, A. ve Banarjee, R., 2001. "Biomass Pyrolysis for Power Generation – A Potential Technology", *Renewable Energy*, 22, 9-14.
- Gani, A. ve Naruse, I., 2007. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, *Renewable Energy*, 32, 649-661.
- Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J. ve Roy, C, 2001. "Co- pyrolysis of Sugarcane Bagasse with Petroleum Residue Part I. Thermogravimetric Analysis", *Fuel*, 80, 1245-1258.
- Garcia, L., Salvador, M.L., Arauzo, J. ve Bilbao, R., 2001. Catalytic pyrolysis of biomass: influence of the catalyst pretreatment on gas yields, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58, 491-501.
- Gerçel, H.F. ve Pütün, E., 2002. Fast pyrolysis on sunflower-press bagasse: Effect of sweeping gas flow rate, *Energy Sources*, 24, 451-460.

- Gerçel, H.F., 2002. Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse, Bioresource Technology, 85, 113-117.
- Gharieb, H.Kh., Faramawy, S. ve Zaki, N.N., 1995. "Liquefaction of Cellulosic Wastes: V. Water Formation and Evaluation of Pyrolytic Char as a By-product of Pyrolysis Reaction", Fuel Science and Technology Int'l., 13,7, 895-909.
- Ghetti, P., Ricca, L. ve Angelini, L., 1996. Thermal Analyses of Biomass and Corresponding Pyrolysis Products, Fuel, 75, 5, 565-573.
- Glasser, W.G., 1985. "Lignin, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", Elsevier Applied Science Publishers, 3, 61-76.
- Goyal, H.B., Seal, D. ve Saxseno, R.C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, 504-517.
- Görgün, T., 2009. Yenilenebilir Enerjiler ve Teknolojileri, İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi.
- Groscurth, H.-M., Almeida, A. De., Bauen, A., Costa, F.B., Ericson, S.-O., Giegrich, J., Grabcevvski, N.Von., Hail, D.O., Hohmeyer, O., Jörgensen, K., Kern, C, Kühn, I., Löfstedt,R., Mariano J.Da.S., Mariano, P.M.G., Meyer, N.I., Nielsen, P.S., Nunes, C, Patyk, A.,Reinhardt, G.A., Rosillo-Calle, F., Scrase, I. ve Widmann, B., 2000. "Total Costs and Benefits of Biomass in Selected Regions of the European Union", Energy, 25, 1081-1095.
- Guthrie, R.D., 2000. "Thermolysis of organic compounds under H₂", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 54, 89-107.
- Güneş, Ahmet M. 2010. İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'nden Kyoto Protokolü'ne Küresel Isınmaya Karşı Uluslararası Alandaki Hukuki Gelişmeler, Türkiye Barolar Birliği Dergisi, 87, 43.
- Harvey, J. P., 1998. Water quality, sediment, benthos and fisheries baseline survey: River Don Water Injection Dredging, Report to British Waterways.
- Haykırı-Acma, H., Yaman, S. ve Kucukbayrak, S., 2006. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed, Renewable Energy, 31, 803-810.
- Huş, S., Tank, T. ve Göksel, E., 1975. Türkiye (Tarsus Karabucak)'de yetişen okalıptüs türü odunlarının morfolojik yönden etüdü ve yarıkimyaal selülozunun kağıt sanayinde değerlendirilme imkanları, TÜBİTAK Yayınları, 275.
- IEA, 2012. International Energy Agency. World Energy Outlook 2012, IEA, Paris.
- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., Antonakoi, E.V., Papazisi, K.M., Lappas, A.A. ve Attanassiou, C., 2009. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 750-762.

