

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KESTANE KUPULASININ HIZLI PİROLİZİ VE SIVI ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Turgay KAR

**HAZİRAN 2012
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**KESTANE KUPULASININ HIZLI PİROLİZİ VE SIVI ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU**

Turgay KAR

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 23. 05. 2012
Tezin Savunma Tarihi : 22. 06. 2012**

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sedat KELEŞ

Trabzon 2012

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Turgay KAR tarafından hazırlanan

KESTANE KUPULASININ HIZLI PİROLİZİ VE SIVI ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU

başlıklı bu çalışmada, Enstitü Yönetim Kurulunun 29.05.2012 gün ve 1458 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Üye : Prof. Dr. Kamil KAYGUSUZ

Başkan : Yrd. Doç.Dr. Sedat KELEŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sedat ONDARAL

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma, dünyada tükenmeye yüz tutmuş, insan sağlığı ve çevre açısından bir hayli olumsuz etkileri olan fosil yakıtların yerini alabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarına katkı sağlamak amacıyla yapılmıştır. Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı yakıtın enerji gereksinimini karşılamadaki önemini göstermek ve sonrasındaki iyileştirme teknolojilerine önayak olmak gaye edinilmiştir.

Danışmanlığımı üstlenen, önerileriyle çalışmamı yönlendiren, ilgi, hoşgörü ve desteklerini esirgemeyen değerli Hocam Yrd.Doç.Dr. Sedat KELEŞ' e, bu alandaki yüksek bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarına katkılarını esirgemeyen değerli Hocam Prof. Dr.Kamil KAYGUSUZ' a, laboratuvarlarında çalışma olanağı sağlayan değerli Hocam Prof. Dr. Nurettin YAYLI' ya, yardımlarını gördüğüm, laboratuvar çalışmalarında desteklerini esirgemeyen, değerli arkadaşlarım Arş. Grv. Gonca TOSUN' a ve Arş. Grv. Emir ERİŞİR'e, bana sürekli maddi manevi desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen aileme ve çok sevgili eşim Yağmur'a sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Turgay KAR
Trabzon 2012

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa No</u> |
|-------------------------------------------------------------|------------------------|
| ÖNSÖZ | III |
| TEZ BEYANNAMESİ..... | IV |
| İÇİNDEKİLER..... | V |
| ÖZET..... | IX |
| SUMMARY..... | X |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | XI |
| TABLolar DİZİNİ..... | XIII |
| SEMBOLLER DİZİNİ..... | XVI |
| 1. GENEL BİLGİLER | 1 |
| 1.1. Giriş..... | 1 |
| 1.2. Enerji..... | 1 |
| 1.2.1. Dünyada Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü..... | 3 |
| 1.2.2. Türkiye' de Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü..... | 6 |
| 1.2.3. Fosil Yakıt Kullanımının Etkileri..... | 9 |
| 1.2.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları..... | 11 |
| 1.2.4.1. Güneş Enerjisi..... | 13 |
| 1.2.4.2. Rüzgâr Enerjisi..... | 14 |
| 1.2.4.3. Jeotermal Enerji..... | 15 |
| 1.2.4.4. Hidrolik Enerji..... | 16 |
| 1.2.4.5. Gelgit Enerjisi..... | 17 |
| 1.2.4.6. Dalga Enerjisi..... | 17 |
| 1.2.4.7. Biyokütle Enerjisi..... | 17 |
| 1.3. Biyokütle..... | 18 |
| 1.3.1. Biyokütle Kaynakları..... | 22 |
| 1.3.1.1. Tarımsal Kalıntılar..... | 24 |
| 1.3.1.2. Orman Kaynaklı Bitkisel Atıklar..... | 25 |
| 1.3.1.3. Enerji Bitkileri..... | 26 |
| 1.3.1.4. Kentsel ve Endüstriyel Atıklar..... | 27 |
| 1.3.1.5. Su Bitkileri..... | 28 |

| | | |
|--------------|--------------------------------------------------|----|
| 1.3.1.6. | Hayansal Atıklar..... | 29 |
| 1.3.2. | Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri..... | 29 |
| 1.3.2.1. | Selüloz..... | 31 |
| 1.3.2.2. | Hemiselüloz..... | 34 |
| 1.3.2.3. | Lignin..... | 35 |
| 1.3.2.4. | İnorganik Bileşenler..... | 37 |
| 1.3.2.5. | Organik Ekstraktifler..... | 37 |
| 1.3.3. | Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Prosesleri..... | 38 |
| 1.3.3.1. | Isıl Dönüşüm Süreçleri..... | 40 |
| 1.3.3.2. | Direkt Yakma..... | 42 |
| 1.3.3.3. | Sıvılaştırma..... | 43 |
| 1.3.3.4. | Gazlaştırma..... | 43 |
| 1.3.3.5. | Piroliz..... | 45 |
| 1.3.3.5.1. | Piroliz Türleri..... | 47 |
| 1.3.3.5.2. | Piroliz Ürünleri..... | 50 |
| 1.3.3.5.2.1. | Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil Ürünler..... | 50 |
| 1.3.3.5.2.2. | Piroliz Sonucu Elde Edilen İkincil Ürünler..... | 52 |
| 1.3.3.5.3. | Biyolojik Dönüşüm Süreçleri..... | 52 |
| 1.3.3.5.3.1. | Etanol Üretimi..... | 52 |
| 1.3.3.5.3.2. | Biyodizel Üretimi..... | 52 |
| 1.3.3.5.3.3. | Anaerobik Sindirim..... | 53 |
| 1.3.3.5.4. | Piroliz Reaktör Şekilleri..... | 53 |
| 1.3.3.5.4.1. | Akışkan Yataklı Reaktör..... | 53 |
| 1.3.3.5.4.2. | Dolaşımli Yataklı Reaktör..... | 54 |
| 1.3.3.5.4.3. | Ablative Piroliz..... | 54 |
| 1.3.3.5.4.4. | Entrained Piroliz..... | 55 |
| 1.3.3.5.5. | Pirolizi Etkileyen Faktörler..... | 55 |
| 1.3.3.5.6. | Piroliz Sıvısı..... | 58 |
| 1.4 | Literatür Özetleri..... | 61 |
| 2. | YAPILAN ÇALIŞMALAR..... | 77 |
| 2.1. | Kullanılan Hammaddenin Hazırlanması..... | 77 |

| | | |
|--------|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2. | Hammaddeye Uygulanan Kısa Analiz Tayinleri..... | 78 |
| 2.2.1. | Nem Miktarı Tayini | 78 |
| 2.2.2. | Kül Miktarı Tayini | 78 |
| 2.2.3. | Uçucu Madde Miktarı Tayini | 78 |
| 2.2.4. | Sabit Karbon Tayini..... | 79 |
| 2.3. | Hamaddeye Uygulanan Bileşim Analizleri..... | 79 |
| 2.3.1. | Organik Ekstraktif Miktarı Tayini (Alkol-Benzende Çözünürlük) | 79 |
| 2.3.2. | Holoselüloz Miktarı Tayini | 79 |
| 2.3.3. | Selüloz Miktarı Tayini | 80 |
| 2.3.4. | Hemiselüloz Miktarı Tayini..... | 81 |
| 2.3.5. | Lignin Miktarı Tayini..... | 81 |
| 2.4. | Hammaddenin Elementel Analizi | 81 |
| 2.5. | Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi..... | 81 |
| 2.6. | Hammaddenin Pirolizi..... | 82 |
| 2.7. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu..... | 84 |
| 2.7.1. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analizi..... | 84 |
| 2.7.2. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin Infrared (FT-IR) Spektrumları..... | 85 |
| 2.7.3. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 85 |
| 2.7.4. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin GC Analizleri..... | 85 |
| 2.7.5. | Piroliz Sıvı Ürünlerin Kolon Kromatografisiyle Fraksiyonlanması..... | 85 |
| 3. | BULGULAR..... | 87 |
| 3.1. | Kullanılan Hammaddenin Özellikleri..... | 87 |
| 3.2. | Piroliz Sonuçları..... | 88 |
| 3.2.1. | Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi..... | 92 |
| 3.2.2. | Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi..... | 95 |
| 3.2.3. | Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi..... | 98 |
| 3.4. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu..... | 101 |
| 3.4.1. | Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analiz Sonuçları..... | 101 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4.2. | Piroliz Sıvı Ürünlerin Kolon Kromatografisi İle Fraksiyonlanması..... | 102 |
| 3.4.3. | n- Hegzan Alt Fraksiyonlarının Analizi..... | 103 |
| 3.4.4. | Toluen Alt Fraksiyonlarının Analizi..... | 105 |
| 3.4.5 | Kloroform Alt Fraksiyonlarının Analizi..... | 108 |
| 3.4.6. | Metanol Alt Fraksiyonlarının Analizi..... | 111 |
| 4. | SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... | 115 |
| 5. | ÖNERİLER..... | 121 |
| 6. | KAYNAKLAR..... | 122 |
| ÖZGEÇMİŞ | | |

Yüksek Lisans

ÖZET

KESTANE KUPULASININ HIZLI PİROLİZİ VE SIVI ÜRÜNLERİN
KARAKTERİZASYONU

Turgay KAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Sedat KELEŞ
2012, 130 Sayfa

Biyokütleyle uygulanan hızlı piroliz işlemi ile elde edilen sıvı ürünler, yakıt, enerji kaynağı ve hammadde eldesi için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kestane kupulasının hızlı pirolizi sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirildi. Piroliz işlemi süresince parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızının piroliz ürün verimlerini nasıl etkilediği araştırıldı. Biyokütle kaynağı olarak kestane kupulası seçildi. Deneyler 200 °C/dak ısıtma hızında, 100, 200, 300, 400 cm³/dak azot akış hızında, 400, 500, 600, 700 °C sıcaklıklarında, 2,00 < Dp > 1,00 mm, 1,00 < Dp > 0,425 mm, 0,425 < Dp > 0,250 mm ve Dp < 0,250 mm parçacık boyutunda yapıldı. Piroliz ürün veriminin daha çok sıcaklığa bağlı olduğu gözlemlendi. Maksimum sıvı ürün veriminin 600°C, 0,250 mm' den küçük parçacık boyutunda ve 100 cm³/dak azot akış hızında elde edildiği tespit edilmiştir.