- IPCC, 2013. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- IPCC, 2014. Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jarvis, M., 2004. "Biomass Pyrolysis of Extractive Compounds", *Literature Review*.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. and Sakata, Y. 2005. Comparative studies of oilcompositions produced from sawdust, rice husk, lignin ve cellulose byhydrothermal treatment. Fuel, 1-10.
- Karamanay, M., 2007. Hızlı Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Keleş, S., Bilgen, S. ve Kaygusuz, K., 2009. Türkiye'nin enerji açılımları, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 290.
- Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA.
- Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2000. Fix-Bed Pyrolysis of Hazelnut Shell: A study on mass transfer limitations on product yields and characterization of the pyrolysis oil, Energy Sources, 22, 913-924.
- Küçük, M. M. ve Demirbaş, A., 1997. "Biomass Conversion Processes", Energy Conversion and Management, 38, 2, 151-165.
- Lapidus, A., Krylova, A., Paushkin, Y., Rathousky, J., Zukal, A., Starek, J., 1994. Synthesis of Liquid Fuels from Products of Biomass Gasification, Fuel, 73, 4, 583-590.
- Lede, J., Broust, F., Ndiaye, F.T. ve Ferrer. M., 2007. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor, Fuel, 86, 1800-1810.
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J.H. and Cen, K.F., 1999. Pyrolysis of solid waste in a rotary kiln: Influence of final pyrolysis temperature on the pyrolysis products, Journal of Ana. And Appl. Pyrolysis, 50, 149-162.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y. ve Cen, K., 2004. Resource on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, Biomass and Bioenergy, 26, 455-462.
- Mansilla, H. D., Baeza, J., Urzua, S., Maturana, G., Villasenor, J. ve Duran, N., 1998. Acid-Catalysed Hydrolysis of Rice Hull: Evaluation of Furfural Production, Bioresource Technology, 66, 189-193.
- Maschio, G., Koutopoulos, C. ve Lucchesi, A., 1992. Pyrolysis a Promising Route for Biomass Utilization, Bioresource Technology, 42, 219-231.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54.

- Meng, X., Xu, C., Gao, J. ve Li, L., 2005. Studies on Catalytic Pyrolysis of Heavy Oils: Reaction Behaviours and Mechanistic Pathways, Applied Catalysis, 294, 168-176.
- Mohan, D., Pittman, J., Charles, U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, Energy & Fuels, 20, 848 – 889.
- Mudge, L. K., Baker, E. G., Mitchell, D. H. ve Brown, M. D., 1985. Catalytic Steam Gasification of Biomass for Methanol and Methane Production, Journal of Solar Energy Engineering, 107, 88-92.
- Murvvanashyaka, J.N., Pakdel, H. ve Roy, C., 2001. "Seperation of Syringol from BirchWood-derived Vacuum Pyrolysis Oil", Separation and Purification Technology, 24, 1-2, 155-165.
- Nokkosmaki, M.I., Kuoppala, E.T., Leppamaki, E.A. ve Krause, A.O.I., 1998. A novel test method for cracking catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 44, 193-204.
- Olgun, H., 2005. Biyokütle Enerji Teknolojileri, Exploitation of Agricultural Residues in Turkey, Final Workshop, Ankara.
- Onay , Ö. Ç., Pütün, A. E., Koçkar, Ö. M. ve Pütün, E., 1996. Fındık Kabuğundan Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi, UKMK-2 Bildiri Kitabı, S. Türkay, Ş. B. Tantekin Ersolmaz, M. F. Yardım (Editörler) İTÜ, İstanbul.
- Onay, Ö., Beis, S.H. and Koçkar, Ö.M. 2001. Fast pyrolysis of rape seed in a wellswept fixed-bed reactor. Journal of a Analytical and applied Pyrolysis, 58-59, 995-1007.
- Onay, O. ve Kockar, O.M., 2003. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, Renewable Energy, 28, 2417-2433.
- Onay, O., 2007. Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well swept fixed bed reactor, Fuel, 86, 1452-1460
- Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Bio-oil production from rapid pyrolysis of coottonseed cake: product yields and compositions, Int. J. Energy Res., 30, 501-510.
- Öztürel, N., Zilan, R. ve Ecevit, A., 2001. Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları İçin İzlenmesi Gereken Strateji, Planlama Politikaları ve Bunların Sosyal ve Siyasi Etkileri, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir.
- Pindoria, R.V., Chatzakis, I.N., Lim, J.-Y., Herod, A.A., Dugweil, D.R. ve Kandiyoti, R., 1999. "Hydropyrolysis of Sugar Cane Bagasse: Effect of Sample Configuration on Bio-oil Yields and Structures from Two Bench-scale Reactors", Fuel, 78, 1, 55-63.