Optimum koşullarda elde edilen sıvı ürüne spektroskopik ve kromatografik teknikler uygulanarak, piroliz sıvısının yapısı incelendi. Spektroskopik ve kromatografik tekniklerden elde edilen sonuçlara göre kestane kupulasından elde edilen sıvı ürünün kimyasal hammadde eldesi ve iyileştirme ile sıvı yakıt olarak kullanılabilceği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Hızlı Piroliz, Biyokütle, Kestane Kupulası, Biyoyakıt

Master Thesis

SUMMARY

FAST PYROLYSIS OF CHESTNUT CUPULAE AND ITS LIQUID PRODUCTS CHARACTERIZATION

Turgay KAR

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemistry Graduate Program
Supervisor: Assistant Professor Sedat KELEŞ
2012, 130 Pages

Liquid products obtained from biomass fast pyrolysis are used as fuel, power supply and production of raw materials. In this study, fast pyrolysis of chestnut cupulae was investigated in a fixed bed reactor. During the pyrolysis process, it were investigated the effect of particle size, pyrolysis temperature and sweep gas flow rate on the pyrolysis product yields. Chestnut cupulae was selected as a source of biomass. The reactor was heated to the pyrolysis temperatures of 400, 500, 600, 700°C at a constant heaty rate of 200 °C/min. Experiments were conducted using four different particle size ranges (D_p), namely, $2,00 < D_p > 1,00$ mm, $1,00 < D_p > 0,425$ mm, $0,425 < D_p > 0,250$ mm, and $D_p < 0,250$ mm. The experiments were conducted with sweep gas flow rates of 100, 200, 300, and 400 cm³/ min. Experiments show that pyrolysis yields depended mainly on pyrolysis temperature. The pyrolysis temperature of 600 °C, the particle size of less than 0,250 mm and the sweep gas flow rate of 100 cm³/ min was the most suitable for decomposition of the chestnut cupulae for a maximum oil yield.

The pyrolysis oil obtained from optimum conditions is examined by using spectroscopic and chromatographic techniques. Chromatographic and spectroscopic studies on pyrolysis liquid have shown that chestnut cupulae can be used as a fuel and chemical feedstock.

Key Words: Fast Pyrolysis, Biomass, Chestnut Cupulae, Bio-fuel

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Şekil 1. Sera Etkisi..... | 10 |
| Şekil 2. Doğal biyokütle çevrimi..... | 20 |
| Şekil 3. Biyokütlenin temel bileşenleri..... | 31 |
| Şekil 4. Selülozun kimyasal yapısı..... | 32 |
| Şekil 5. Zincir içindeki ve zincir dışındaki hidrojen bağları..... | 32 |
| Şekil 6. Selülozdan levoglikosan oluşumu..... | 33 |
| Şekil 7. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler..... | 34 |
| Şekil 8. Avrupa kayınından (<i>Fagus Sylvatica</i>) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur (Mohan vd., 2006)..... | 35 |
| Şekil 9. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları... | 40 |
| Şekil 10. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler..... | 41 |
| Şekil 11. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar..... | 45 |
| Şekil 12. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler..... | 50 |
| Şekil 13. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması..... | 83 |
| Şekil 14. Kestane kupulasının pirolizi için < 0,250 mm parçacık boyutu ve 100 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi..... | 93 |
| Şekil 15. Kestane kupulasının pirolizi için <0,250 mm parçacık boyutu ve 200 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi..... | 93 |
| Şekil 16. Kestane kupulasının pirolizi için < 0,250 mm parçacık boyutu ve 300 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi..... | 94 |

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 17. | Kestane kupulasının pirolizi için <0,250 mm parçacık boyutu ve 400 cm ³ /dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi..... | 94 |
| Şekil 18. | < 0,250 mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi..... | 96 |
| Şekil 19. | <0,250 mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda sıvı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi..... | 96 |
| Şekil 20. | < 0,250 mm mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi..... | 97 |
| Şekil 21. | < 0,250 mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda gaz ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi..... | 97 |
| Şekil 22. | 400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi..... | 99 |
| Şekil 23. | 500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi..... | 99 |
| Şekil 24. | 600 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi..... | 100 |
| Şekil 25. | 700 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi..... | 100 |
| Şekil 26. | Hegzan alt fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu..... | 103 |
| Şekil 27. | Hegzan alt fraksiyonunun IR spektrumu..... | 104 |
| Şekil 28. | Toluen alt fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu..... | 106 |
| Şekil 29. | Toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu..... | 107 |
| Şekil 30. | Kloroform alt fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu..... | 109 |
| Şekil 31. | Kloroform alt fraksiyonunun IR spektrumu..... | 110 |
| Şekil 32. | Metanol alt fraksiyonunun ¹ H-NMR spektrumu..... | 112 |
| Şekil 33. | Metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu..... | 113 |

TABLolar DİZİNİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Tablo 1. Dünya birincil enerji kaynakları..... | 4 |
| Tablo 2. Dünya fosil yakıt üretimi (2010)..... | 5 |
| Tablo 3. Dünya fosil yakıt tüketimi (2010)..... | 5 |
| Tablo 4. Dünya kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri..... | 6 |
| Tablo 5. Türkiye Genel Enerji Tüketiminde Kaynakların Payları | 7 |
| Tablo 6. Dünya CO ₂ emisyonunun bölgelere göre yıllık dağılımı..... | 10 |
| Tablo 7. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması..... | 12 |
| Tablo 8. Bazı biyokütle ve fosil yakıt örneklerinin ısıl değerleri..... | 19 |
| Tablo 9. 2003 yılında Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli..... | 21 |
| Tablo 10. Dünya biyokütle potansiyeli..... | 22 |
| Tablo 11. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri..... | 23 |
| Tablo 12. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri..... | 24 |
| Tablo 13. Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi..... | 25 |
| Tablo 14. Çeşitli bitkiler için büyüme mevsimlerindeki kısa dönem fotosentez enerji verimlilikleri..... | 27 |
| Tablo 15. Katı kentsel atıkların bileşimi ve ısıl değerleri..... | 28 |
| Tablo 16. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması..... | 29 |
| Tablo 17. Bazı biyokütle türlerinin lignoselülozik içerikleri..... | 30 |
| Tablo 18. Farklı biyokütle örneklerinin kimyasal içerikleri..... | 36 |
| Tablo 19. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği..... | 37 |
| Tablo 20. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri..... | 39 |

| | | |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 21. | Piroliz metotları ve değişkenleri..... | 46 |
| Tablo 22. | Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması, elde edilen ürün dağılımı ve sıvı ürün özellikleri..... | 49 |
| Tablo 23. | Odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristikleri..... | 60 |
| Tablo 24. | Odundan elde edilen ham piroliz sıvısının özellikleri..... | 60 |
| Tablo 25. | Kestane kupulasının kısa analiz sonuçları..... | 87 |
| Tablo 26. | Kestane kupulasının bileşen analiz sonuçları..... | 88 |
| Tablo 27. | Kestane kupulasının elementel analiz sonuçları..... | 88 |
| Tablo 28. | Kestane kupulasının 2-1 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 89 |
| Tablo 29. | Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 89 |
| Tablo 30. | Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 89 |
| Tablo 31. | Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 89 |
| Tablo 32. | Kestane kupulasının 2-1 mm mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 89 |
| Tablo 33. | Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 90 |
| Tablo 34. | Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 90 |
| Tablo 35. | Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 90 |
| Tablo 36. | Kestane kupulasının 2-1 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 90 |
| Tablo 37. | Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 91 |

| | | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 38. | Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 600°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 91 |
| Tablo 39. | Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 600°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 91 |
| Tablo 40. | Kestane kupulasının 2-1 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 91 |
| Tablo 41. | Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 92 |
| Tablo 42. | Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 92 |
| Tablo 43. | Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar..... | 92 |
| Tablo 44. | Piroliz sıvılarının pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının elementel analizi..... | 102 |
| Tablo 45. | Pentanda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonların ve pentanda çözünen fraksiyondan elde edilen alt fraksiyonların ağırlıkça % oranları..... | 102 |
| Tablo 46. | Piroliz deneylerinde elde edilen hegzan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları..... | 103 |
| Tablo 47. | Hegzan alt fraksiyonunun GC analizi..... | 105 |
| Tablo 48. | Toluen alt fraksiyonunun elementel analizi..... | 106 |
| Tablo 49. | Toluen alt fraksiyonunun GC analizi..... | 108 |
| Tablo 50. | Kloroform alt fraksiyonunun elementel analizi..... | 109 |
| Tablo 51. | Kloroform alt fraksiyonunun GC analizi..... | 111 |
| Tablo 52. | Metanol alt fraksiyonunun elementel analizi..... | 111 |
| Tablo 53. | Metanol alt fraksiyonunun GC analizi..... | 114 |

SEMBOLLER DİZİNİ

| | |
|--------------------|--------------------------------------------------------|
| ASTM | : American Society for Testing and Materials |
| D | : Dekstro |
| DTG | : Diferansiyel termogravimetri |
| ETTE | : Etil tert butil eter |
| FID | : Alev iyonlaşma detektörü |
| FT-IR | : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi |
| GC | : Gaz kromatografisi |
| Gt | : Ciga ton |
| GC-MS | : Gaz-kütle kromatografisi |
| GW | : Giga watt |
| HHV | : Üst ısıl değeri |
| KWh | : Kilovat saat |
| LHV | : Düşük ısıl değeri |
| MJ | : Mega joule |
| MW | : Mega watt |
| MWt | : Megavat saat |
| MTEP | : Milyon ton eşdeğer petrol |
| MHV | : Orta ısıl değer |
| PAH | : Polisiklik aromatik hidrokarbonlar |
| PE | : Potansiyel enerji |
| 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 |
| ¹ H-NMR | : Nükleer manyetik rezonans |
| HZSM-5 | : Mobil'in seçici zeolit katalizörü |
| H/C | : Hidrojen-karbon oranı |

MCM-41 :Ticari katalizör
O/C :Oksijen karbon oranı
ZSM-5 :Ticari zeolit katalizörü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Enerji toplumsal ve ekonomik kalkınmanın temel kaynaklarından birisidir. Günümüzde ülkelerin kişi başına düşen enerji kaynaklarının gelişmişliklerinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Kaygusuz, 1999). İnsanlık tarihinde enerji türlerinin kullanımının artması ile teknoloji, bilim ve sanayinin de benzer ölçüde arttığı görülmüştür.

Dünya nüfusunun ve dolayısıyla üretiminin artmasıyla enerjiye olan ihtiyaç artmakta, bu da bilhassa yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini artırmaktadır.

Son yıllarda enerjinin önemi toplumlar tarafından daha iyi anlaşılmıştır. Böylece ülkelerin yaşam standardı, ekonomik, kültürel ve bilimsel seviyeleri, ürettikleri ve kullandıkları enerji miktarı ile orantılı olduğu kabul edilmiştir.