- Pütün, A. E., Koçkar, Ö. M., Yorgun, S., Gerçel, H. F., Andresen, J., Snape, C. ve Pütün, E., 1996. Fixed Bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of Sunflower Bagasse; Product Yield and Compositions, Fuel Processing Technology, 46, 49-62.
- Pütün, A.E., Ozcan, A., Gerçel, H.F. and Putun, E., 2001. Production of biocrudes from biomass in a fix-bed tubular reaktor: product yields and compositions, Putun, Fuel, 1371-1378.
- Pütün, A.E., Özcan, A., Gerçel, H.F. ve Pütün, E., 2001. Production of biocirudes from biomass in a fixed- bed tubular reactor: product yields and compositions, Fuels, 80, 1371-1378.
- Pütün, A.E., Apaydın, E. ve Pütün, E., 2004. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis, Energy, 29, 2171-2180.
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, Fuel Prossessing Technology, 86, 1207-1219.
- Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E. ve Pütün, E., 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions, Fuel Prossessing Technology, 87, 25-32.
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Putun, A.E., 2006. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: Effect of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweeping gas flow rate, Bioresource Technology, 97, 701-710.
- Pütün, E., Uzun, B.B. ve Putun, A.E., 2006. Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere, Biomass and Bioenergy, 30, 592-598.
- Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. ve Ying, X., 2007. Rewiev of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, Energy Conversion and Management, 48, 87-92.
- Radlein, D. A. G., Mason, S. L., Piskorz, J. ve Scott, D. S., 1991. Hydrocarbons from the Catalytic Pyrolysis of Biomass, Energy and Fuels, 5, 760-763.
- Rao, T.R ve Sharma, A., 1998. "Pyrolysis Rates of Biomass Materials", Energy, 23, 2, 973-978.
- REN21, 2012. Renewable Energy Network. Global Renewable Energy Report, REN21.
- Rydholm, S.A., 1965. Pulping Processes, Interscience Publishers, New York.
- Samolada, M.C., Papafotica, A. ve Vasalos, I.A., 2000. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis, Energy&Fuels, 14, 1161-1167.
- Sensöz, S., 2003. slow pyrolysis of wood barks from *Pinus Brutia* Ten. And product compositions, Bioresource Technology, 89, 307-311.
- Şensöz, S., Demiral, İ. and Gerçel, H.F. 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. Bioresource Technology, 97, 429-436.

- Sensöz, S. ve Angın, D., 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed pres cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the products yields, Bioresource Technology, 99, 5492-5497.
- Sensöz, S. ve Angın, D., 2008. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed pres cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils, Bioresource Technology, 99, 5498-5504.
- Sharma, R.K. ve Bakhshi, N.N., 1993. "Upgrading of Pyrolytic Lignin Fraction of FastPyrolysis Oil to Hydrocarbon Fuels over HZSM-5 in a Dual Reactor System", Fuel.
- Shuangning, X., Weinimg, Y. ve Li, B., 2005. Flash pyrolysis of agricultural residues using a plasma heated laminar entrained flow reactor, Biomass and Bioenergy, 29, 135-141.
- Skodras, G., Grammelis, P., Basinas, P., Kakaras, E. ve Sakellarpoulos, G., 2006. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3791-3799.
- Strezov, V., Evans, T.J. ve Hayman, C., 2008. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal, Bioresource Technology, 99, 8394-8399.
- Tank, T., 1978. Türkiye Kayın ve Gürgeç Türlerinin Nötral Sülfid Yarıkimyasal (NSSC) Metodu ile değerlendirilme İmkanları, İ. Ü. Orman Fakültesi, 231.
- Tezcan G., 1997. "Çevre ve enerji", Çevre ve Enerji Kongresi, Haziran, Ankara, Bildiriler Kitabı: 99-106.
- Theander, O., 1985. "Cellulose, Hemicellulose and Extractives, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion", Elsevier Applied Science Publishers, 2, 35-60.
- Tilman, D.A., 1991. The Combustion of Solid Fuels and Wastes, Academic Press inc., San Diego.
- TMMOB, 2012. Makina Mühendisleri Odası, Türkiye'nin Enerji Görünümü Raporu.
- Tsai, W.T., Lee, M.K. ve Chang, Y.M., 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 98, 22-28.
- Tugrul, A.B., 2009. Türkiye'nin enerji açılımları, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 15-17.
- TÜGİAD, 2004. Türkiye Genç İşadamları Derneği.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 97, 569-576.

- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2007. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79, 147–153.
- Ültanır, M.Ö., 1996. 21.yüzyılın eşiğinde güneş enerjisi, Bilim ve Teknik (TÜBİTAK), Ankara.
- Veringa, H.J., 2005. Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, ECN Biomass, 1-7.
- Yamaguchi, Y., Fushimi, C., Tasaka, K., Furusava, T. ve Tusutsumi, A., 2006. Kinetik study on the pyrolysis of cellulose using the novel continuous cross-flow moving bed tipe differentiel reactor, Energy&Fuels, 20, 2681-2685.
- Yaman, S., 2004. Pyrolysis of Biomass to Produce Fuels and Chemical Feedstocks, Energy Conversion and Management, 45, 651-671.
- Yang, C., Lu, X., Lin, W., Yang, X. ve Yao, J., 2006. TG-FT-IR Study on Corn Straw Pyrolysis-influence of Minerals, Chem. Res. Chinese U., 22, 524-532.
- Yang, H., Yan, N., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H. ve Liang, D.T., 2006. In-dept investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose ve lignin, Energy&Fuels, 20, 388-393.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H. ve Liang, D.T., 2006. İnfluence of mineral metter on pyrolysis of palm oil wastes, Combustion and Flame, 146, 605-611.
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M. ve Yüksel, M., 2007. Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes: Characterization of Pyrolysis Products, Fuel Prosesing Technology, 88, 942-947.
- Yorgun, S., Ensöz, S. and Koçkar, Ö.M. 2001. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. Biomass and Bioenergy, 20, 141-148.
- Zansi, R., Sjöström, K. ve Björnbom, E., 2002. Rapit pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biomass&Bioenergy, 23, 357-366.
- Zhang, S.P., Yan, Y.J. ve Ren, Z.W., 2001. Analyses of liquid product obtained by fast pyrolysis of biomass, J. Chin. Sci. Tech., 27, 666-668.
- Zhang S.P., Yan Y., Li T. ve Ren, Z., 2005. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. Bioresour Technol., 96,545–50.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. ve Xu, Y., 2006. Upgrading bio-oil over different solid catalysts, Energy&Fuels, 20, 2717- 2720.
- Zhang, H., Xiao, R., Huang, H. ve Xiao, G., 2008. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, Bioresource Technology,

- Zhong, C. ve Wei, X., 2004. A Comparative Experimental Study on The Liquefaction of Wood, Energy, 29, 1731-1741.
- Wang, S.R., Luo, Z.Y. ve Tan, H., 2004. The analyses of characteristics bio-oil produced from biomass flash pyrolysis, J. Eng. Thermophys, 25, 1049-1052.
- Williams, P.T. ve Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pydolysis and catalytic of rice husks, Energy, 25, 493-513.
- Xianwen, D., Chuangzhi, W., Haibin, L. ve Yong, C., 2000. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor, Energy&Fuels, 14, 552-557.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve Ortaokulu Trabzon 100.Yıl İlköğretim Okulu, lise tahsilini Trabzon Fatih Lisesinde tamamladı. 1996–1997 eğitim öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne girdi. 2000 yılı yaz döneminde bu bölümden Kimyager unvanı ile mezun oldu. 2008-2009 eğitim öğretim döneminde Karadeniz Teknik Üniversitesi Yabancı Diller Bölümü İngilizce hazırlık programını tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2003-2005 yılları arasında Adalet Bakanlığı'nda, 2005-2012 yılları arasında Gümrük ve Ticaret Bakanlığı'nda çalıştı. 2012 yılından itibaren Milli Eğitim Bakanlığı'nda başladığı Kimya Öğretmenliği görevini halen sürdürmektedir Evli ve iki çocuk sahibidir.