1.2. Enerji

Dünya nüfusu ve enerji ihtiyacı 1970 'li yıllardan bu yana hızlı bir artış göstermektedir. 2020 yılında sanayileşmiş ülkelerin nüfusunun yıllık ortalama % 0,1' lik artış ile 1,4 milyar kişiye ve gelişmekte olan ülkelere ise yıllık ortalama % 2,5 oranında bir artış ile 6,4 milyar kişiye ulaşması beklenmektedir (IEA, 2011).

Sanayileşmiş ülkelere bakıldığında kişi başına düşen yıllık enerji tüketiminin 6000 KWh/yıl seviyelerinde olduğu görülmektedir. 2010 verilerine göre Türkiye' de kişi başına düşen elektrik enerjisi tüketimi 2100 KWh/yıl olarak gerçekleşmiştir. Hızlı nüfus artışı ve ekonomik büyümenin, gelecekte ülkemizde büyük bir enerji talebine yol açacağı tahmin edilmektedir (IEA, 2010 ; ETKB,2011).

Dünya fosil rezervlerinin % 70' i kömür, % 14' ü petrol ve geriye kalan % 14' ünü ise doğal gazdan oluşmaktadır. Bu kaynakların dünyada bulunan rezervleri 2003 yıl sonu (BP, 2010) raporuna göre toplam 826 milyar ton kömür, 181,7 milyar ton petrol ve 187,49 trilyon m³ doğal gazdır (ETKB, 2010).

Dünyadaki petrol, kömür ve doğal gaz, özellikle son yıllarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yakıtların kullanımı sonucunda çevreye NO_x, CO_x ve SO_x gibi gazlar salınmakta ve bu gazlar ozon tabakasının tahribatı, küresel ısınma ve asit yağmurları gibi olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu olumsuz etmenler dünyamızı ciddi derecede çevre kirliliği ile karşı karşıya bırakmaktadır. Bunun sonucunda küresel ısınma, sel baskınları, deniz seviyesinin yükselmesi, asit yağmurları ozon tabakasının koruyucu etkilerinin ortadan kalkması vb. olaylarla çok daha şiddetli olacak ve bu olaylar birçok canlı için hayati risk oluşturacaktır (URL-1).

Çevreye daha az zararlı olduğu iddia edilen nükleer enerji kullanımının yayılması ve artması durumunda ise, nükleer kazaların yanı sıra, bu gücü silah olarak kullanma riski artacaktır. Daha da önemlisi, nükleer atıkların çevre açısından başa çıkılmayacak bir sorun haline gelmesidir. Dünyada kurulu nükleer reaktörlerin bir çoğunun kullanım sürelerinin sonuna gelinmektedir. Nükleer santralleri, örneğin kömür işletmelerinde olduğu gibi kolayca yakmak veya olduğu gibi bırakmak mümkün değildir. Yıllarca radyoaktiviteye maruz kalan reaktörlerin her parçasını söküp özel koruyucu kaplar içerisine yerleştirilerek saklanması gerekmektedir. Yenilenebilir enerji "doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlanmaktadır (IEA, 2011 ; BP, 2010).

Fosil yakıtlar yakılınca tükenen yani yenilenemeyen enerji kaynaklarındandır. Oysa güneş, rüzgar, jeotermal, biyokütle ve hidrolik gibi doğal kaynaklar yenilenebilir ve çevre açısından temiz enerji kaynaklarıdır. Günümüzde tüm yenilenebilir enerji kaynakları (YEK), enerji talebinin %2,5'lik bölümünü karşılarken, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) 2015 yılında YEK'nın toplam talebin %3,3'ünü karşılamasını öngörüyor. IEA'nın projeksiyonuna göre, 2001-2030 yılları arasındaki dönemde YEK'na 10,5 trilyon dolarlık yatırım gerçekleştirilecektir. OECD ülkeleri arasında YEK'nın enerji üretimindeki payının %25'e ulaşması beklenmektedir. Karbondioksit oranlarının düşürülmesi gerekliliği, fosil yakıtlara bağımlı ülkelerde enerji arz güvenliğinin sağlanması ve YEK'nın orta ve uzun vadede geleneksel enerjilere göre maliyet avantajı da elde edeceği beklentileri, YEK konusunda yatırımların ve desteklerin oluşması na neden olmuştur. AB komisyonu da özellikle rüzgar, güneş, biyokütle ve hidrolik enerji gibi YEK'nın gelişmesini enerji politikalarının merkezine yerleştirmiştir. AB, %6 seviyelerinde olan yenilenebilir enerji kaynaklı enerji tüketimini bu yıl itibarıyla iki katına çıkartmayı hedeflemiştir(ETKB, 2010).

1.2.1. Dünyada Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü

Dünya genelinde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı, birincil enerji kaynakları olarak bilinen petrol, kömür ve doğalgaz ile karşılanmaktadır. Bu birincil enerji kaynakları halen dünya ihtiyacının % 77' sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında % 74 olacağını öngörmektedir (WEC, 2010). Dünya fosil enerji kaynakları arasında %75-80' lik paya sahip olan kömür en önemli yer tutmaktadır. Petrol % 10-15, doğalgaz ise % 8-13 oranında bulunmaktadır (IEA, 2011 ; BP 2010).

Taşkömürü enerji kaynakları içerisinde en büyük bölümü işgal etmekte ve dünya taşkömürü rezervlerini % 45 ile Çin, % 15,8 ile ABD ülkeleri, % 6,7 ile Avustralya , % 6,2 ile Hindistan oluşturmaktadır. Türkiye bu rezervler içinde % 0,5 pay almaktadır. Diğer önemli bir enerji kaynağı olan petrole bakıldığında % 56,6 ile dünya rezervlerinin büyük bir kısmı Orta Doğu ülkelerine aittir. % 14,9' luk payla Orta ve Güney Amerika ülkeleri ise ikinci sırada yer almaktadır. Ülkeler sıralamasında %25 ile Suudi Arabistan birinci sırada yer almaktadır. Dünya birincil enerji kaynakları, 2009 sonu yılı rezervleri Tablo 1' de verilmiştir (BP, 2010 ; WEC, 2010 ; IEA, 2011).

Üretimi ve taşıma uygunluğu nedeniyle 20. yy' de hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak sınırlı rezervlerine rağmen büyük bir hızla tükenmekte olan petrol, 3000'den fazla kullanım alanıyla hayatımızda çok önemli bir yer tutmaktadır. Endüstri güç santralleri, ısınma ve ulaşım sektörlerinde yaygın olarak kullanılan petrol, politik ve stratejik bir enerji kaynağıdır. Organik madde üretiminin %95' inin petrol ve doğalgaz kökenli olduğu bilinmektedir (Altaş vd., 1994). Dünya doğalgaz rezervlerinde Ortadoğu ülkeleri % 40,6 lık payla ilk sırada yer alırken Rusya % 31,2' lik payla ikinci sırada yer almaktadır. Çevre kirliliğinin son yıllardaki artışı ile dünyada temiz yakıt arayışları hız kazanmıştır. Bu çalışmalar neticesinde pek çok doğalgaz rezervi belirlenmiştir. 1998 yıl sonu itibariyle 149 trilyon m³ olan doğal gaz rezervi 2010 yılı başında 187,5 trilyon m³ seviyesine yükselmiştir. Dünya doğalgaz rezervlerinin kullanılabilme süresi yaklaşık 63 yıl olarak belirlenmiştir. Rezervlerin kullanılabilme süreleri 2010 yılı verilerine göre, petrolde 45,7 doğalgazda 63 ve kömürde 218 yıl olarak belirlenmiştir (DEKTMK, 2010).

Tablo 1. Dünya birincil enerji kaynakları (DEKTMK, 2010)

| Bölge | Petrol Milyar Ton | Doğalgaz Trilyon m ³ | Taşkömürü(Milyar Ton) | |
|-----------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|--------|
| | | | Ülke | Miktar |
| Kuzey Amerika | 10,2 | 9,16 | ABD | 238,3 |
| Orta ve Güney Amerika | 28,5 | 8,06 | Rusya | 157,1 |
| Avrupa | 18,5 | 63,09 | Çin | 114,5 |
| Eski SSCB Ülkeleri | 16,7 | 58,53 | Avustralya | 76,2 |
| Orta Doğu | 102,0 | 76,18 | Hindistan | 58,6 |
| Afrika | 16,9 | 14,76 | Ukrayna | 33,9 |
| Asya ve Okyanusya | 5,6 | 16,24 | Kazakistan | 31,3 |
| Toplam | 198,4 | 246,02 | | |

Var olan kömür miktarı diğer konveksiyonel kaynaklara kıyasla dünya ihtiyacını uzun süre karşılayabilecek düzeydedir. Kömür kullanımının özellikle atmosferdeki sera etkisine ve asit yağmurlarına neden olduğu bilinmektedir. Bu çevresel deformasyon, kömürün değerlendirilmesini sınırlandırmakta, çevresel etkinin dışında ulaşım sektöründe kömür kullanımının da çok sınırlı olması ile birlikte petrol varlığının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesini gündeme getirmektedir(Altaş vd., 1994). Elbette ülkeler sahip oldukları bu rezervlerin tamamını üretime geçirememektedirler. Tablo 2' de dünya fosil yakıt üretimi verilmektedir. Enerji tüketimi ekonomik değeri ve kullanım kolaylıkları nedeniyle katı yakıt ağırlıklı bir tüketimden, petrol ve gaz yakıt ağırlıklı bir tüketime yönelmiştir. 1950' li yıllarda petrol ve gazın toplam tüketim içindeki payı yüzde 37' den, 1976' lı yıllarda % 64' e yükselmiş, ancak 1991 yılında bu değer %61 olarak gerçekleşmiştir. Tablo 3' de 2010 yılına ait dünya fosil yakıt tüketimleri verilmiştir.

Tablo 2. Dünya fosil yakıt üretimi (2010)

| Bölge | Petrol Milyon Ton | Doğalgaz (MTEP) | Taşkömürü (Milyon Ton) | |
|-----------------------|-------------------|-----------------|------------------------|--------|
| | | | Ülke | Üretim |
| Kuzey Amerika | 628,5 | 739,4 | Çin | 1553 |
| Orta ve Güney Amerika | 338,5 | 136,4 | ABD | 540 |
| Avrupa ve Avrasya | 913,9 | 875,7 | Avustralya | 228 |
| Orta Doğu | 370,0 | 366,4 | Hindistan | 212 |
| Afrika | 459,3 | 183,5 | Endonezya | 155 |
| Asya ve Pasifik | 383,1 | 394,6 | G. Afrika | 141 |
| Toplam | 3033,9 | 2696,0 | | |

Tablo 3. Dünya fosil yakıt tüketimi (2010)

| Bölge | Petrol Milyon Ton(MTEP) | Doğalgaz (MTEP) | Kömür | |
|-----------------------|-------------------------|-----------------|-----------|---------|
| | | | Ülke | Tüketim |
| Kuzey Amerika | 1025,5 | 736,6 | Çin | 1537 |
| Orta ve Güney Amerika | 256,0 | 121,2 | ABD | 498 |
| Avrupa ve Avrasya | 913,9 | 952,8 | Hindistan | 246 |
| Orta Doğu | 336,3 | 311,0 | G.Afrika | 99 |
| Afrika | 144,2 | 84,6 | Rusya | 83 |
| Asya Pasifik | 1206,2 | 446,9 | Almanya | 71 |

Özellikle ilerlemiş ülkelerde daha verimli motorlu taşıtlar, daha iyi bina yalıtımı ve teknolojik gelişmelerin getirdiği yenilikler enerjinin daha etkin kullanımını ortaya çıkarmaktadır. Bu gelişmelere bağlı olarak, son 30 yılda gelişmiş ülkelerde üretilen birim mal ve hizmetlerde kullanılan enerjinin miktarı 1/3 oranında düşerken, gelişmekte olan ülkelerde 1/3 oranında yükselmiştir. Gözlenen bu artışın nedenleri arasında plansız şehirleşme, eski teknolojilerle bilinçsiz ve etkin olmayan enerji kullanımı sayılmaktadır (Tuncel ve Eskibalcı, 2003).

Tablo 4. Dünya kanıtlanmış fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (1997) (<http://www.tusiad.org/turkish/rapor/enerji/html/sec/10.html>)

| Bölge | Petrol | Doğalgaz | Kömür |
|------------------------------|---------------|-----------------|--------------|
| Kuzey, Orta ve Güney Amerika | 53 yıl | 85 yıl | 464 yıl |
| Batı Avrupa | 8 yıl | 20 yıl | 191 yıl |
| Eski SSCB | 25 yıl | 86 yıl | 500 yıl |
| Orta Doğu | 88 yıl | 100 yıl | 102 yıl |
| Afrika | 25 yıl | 100 yıl | 274 yıl |
| Asya | 16 yıl | 38 yıl | 146 yıl |

Tablo 4. verilerine göre dünya fosil kaynak rezervlerinin kullanılabilme süreleri verilmiştir. Rezerv süresi en fazla olan kaynak kömür iken en az olan petroldür. Bu çizelge 2000' li yıllara uyarlandığından petrolün yaklaşık 40, doğal gazın 63 ve kömürün 200 yıl kullanılabilir rezervleri kalmıştır. Bu kısa kullanım süresi problemler doğuracaktır.

1.2.2. Türkiye' deki Enerji Kaynaklarının Genel Görünümü

Ülkemizdeki enerji kaynakları üretim-tüketimi incelendiğinde üretimin tüketimi karşılamadığı görülmektedir. Her ne kadar ülkemizde fosil ve yenilenebilir enerji kaynaklarımız bir miktar olsa da, bu kaynaklar nitelik ve miktar olarak yeterli bulunmamaktadır. 1993' den 2000 yılına kadarki süre içerisinde Türkiye' deki enerji üretimi % 7,52; enerji tüketimi ise % 37,47 oranında artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretimindeki payı ise % 12 dolaylarındadır. Bunun yaklaşık 2/3' ünü biyokütle, geriye kalanını ise hidrolik enerji oluşturmaktadır. 2023 yılında bu oranın % 30 dolaylarında olması hedeflenmiştir. Tablo 5' e bakıldığında en fazla tüketilen yakıt petroldür. Enerji ihtiyacının % 40' ını petrolden karşılayan ülkemizde petrol açığı günden güne artmakta ve alternatif enerji kaynaklarının daha etkin hale getirilmesi gerekmektedir. Yerli kaynak aramaları ile üretimin artırılmaması durumunda enerji yönünden daha çok dışa bağımlılığın artması kaçınılmaz olacaktır (ETKB, 2011).

Tablo 5. Türkiye Genel Enerji Tüketiminde Kaynakların Payları(ETKB, 2011)

| | Kaynak Payları(%) | | |
|---------------|-------------------|------|------|
| | 2000 | 2010 | 2020 |
| Petrol | 40,16 | 26,1 | 21,6 |
| Doğalgaz | 16,0 | 29,3 | 25,2 |
| Kömür | 30,4 | 37,3 | 42,5 |
| Hidroelektrik | 3,0 | 3,3 | 2,8 |
| Diğer | 10,0 | 4,0 | 7,9 |

Türkiye’de, ETKB tarafından yapılan projeksiyonlara göre 2020 yılı için petrol talebinin, 2000 yılındaki kullanıma göre iki kat artmasına karşın toplam enerji tüketimi içindeki payının %40,6’dan %21,6’ya düşmesi, doğal gazın payının ise %16’dan %25,2’ye yükselmesi beklenmektedir. Ülkemizde, 2009 yılında, birincil enerji tüketiminde petrolün payı %31, doğal gazın payı ise %32 olmuştur. İhtiyaç duyulan petrolün %92’si, doğal gazın ise %97’si ithal edilmiştir.

2009 yılı sonu itibari ile Türkiye taşkömürü rezervimiz toplam 1 milyar 334 milyon ton' dur. Bununla beraber, ülkemizin linyit potansiyeli henüz tam olarak ortaya konmuş değildir. Türkiye’de kömür genel olarak linyit ve taşkömürü başlıkları altında değerlendirilmekte olup taşkömürü rezervleri TTK tarafından, linyit rezervlerimiz ise Elektrik Üretim Anonim Şirketi (EÜAŞ), Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) ve özel sektör tarafından işletilmektedir. Taşkömürlerinin tamamı linyitlerin ise %86’ sı kamuya ait ruhsat sınırları içinde bulunmaktadır. Türkiye' nin brüt hidrolik enerji potansiyeli 430 milyar kWh/yıl, teknik potansiyeli ise 215 milyar kWh/yıl ve ekonomik olarak kullanılabilir hidrolik potansiyeli de 125 kWh/yıl olarak verilmektedir(ETKB, 2010).

Türkiye' de enerji tüketimi ve ithalatı, ekonomisinde de olduğu gibi hızlı bir büyüme içerisinde. Yeni enerji üretim tesisleri, büyük yatırımları ve parasal kaynakları gerektirmektedir. Çağın gerisinde kalan tesisler ülkenin güç talebi üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır.

Türkiye' de linyit, taşkömürü, asfaltit, bitümlü şist, ham petrol, doğalgaz, uranyum ve toryum gibi kaynaklar ile hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir kaynak potansiyelleri bulunmaktadır (Atılğan, 2000).

Türkiye enerji rezervleri Tubitak araştırma raporuna göre, düşük miktar da olsa, ülkemizin en ümit vadeden kaynaklarından olup, üretimi devlet tarafından desteklenmektedir (URL-2).

Resmi verilere göre Türkiye' de 8,4 milyar ton linyit, 1,1 milyar ton taşkömürü, 1,1 milyar ton bitümlü şist ve 82 milyon ton asfaltit rezervi mevcuttur. 1998 yıl sonu itibari ile 43 milyon ton üretilebilir ham petrol rezervimiz mevcuttur (<http://tubitak.gov.tr>). 1998 yıl sonu itibari ile 43 milyon ton üretilebilir ham petrol rezervi mevcuttur (<http://tubitak.gov.tr>). Doğal gaz üretimi, Kuzey Marmara sahasının 1997 yılında devreye alınmasıyla birlikte önemli ölçüde artarak, 2000 yılında 639 milyon m³ e ulaşmıştır. Ancak kullanılabilir rezervin azalması nedeniyle 2001 yılında doğalgaz üretimi % 51 azalarak 312 milyon m³ e inmiştir. Bugün doğalgazda dışa bağımlı bir ülke konumundayız (<http://tubitak.gov.tr>). MTA tarafından yapılan uranyum ve toryum etütleri sonucunda, uranyum rezervimiz yaklaşık 380.000 ton civarındadır. Dünya toryum rezervlerinin % 21' inin Türkiye' de olmasına rağmen, teknolojik güçlüklerden dolayı toryum eldesi ekonomik görülmektedir. Türkiye' nin teknik olarak değerlendirilebilir hidrolik enerji potansiyeli 216 milyar KWh' tir. Bunun 126 milyar KWh' i değerlendirilebilir durumdadır. 2002 yılı uzun dönem elektrik planlama çalışması sonuçlarına göre, 2020 yılında hidrolik enerji potansiyelinin % 90' dan fazlasının hayata geçirilmesi beklenmektedir (<http://tubitak.gov.tr>). Türkiye dünyadaki jeotermal ısı kullanımı ve kaplıca uygulamalarında, Çin, Japonya, ABD ve İzlanda'nın ardından beşinci sırada gelmektedir. İspatlanmış termal kapasitesi 3.173 MWt, muhtemel potansiyeli ise 31.500 MWt dolayındadır (<http://tubitak.gov.tr>). Güneş enerjisine bakıldığında ise, Türkiye, 36-42 Kuzey enlemleri arasında yer alan coğrafi konumuyla, güneş kuşağı içerisinde bulunmaktadır. Yüzeyine yılda düşen güneş enerjisi miktarı 9,77.10¹⁴ KWh kadar olup, ekonomik potansiyeli ise 25 MTEP/yıl olarak tahmin edilmektedir. Güneş enerjisinden yaygın olarak toplayıcılar vasıtasıyla ısı üretilmesine rağmen, halen elektrik üretiminde

çok fazla kullanılmamaktadır (<http://tubitak.gov.tr>). Türkiye' nin rüzgar enerjisi açısından yaklaşık 400 milyar KWh/yıl brüt ve 120 milyar KWh/yıl teknik potansiyele sahip olduğu tahmin edilmektedir. Ancak bu rakamların kesinleşmesi için ayrıntılı rüzgar haritalarının tamamlanması gerekmektedir. Türkiye' de biyokütle enerjisinin kullanımı, ağırlıklı olarak klasik yöntemlerle gerçekleştirilmekte ve modern yöntemlerin bu alandaki payının artırılmasına çalışılmaktadır. Türkiye' de biyokütlenin enerji üretimindeki payı % 4,4' tür. Finlandiya' da % 15, İsveç' te % 9, ABD' de % 4' te iken Nepal' de % 95, Kenya' da % 75, Hindistan' da % 50' dir. Biyokütleden enerji üretiminin özellikle gelişmekte olan ülkelerde yaygın olduğu görülmektedir (1994 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi yayını, Ankara, 1995). Ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyeli etkin olarak kullanılmamakta, bunun yerine ithal yakıtların tüketimi teşvik edilerek dışa bağımlılığımız artırılmaktadır. AB 2010 yılı itibariyle elektriğin % 22' sini yenilenebilir enerji kaynaklarından elde etmeyi hedeflemiştir. Almanya' da rüzgar enerjisi kurulu gücü 10 yıl içerisinde 15000 MW' a çıkarılmıştır. İzlanda jeotermal enerjide, İspanya güneş enerjisinde lider konumdadırlar. Ülkemizde rüzgar enerjisi kurulu gücü yıllardır 20 MW seviyesindedir ve biyoküttele halen klasik yöntemler kullanılmaktadır. Dünya' da jeotermal enerji kaynakları açısından 5. sırada yer alan ülkemizde, konutlarda jeotermal enerjiyle merkezi ısıtma potansiyelimizin ancak % 3'ü değerlendirilebilmektedir. Enerji piyasası ve mevzuatı geçiş döneminde olduğundan dünyanın pek çok ülkesinde yönetimler yenilenebilir enerji kaynaklarına teşvikler yaparak, bu alandaki yatırımlarını güçlendirmektedirler. Halen ülkemiz piyasası ve mevzuatı geçiş döneminde olduğundan, yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili net bir teşvik mekanizması bulunmamaktadır (Durak, 2002).

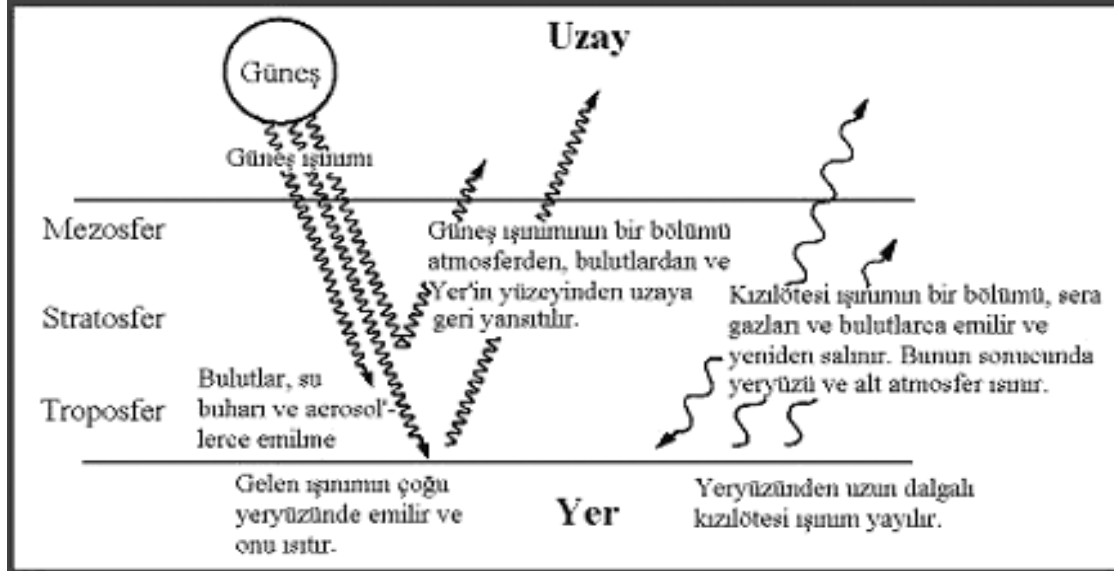
1.2.3 Fosil Yakıt Kullanımının Etkileri

Dünyada fosil yakıtların aşırı tüketimi çevre kirliliğine özellikle de hava kirliliğine yol açmaktadır. Fosil yakıtların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı olumsuzluklar her geçen gün artmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında CO₂, CO, metan (CH₄), SO₂, partikül maddeler, azot oksitler kurum ve kül açığa çıkmaktadır. Dünyadaki kaynakların tüketimi, atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunu son 150 yılda % 116 oranında artırmıştır (URL-3). Yarattığı hava kirliliği yanında CO₂ gibi sera gazları küresel ısınmaya ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Atmosferdeki bu gazlar (CO₂, CH₄, N₂O) gelen güneş

ışınımına karşı geçirgen, buna karşılık geri salınan uzun dalgalı yer ışınlımına karşı çok daha az geçirgendir. Bu etki de yeryüzünün beklenenden daha fazla ısınmasına neden olan doğal bir süreçtir ve sera etkisi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 1' de bu olay gösterilmektedir.

Tablo 6. Dünya CO₂ emisyonunun bölgelere göre yıllık dağılımı (milyon ton CO₂)
(<http://www.eia.doe.gov>).

| Bölge | 1993 | 1995 | 1997 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kuzey, Orta ve Güney Amerika | 6751 | 6971 | 7369 | 7535 | 7755 | 7674 | 7711 |
| Batı Avrupa | 3510 | 3565 | 3691 | 3632 | 3816 | 3883 | 3853 |
| Eski SSCB | 3721 | 3161 | 2949 | 2985 | 2992 | 3033 | 3016 |
| Afrika | 774 | 817 | 859 | 864 | 884 | 906 | 918 |
| Asya | 5981 | 6672 | 7028 | 7041 | 7338 | 7589 | 7844 |
| Dünya | 21596 | 21107 | 22893 | 23137 | 23891 | 24228 | 24533 |



Şekil.1. Sera Etkisi

Bu olumsuz sonuçları neticesinde dünya ısınmakta, iklimler değişmeye başlamaktadır. Bazı tahminlere göre sera gazı salınımlarındaki artışa paralel olarak 21. yy

sonunda 1,4 ile 5,8 °C arasında bir sıcaklık artışı olacağı öngörülmektedir. Bu artışlara bağlı olarak, gelecek yüzyıllar içerisinde deniz seviyesinde yükselme, okyanus akıntılarında farklılaşma, aşırı hava olaylarının şiddeti ve sıcaklığında artış, şiddetli kuraklıklar gibi dünya iklim sisteminde çeşitli etkilenmeler beklenmektedir. Bunun sonucunda; bazı kentlerin, hatta adaların deniz sularının altında kalması, sel ve taşkın gibi doğal afetlerde daha fazla can ve mal kaybı görülmesi, gıda ve enerji üretiminin tehlikeye girmesi, salgın hastalıklarda artış gibi toplumların sosyo-ekonomik yapısına doğrudan yansımalar yaratacak trajik etkilerin oluşması beklenmektedir. Ülkemiz coğrafi konumu itibari ile iklim değişikliğinin olumsuz etkilerini, öncelikli olarak hissedecek ülkeler arasında yer almaktadır. Küresel ısınma ve iklim değişikliği, başta enerji, sanayi, ulaştırma, atık yönetimi, tarım ve ormancılık olmak üzere hayatımızın her alanını doğrudan ilgilendirmektedir (URL-4).

1.2.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının rezervlerinin gelecekte biteceğinin gerçeği ve birincil enerji kaynaklarının kullanımının sınırlandırılması, insanlıkta çevre bilincinin günden güne artması araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını değerlendirmeye yöneltmiştir.

Tablo 7' deki gibi enerjinin ana kaynağına göre, güneş kaynaklı, dünya kaynaklı ve ay kaynaklı olarak üç grupta incelenmektedir (Özdamar, 2001). Fosil yakıtların yerini alabilecek, çevre dostu, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, hidrojen enerji, deniz enerjisi ve biyokütledir.

Tablo 7. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması (Özdamar 2001).

| Ana Kaynak | Birincil Enerji Kaynakları | Doğal Enerji Dönüşümü | Teknik Enerji Dönüşümü | Kullanım Enerji |
|-------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | Su | Buharlaştırma, Yağış | Su güç tesisleri | Elektrik Enerjisi |
| Güneş | Rüzgar | Atmosferdeki Hava Hareketi | Rüzgar Enerjisi Tesisleri | Elektrik ve mekanik Enerji |
| | | Dalga Hareketi | Dalga Enerjisi Tesisleri | Elektrik ve mekanik Enerji |
| | Güneş ışınları | Yer ve Atmosferin Isınması | Isı pompaları | Isı enerjisi |
| | | Güneş Işınları | Toplayıcılar | Isı enerjisi |
| | | | Solar Hücreler | Elektrik Enerjisi |
| | Biyokütle | Biyokütle Üretimi | Isı güç tesisleri | Isı ve elektrik enerjisi |
| Dönüşüm Tesisleri | | | Yakıt enerjisi | |
| Dünya | Yer merkezi ısı | Jeotermal Enerji | Jeotermal güç Tesisleri | Isı ve elektrik Enerjisi |
| Ay | Ay Çekimi Gücü | Gel- git olayı | Gel-git güç santralleri | Elektrik enerjisi |

1.2.4.1. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi en eski enerji kaynaklarından biridir. Güneş enerjisi, sınırsız bir potansiyele sahip olması, tükenmez niteliği, çevre kirliliğine yol açmaması gibi nedenlerle büyük önem kazanmıştır (Kırk-Othmer, 1980). Bütün enerji kaynaklarının bir şekilde kaynağının güneş olduğu söylenebilir. Güneş enerjisi aralıklı ve mevsimlere göre değişkenlik gösteren bir enerji türüdür. Atmosferin yapısı ve koşulları güneşin ışık miktarını ve dünyaya ulaşan kalitesini etkiler. Güneş enerjisi uygulamaları bilhassa bu enerjinin depolanmasını gerekli kılmaktadır. Güneş enerjisini mekanik ve fotovoltaik enerjiye çevirmek mümkündür. Fotosentez ve güneş ışığı gerektiren kimyasal tepkimelerin olabilmesi için güneş ışığı gereklidir. Güneş enerjisi günümüzde evlerde sıcak suyun sağlanması, ısıtma, soğutma, endüstride proses ısısının üretiminde, tarımda sulamada, kurutma ve pişirmede kullanılan temiz enerji kaynaklarından biridir (Acaroğlu, 1998). Dünya genelinde özellikle 1970' li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra güneş enerjisinin önemi giderek artmıştır (DEKTMK, 2010). Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu, atmosferin üzerinde m² başına 1,35 KW kadardır. Bu yoğunlukta dünya çapının kapladığı alana gelen güneş gücü görkemli bir boyuttadır. Bir başka anlatımla, bir yılda gelen güneş enerjisinin miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 katı ve bilinen petrol rezervinin 800 katıdır (Güneş, 1999 ; Duffie ve Beckman, 1991).

Güneş enerjisinin uygulamalarında doğrudan elektrik üretimi, güneş pillerinin fotovoltaik çevrim yolu ile olur. Dolaylı elektrik üretimi ise güneş enerjisinin çeşitli teknolojiler yoğunlaştırılması ve oluşan termal enerjinin konveksiyonel yöntemler ile elektrik enerjisine dönüştürülmesini içermektedir (DEKTMK, 2010). Güneş enerjisi kullanımı için geliştirilen en eski sistemlerde biri pasif güneş sistemleridir. Bu sistemler yapıların ısıtılması, yazın ısınmayı önleyecek koşulların sağlanmasında, seraların ısıtılması ve zirai ürünlerin kurutulmasında kullanılmaktadır. Aktif sistemler ise elektrik üretimi, soğutma gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Termal sabit sistemlerde güneş enerjisi toplanır, ısıya dönüştürülür ve bir akışkana transfer edilir. Bu sistemlerde düz plakalı kollektörler, yüksek kapasiteli kollektörler ve güneş havuzları tipinde toplayıcılar kullanılmaktadır. Fotovoltaik sistemlerde sistemin temelini, yüzeyine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirme özelliği olan güneş pili adı verilen yarı iletken maddeler oluşturur. Fotovoltaik piller, farklı türde yarı iletken madde kullanılarak yapılırlar. Silisyum, güneş pillerinin çoğunun üretiminde kullanılan yarı iletken maddedir.

Günümüzde ticari ortamda bulunabilen belli başlı türler monokristal, polikristal, ince film ve amorf silisyum pillerdir. Mono ve polikristal pillerin verimleri % 14, ince film amorf silisyum pillerin ise % 7 civarındadır. Yapay uyduların elektrik enerjisi fotovoltaik toplayıcılardan sağlanmaktadır. Fotovoltaik toplayıcıların çok yüksek maliyeti olması ile birlikte, % 10 civarında düşük verimlerde çalışmaları nedeniyle de yaygın olarak kullanılmamaktadır (Oktit, 2000). Güneş kuşağı içerisinde bulunan ülkemiz, güneşten faydalanabilen ülkeler arasındadır. Anadolu, Akdeniz, Ege ve İç Anadolu bölgelerinde güneş enerjisi potansiyeli oldukça yüksektir. Türkiye' nin doğal güneş enerjisi potansiyeli 88 milyon ton eşdeğer petrol(TEP) olarak bilinmektedir (Terzi ve Güney, 1997). Son yıllarda güneş enerjisinin hidrojen enerjisine dönüştürülerek depolanması gittikçe önem kazanmaktadır. Hidrojen üretim ve tüketimi çevre dostu bir enerji üretim ve tüketim şeklidir. 2020 yılına kadar güneş enerjisi tüketiminin toplam enerji tüketiminin binde 8' i kadar olması beklenmektedir. Güneşlenme süresinde mevsimlere göre iki katına varan değişimler olmaktadır, değişkenliğinden ötürü güneş enerjisinin depolanması gerekmektedir (Yalçın vd., 1994; Terzi ve Güney, 1997).

1.2.4.2. Rüzgar Enerjisi

Rüzgar enerjisi, yenilenebilir enerji kaynaklarından bir diğeri olup, yeryüzünün düzensizliklerinden ve güneş enerjisinin yeryüzünü farkı şekilde ısıtması ve çok düşük basınç farkları altında hareket eden hava kütesinden meydana gelmektedir. Rüzgar enerjisi yaygın olarak basit yel değirmenlerinde su pompalanması amacıyla kullanılmaktadır ve çevre kirliliği oluşturmaz.

Dünya oldukça büyük rüzgar enerjisi potansiyeline sahiptir. 1994' de 3700 MW olan rüzgardan enerji elde etme kapasitesi, 1995' de 4900 MW' ye çıkmıştır. 1990' dan 1996 başına kadar toplam kurulu güç kapasitesi % 150 artmıştır. Avrupa rüzgar enerjisi potansiyeli büyük bir ilerleme içerisinde. 1992' de 860 MW' lık kurulu kapasite, 1995' de 2500 MW artmıştır. Avrupa topluluğu 2030 yılında mevcut enerjinin % 10' unu rüzgar enerjisinden elde etmeyi amaçlamaktadır. Avrupa' da kurulu rüzgar gücü açısından birinci sırayı Almanya almakta arkasından Danimarka, Hollanda, İngiltere, İspanya, İsveç, Yunanistan ve İtalya gelmektedir. Ülkemizde ise Marmara, Ege ve GAD bölgeleri rüzgâr enerjisi yönünden umut verici bölgelerdir (Ültanır, 1997). Yapılan çalışmalar, ülkelerin şu anda toplam elektrik enerji üretimlerinin % 15' ini rüzgar enerjisinden elde edebileceklerini

göstermektedir (Ural, 1994). Bugün dünya üzerinde 1 milyondan fazla rüzgar tribünü mevcuttur. Deneysel olarak bir kaç MW gücünde tribünler yapılmasına rağmen günümüzde kullanımda olan tribünler 300-500 KW güce sahiptirler (Boyle, 1996). Dünya üzerinde rüzgar enerjisinin bol miktarda olduğu çok sayıda ülke mevcuttur. Türkiye' de yapılan yatırımlar ise son bir kaç yılda önemli ölçüde artmıştır (Akmandar vd., 2009). Türkiye' de toplam rüzgar çevrim santral gücü 10 MW' dir. Önümüzdeki 5 yıl içerisinde bu gücün 250 MW değerine yükseltilmesi yönündeki çalışmalar hız kazanmıştır. Ancak bu değer, şu andaki Türkiye toplam kurulu gücünün % 1' i olup, ülkemizin teknik potansiyeli göz önüne alındığında düşük bir değerdir. Yapılan tahminlere göre rüzgardan elde edilen elektrik enerjisi 2000 yılında 675 GWh, 2023 yılında ise 21900 GWh olacaktır. Toplam elektrik arzındaki payı % 0,5' den % 3,5' a çıkacaktır (Gençoğlu ve Çebeci, 2001).

1.2.4.3. Jeotermal Enerji

Dünyada jeotermal elektrik kurulu gücü bugün için 8912 MWe, doğrudan kullanım ise, ısıl güç olarak, 27 824,8 MWt dir. Alp-Himalaya orojenik kuşağı üzerinde olması nedeniyle genç tektonizma ve volkanizmanın yoğun olduğu ülkemiz, jeotermal enerji teorik potansiyel açısından dünya sıralamasında yedinci uygulamalar açısından dünyada beşinci ve Avrupa'da ise birinci durumdadır. Ülkemizde jeotermal sahalar büyük bir çoğunlukla orta ve düşük sıcaklıkla sahalardır ve bilinen jeotermal kaynakların %95'i ısıtmaya uygun sıcaklıkta olup çoğunlukla Batı, Kuzeybatı ve Orta Anadolu'da bulunmaktadır. Tüm jeotermal kaynaklarımız değerlendirildiğinde milli ekonomiye yılda yaklaşık 20 milyar \$'lık net katkı yapacaktır. Haziran 2007 itibariyle jeotermal kaynak potansiyelimizin ancak %7'si değerlendirilmektedir. Türkiye'de jeotermal enerji, elektrik üretimi, konut-sera ısıtmacılığı, kimyasal madde üretimi, deri işleme ve sağlık turizmi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Türkiye'deki jeotermal enerji tüketiminin %87'si ısıtma amaçlıdır. Jeotermal sistemlerin geliştiği ülkeler, bilinen bazı tektonik ve/veya aktif volkanik kuşaklar üzerinde bulunmaktadır. Ülkemizde de genç tektonizma ve volkanizma yaygın olarak gelişmiştir. Buna bağlı olarak gelişen sistemler oldukça zengin jeotermal enerji potansiyeli yaratmıştır. Aktif faylarla sınırlı grabenler ve yaygın genç volkanizmaya bağlı olarak gelişen doğal buharların, hidrotermal alterasyonların ve sıcaklığı 25–103 °C arasında değişen 600 ün üzerindeki sıcak su kaynağının varlığı, ülkemizin önemli bir jeotermal enerji potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir(ETKB, 2010).

1.2.4.4. Hidrolik Enerji

Neredeyse dünya yüzeyine ulaşan güneş enerjisinin $\frac{1}{4}$ 'ü suyun buharlaşması için tüketilmektedir. Atmosferdeki su buharı çok büyük bir enerji deposudur fakat bu enerjiyi kullanma imkânımız yoktur. 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.

Bir kilogram kütleyi 1 metre dikey olarak yukarı kaldırmak için 10 J 'lük bir enerjiye ihtiyaç vardır. m kilogram kütleyi dikey olarak h metre yukarı kaldırılması için gerekli potansiyel enerji;

$$PE = mgh \quad (1)$$

Burada; g : yerçekimi ivmesi ($9,8 \text{ m.s}^2$), m : kütle(kg), h : yükseklik (metre)'dir.

Dünya çapında yıllık olarak barajlar yardımıyla depolanan su miktarının 10^{17} kg olduğu tahmin edilmektedir ve ortalama deniz seviyesinden 800 metre yükseklikte biriktirildiği düşünüldüğü zaman yıllık depolanan enerjinin yaklaşık olarak 8.10^{20} J olduğu hesaplanabilir. Bu değer yaklaşık olarak yıllık tüketilen birincil enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin iki katına eşittir. Fakat bu kadar enerjinin hidrolikden elde edilmesi güçtür, çok fazla enerji kaybı meydana gelmektedir. (Keleş vd., 2009; Boyle, 1996). Dünyadaki elektrik üretiminin % 19' u hidroelektrik enerjisinden sağlanmakta olup bu kullanımın % 10,7' si ABD' ye aittir. ABD toplam 46 MW' lık enerji üreten çok sayıda hidroelektrik santrale sahiptir. Bunların en büyüğü Columbia nehri üzerindeki Grand Colvee olup 7,5 GW enerji üretmektedir. Dünya genelinde 56 W' dan daha yüksek olup yüksek enerji üretebilen yedi hidroelektrik santrali vardır. Bunlar Venezuela 10,6 GW, ABD 7,5 GW, Brezilya 7,4 GW, Rusya 6,4 GW, ve Kanada 5,3 GW ' tır (Fay ve Golondo, 2002). Hidrojen endüstrisinin ısı gereksiniminde, konut ısıtılmasında, fırınlarda doğrudan doğruya yakıt olarak kullanılabilir. Kağıt, kimya endüstrisi, süt fabrikaları, konserve fabrikaları, kükürt ve tekstil gibi su buharına gereksinim duyan yerlerde su ısıtılarak değil, hidrojenin oksijenle yakılmasından elde edilir ve verim % 100' dür (Türe, 2001).

1.2.4.5. Gelgit Enerjisi

Gelgit enerjisi ortaçağdan beri kullanılmakta olan bir enerji çeşididir. Orta çağda İngiltere ve Fransa'da mısır öğütmek için nehirlerin üzerine küçük gelgit değirmenleri kurulmaktaydı. Gelgit olayı ayın ve daha az ölçüde güneşin denizler üzerine uyguladıkları yerçekimi etkilerinden kaynaklanmaktadır. Gelgit enerjisi bu çekim kuvvetlerinden dolayı suların alçalması ve yükselmesine bağlı olarak kullanılabilen bir enerji çeşididir (Boyle, 1996).

1.2.4.6. Dalga Enerjisi

Dalgaların sahip olduğu enerji de yenilenebilir enerji çeşididir. Dalga suyun yüzeyinden rüzgârın geçmesiyle oluşmaktadır. Dalgalar uzunlukları, yükseklikleri ve periyotları ile karakterize edilmektedir. Daha geniş dalgalar küçük dalgalardan daha fazla enerji taşımaktadır. Fakat bu teknoloji henüz tam anlamıyla ticari bir kullanım seviyesine ulaşamamıştır. Sadece birkaç ülke özellikle İngiltere büyük bir potansiyele sahiptir (Boyle, 1996).

1.2.4.7. 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.

Dünya üzerine gelen enerjinin yaklaşık % 1' lik bir kısmı biyokütleyle dönüştürülerek karbonhidrat şeklinde depolanmaktadır. Fotosentez sırasında üretilen organik maddelerin yakılmasıyla açığa çıkan CO₂, daha önce bu maddelerin oluşumunda kullanıldığından biyokütleden enerji edilmesinde çevre, sera etkisi açısından korunmuş olacaktır (Aksoy ve Acaroğlu, 1994). Biyokütle enerjisi teorik bir potansiyele sahip olsa da pratikte ne kadar başarılı sonuçlar vereceği belirsizdir. Bazı uzmanlar dünya üzerindeki tarımsal ve ormansal kaynaklar sayesinde biyokütlenin 21.yy enerji ekonomisinin temelini oluşturacağını ileri sürmektedir. Birleşmiş Milletler tarafından bir çalışmada, özellikle

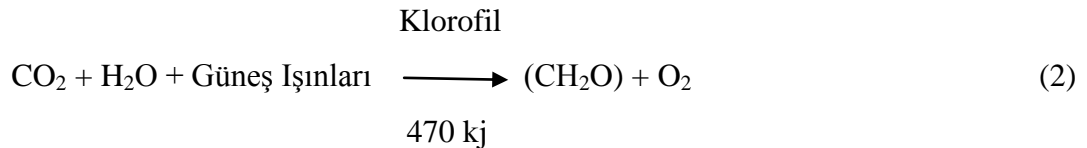
enerji üretimine dönük bir şekilde yetiştirilen bitkiler sayesinde 2050 yılı civarında bugünkü dünya enerji gereksiniminin %55'ini karşılanabileceği ortaya konmuştur. Danimarka ve Finlandiya gibi sanayileşmiş bazı ülkelerde bile biyokütle, tüketilen enerjinin %10'unu oluşturmaktadır (Flavin ve Lenssen, 1996).

Biyokütlenin yenilenebilir olması, her yerde yetiştirilmesi, kolaylıkla depolanabilmesi gibi avantajları vardır. Ayrıca biyokütlenin kırsal alanlarda yetiştirilmesi, bu yörelerin ekonomik olarak gelişmesine yardımcı olacaktır. Günümüzde biyokütle özellikle endüstride çok yaygın olarak kullanılabilir. Bu amaçla biyokütleden elektrik, kimyasal hammaddeler ve sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir.

1.3. Biyokütle

Biyokütle Yunanca yaşam anlamına gelen biostan ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Biyokütle bir kaç şekilde tanımlanabilir: güneş enerjisinin ısını depolayan tüm organik maddeler (Foyand ve Golomb, 2002). Biyokütle fotosentez yoluyla bitkiler tarafından üretilen, yenilenebilen ve fosil kökenli olmayan organik maddeler olarak bilinir. Biyokütle dünya üzerinde bulunan ve yaşayabilen organik esaslı kaynaklardır. Bunlar güneş enerjisini depolayabilen maddelerdir. Bitkiler fotosentez prosesiyle sürekli bir şekilde biyokütle üretmektedirler (Goyal vd., 2008).

Geleneksel yakıtlarda olduğu gibi biyokütlerdeki enerji, hidrojen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşan kimyasal enerjidir. Bu karbon ve hidrojenin kaynağı karbondioksit ve sudur. Fotosentez biyokütleyi oluşturan ilk basamaktır. Bitkiler havadaki karbondioksiti ve topraktaki suyu fotosentez yoluyla yanabilir organik bileşiklere dönüştürürler (Probstein ve Hicks, 1983). Biyokütle, 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları ve gübre, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak da tanımlanabilir (Stout, 1983). Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşur (Sharma ve Bakshi, 1991).



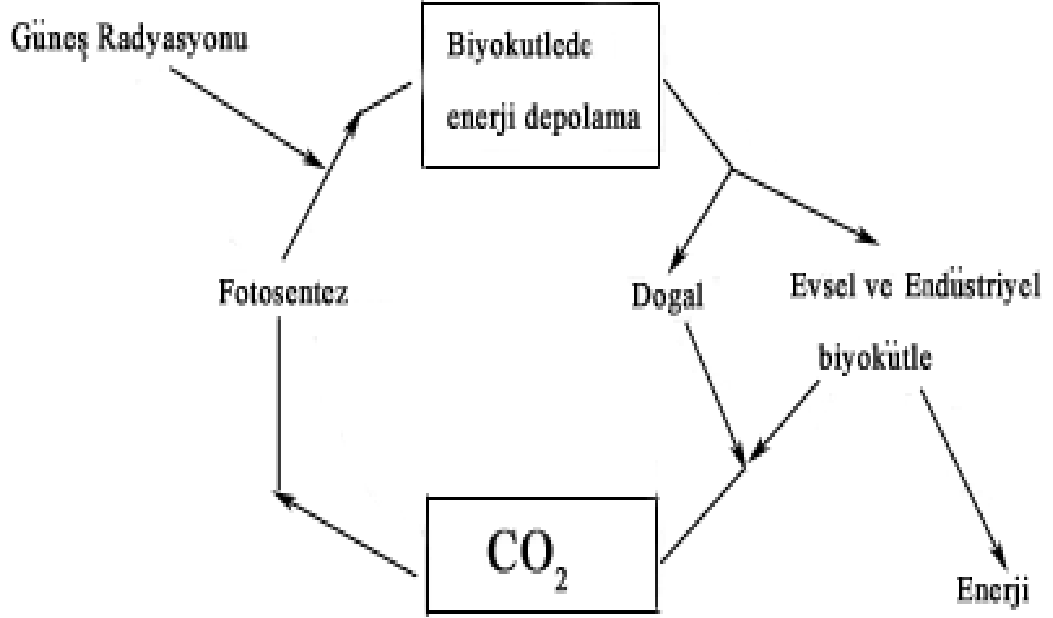
Yüzyıllardır insanlar bu kimyasal bağlardan dolayı oluşan enerjiyi yakacak ya da besin değeri olan bitkileri yiyecek olarak tüketmektedirler. Biyokütle yandığında önce CO₂' ye ve bu oluşan CO₂ doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrardan biyokütleyle dönüşmektedir.

Tablo 8. Bazı biyokütle ve fosil yakıt örneklerinin ısı değerleri (Mckendry 2002; Kırk 1980).

| Madde | Alt Isıl Değer (MJ/kg) |
|---------------|-------------------------------|
| Odun | 20,00 |
| Çam Ağacı | 21,03 |
| Meşe Ağacı | 19,20 |
| Buğday Sapı | 16,00 |
| Arpa Sapı | 30,00 |
| Şeker Kamışı | 19,25 |
| Pamuk Tohumu | 39,77 |
| Keten Tohumu | 39,50 |
| Kolza Tohumu | 39,7 |
| Deniz Yosunu | 26,98 |
| Ham petrol | 48,20 |
| Linyit | 26,80 |
| Bitümlü Kömür | 34,00 |

Biyokütle tercihinin nedenlerinden biri de biyokütlenin yandığı zaman atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemesidir. İçerisindeki kükürt ve azot konsantrasyonu oldukça düşük olduğundan temiz bir enerji kaynağıdır. H/C oranı ise oldukça yüksektir (Mckendry, 2002). Biyokütle, yenilenebilir sabit karbon kaynağı olarak büyük bir öneme sahiptir. Kyoto protokolünün amaçları arasında olan iklim değişikliklerinden kaynaklanan problemleri azaltmak ve baca gazı salınımını engellemek için biyokütle büyük bir öneme sahiptir (Bridgwater, 2006). Yüksek nem içeriği ve düşük enerji içeriği nedeniyle, biyokütlenin direkt enerji kaynağı olarak kullanımı uygun değildir.

Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu taşınabilir sıvı yakıtı dönüştürülerek kullanılması daha uygun bir yöntemdir (Yanik vd., 2007).



Şekil 2. Doğal biyokütle çevrimi (<http://www.kimyamuhendisi.com.tr>).

Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık olarak $3 \cdot 10^{21}$ j/yıl olan organik madde oluşturmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir (Özçimen vd., 2000).

Biyokütle oksijenle yakılırsa açığa çıkan ısı, yaklaşık 16 MJ/kg'dir. Biyokütleden ikincil yakıtlar elde edildiğinde, ısıl değerler, örneğin etanol için 30 MJ/kg ve biyogaz için 20 MJ/kg olmaktadır (Türe, 2001). Fotosentez sonucu meydana gelen karbonhidratların, bir kısmı bitki tarafından kullanılırken, geri kalan kısmında birtakım değişikliklere uğratılarak ikincil ürünlere çevrilir. Bu ikincil ürünler arasında nişasta, şeker, selüloz, protein ve yağlar sayılabilir. Güneş ışınları dünyaya 180 W/m^2 ortalama bir enerji yoğunluğuyla ulaşır. Teorik olarak güneş enerjisinin % 6,7'si fotosentezle kimyasal enerjiye dönüştürülür. Dönüştürülen bu kimyasal enerjinin sadece %0,2 bitkideki karbonlu bileşikler şeklinde depolanmaktadır. Bitki biyokütlesinin 600 Gt karada ve 3 Gt ise denizde bulunmaktadır (Semadeni, 2003). 1800'lü yılların sonuna kadar biyokütle dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılamaktaydı. Bu yıllardan sonra fosil

yakıt çağının başlamasıyla biyokütleyle verilen önem gittikçe azalmıştır. Bu durum 1970'lerin sonuna kadar böyle devam etmiştir. 1970'lerin sonunda ilk petrol krizinin başlamasıyla biyokütle enerji kaynağı ve kimyasal madde üretimi için tekrar önemini kazanmaya başlamıştır. Üçüncü dünya ülkeleri için biyokütle uzun yıllar boyunca enerji ve yakıt kaynağı olmuştur. Endüstrileşmiş ülkeler için ise yeniden enerji ve yakıt kaynağı olarak önemini kazanmaya başlamıştır (Klass, 1998). Son yıllarda biyokütle ve onun ürünleri alternatif enerji ve kimyasal ürün eldesi için yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Kullanılan biyokütlenin en önemli avantajı sülfür, azot ve metal içeriğinin çok düşük olmasıdır. Biyokütlenin kullanılması ayrıca hareketli karbon çevriminin sabit kalmasını sağlamaktadır. Bu katkılarından dolayı biyokütle çevresel problemleri minimize etmemize yardımcı olmaktadır (Pütün vd., 2001). Tablo 9'da 2003 yılına göre Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli ve enerji değerleri gösterilmiştir.

Tablo 9. 2003 yılında Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli (Bilgen, vd., 2007).

| | Yıllık potansiyel (milyon ton) | Enerji değeri (MTEP) |
|---------------------------|--------------------------------|----------------------|
| Yıllık bitkiler | 50 | 14,4 |
| Çok yıllık bitkiler | 18 | 4,4 |
| Orman atıkları | 20 | 6,0 |
| Tarım endüstrisi atıkları | 14 | 4,2 |
| Orman endüstrisi atıkları | 8 | 2,0 |
| Hayvan atıkları | 10 | 3,0 |
| Diğer | 6 | 1,4 |
| Toplam | 126 | 35,4 |

Dünyada enerji tüketimi 1900 yılların başında 2×10^{19} J iken, 1998 yılında 17 kat artarak tüketimi $3,4 \times 10^{20}$ J değerine ulaşmıştır. Biyokütleden elde edilecek yıllık enerjinin 1120000 MW'si samandan, 500000 MW'si hayvan atıklarından, 1360000 MW'si orman atıklarından, 240000 MW'si çöplerden ve 1770000 MW'si şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarlalardan olmak üzere 23100000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokütle elde etmek için harcanan enerji ve %20 dolayında bir çevrim verimi göz önüne alındığında, yılda net 3000 MW gibi bir enerji elde edilebileceği açıkça görülmektedir (Türe, 2001).

Tablo 10. Dünya biyokütle potansiyeli (Karasal alan 510 km² - Biyokütle üretimi 2880 EJ) (Acaroğlu, 1998).

| Alan (%) | Biyokütle (%) | Üretimi (%) |
|----------------------|---------------|-------------|
| Ormanlar | 11 | 44 |
| Koruluklar | 5 | 1 |
| Otlak- Çayır | 5 | 9 |
| Tarıma uygun alanlar | 3 | 5 |
| Çöl | 5 | 0 |
| Göl ve nehirler | 1 | 3 |
| Okyanuslar | 70 | 38 |

Tablo 10' da dünya biyokütle potansiyel yüzdeleri verilmiştir. Burada en fazla kullanılan orman biyokütlesidir. Ülkemizde biyokütle kaynakları içinde yer alan odun, hayvan ve bitki atıkları toplam olarak ülkemizin birincil enerji tüketiminin %10'unu ve konutlardaki enerji tüketiminin %40'unu oluşturmaktadır. Ülkemizde biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisindeki tüketimi VII. beş yıllık kalkınma planında da belirtildiği gibi 1989'da % 15,2 ve 1994'de % 12,4 oranında olmuştur. 1996 verilerine göre yerli enerji üretiminin % 20,5'i odundan, %0,2' si güneş enerjisinden ve % 5,7'si hayvan ve bitki atıklarından karşılanmıştır (Acaroğlu, 1998).

1.3.1. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları odun, odun atıkları, endüstriyel ürünler, tarımsal ürünler ve onlardan elde edilen yan ürünler, kentsel katı atıklar, gıda endüstrisi atıkları, su bitkileri ve algleri içermektedir (Meng vd., 2005). Biyokütle enerjisi içinde odun ve odun atıklarının yüzdesi yaklaşık % 64, şehirsal katı atıkların (MSW) % 24, tarımsal atıkların % 5 ve landfill gazlarının % 5' dir (Demirbaş, 2001). Biyokütle çok geniş alanlara yayıldığı ve yoğunluğu oldukça düşük olduğu için toplanması ve taşınması yüksek masraf gerektirmektedir. Örnek olarak bir biyokütle kaynağının verimli olabilmesi için en azından yıllık hektar başına kuru biyokütle yaklaşık 10 ton kuru vermelidir. Enerji bitkilerinin kullanıldığı Güney Avrupa da bu oran hektar başına 15 hatta 20 ton kuru biyokütleye

tekabül etmektedir. Sonuç olarak 100 hektarlık bir alandan üretilen yıllık 1000 kuru ton biyokütle düşük dönüşüm verimli 150 KW güç çıkışı veya yüksek çevrim verimli 300 kW enerji sağlamaktadır.

Biyokütle kaynaklarının sezona bağlı olması, yılda sadece birkaç ay boyunca hasat edilebilmeleri, enerji bitkileri ve tarımsal atıklar sadece hasat zamanları toplanabilmeleri, ormanlar ve çalılıklar ise sadece kış aylarında enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi nedeniyle biyokütlenin elde edilmesinde zorluklarla karşılaşmaktadır. Bu sorunu çözmek için uygulanabilecek olan bir çözüm ise çoklu yakıt sistemidir. Bu sistemle farklı yakıtları ya karışık ya da ayrı ayrı elde edilmektedir ve sonuçta bu sistemler oldukça küçük olmalarına rağmen 5–15 MW'lık bir güç sağlayabilmektedir bu da kısa periyotta enerji talebini karşılayabilmektedir. Geniş ölçekli biyoenerji ısı ve güç dönüşüm tesisinin endüstrinin yaygın olduğu bölgelere yakın yerlere kurulması durumunda atıkların değerlendirilmesi ile yerel endüstri için güç ve ısı sağlayabilmektedir (Bridgwater, 2006; Klass, 1998). En yaygın biyokütle kaynakları olarak bilinen odun, tahıl, şehirsal katı atık ve hayvansal atıkların özellikleri ve ısı değerleri Tablo 11' de verilmiştir.

Tablo 11. Bazı biyokütle kaynaklarının özellikleri

| | Odun | Tahıl | Şehirsal Katı Atıklar | Hayvansal Atıklar |
|------------------|-------------|--------------|------------------------------|--------------------------|
| Karbon(%) | 50,0-53,0 | 45,0 | 47,6 | 35,1 |
| Hidrojen | 5,8-7 | 5,8 | 6,0 | 5,3 |
| Azot | 0-0,3 | 2,4 | 1,2 | 2,5 |
| Kükürt | 0-0,1 | 0,0-0,1 | 0,3 | 0,4 |
| Oksijen | 38,0-44,0 | 42,5 | 32,9 | 38,7 |
| Uçucu Madde | 77,0-87,0 | 80,0 | 77,0 | 76,5 |
| Sabit Karbon | 13,0-21,0 | 0,0-0,1 | 11,0 | 0,0-0,1 |
| Kül | 0,1-2 | 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) | 19,8-21,0 | 16,8 | 19,0 | 13,4 |

1.3.1.1 Tarımsal Kalıntılar

Tarım atıklarının kullanılmasıyla yalnızca enerji ya da endüstriyel ürünler üretilmeyecek, aynı zamanda kırsal sosyal yaşama yardımcı olunacak ve çevresel kazanç sağlanacaktır (Colombo, 1990). Yapısında bol miktarda selüloz olan tarımsal ürün kalıntıları, çokça bulunabildiği için iyi bir enerji kaynağıdır. Tarımsal ürün kalıntılarının kullanılmasında en önemli unsurlar kalıntının miktar ve kalitesi, üretim mevsimleri ve kalıntının üretildiği koşullardır. Dünya tarımsal ürün artıklarının %85' ini mısır koçanı, buğday samanı, soya fasulyesi, tarla atıkları, yer fıstığı kabukları, pirinç kabukları, pamuk atıkları, buğday, arpa, yulaf, çeltik sapları gibi atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklarda en yaygın olanı pirincin % 25' ini oluşturan pirinç kabuklarıdır (Barrier ve Bulls, 1992). Ürün kalıntılarının yıllık miktarının kuru bazda 380 milyon ton olduğu ve bunun 240 milyon tonunun enerji üretimi için kullanılabileceği tahmin edilmektedir (Sofer ve Zaborsky, 2001). Genellikle bitkinin sadece tohumları veya yumruları toplanarak, geri kalan kısmı tarımsal atık olarak tarlada bırakılır. Toplam atıklar ile toplanabilir ve değerli atıklar arasındaki ayırım önemlidir. Atıkların çeşitli kullanım alanları ve her kullanımda farklı değerleri vardır (Donald, 1989). Bazı tarımsal kalıntıların bileşimleri ve ısıl değerleri Tablo 12' de verilmiştir.

Tablo 12. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri (Strehler ve Stütze, 1987).

| Tarımsal Atık | Kuru Madde (%) | Organik Madde (%) | Ham Protein (%) | Ham Yağ(%) | Ham Elyaf(%) | Azot İçermeyen Özüt(%) | Kül (%) | Isıl Değer Mj/kg |
|---------------|----------------|-------------------|-----------------|------------|--------------|------------------------|---------|------------------|
| Buğday Sapı | 82-88 | 94,0 | 3,2 | 1,6 | 45,5 | 43,7 | 6,0 | 12,9-14,9 |
| Arpa Sapı | 82-88 | 93,9 | 4,0 | 1,8 | 43,5 | 44,6 | 6,1 | 12,9-14,9 |
| Mısır Sapı | 70-86 | 91,0 | 9,4 | 1,6 | 30,9 | 49,2 | 9,0 | 3,3-7,2 |
| Prinç Sapı | 82-88 | 83,0 | 5,1 | 1,6 | 38,9 | 36,9 | 17,4 | 10,9-12,6 |

Tarımsal atıklar düşük fiyatlı lignoselülozik kaynaklardır. Mısır, buğday, pirinç, arpa gibi tahılların hammadde olarak kullanımı bir çok avantaj sağlar. ABD' de tarımsal atıkların potansiyeli farklı araştırmacılar tarafından (355-809).10⁶ ton/yıl ve potansiyelin toplanabilir kısmı da (52-400).10⁶ ton/yıl olarak tahmin edilmektedir (Probstein ve Hicks, 1982).

1.3.1.2. Orman Kaynaklı Bitkisel Atıklar

Enerji için odun; kullanılmayan ormanlık alanlardaki enerji dışı amaçlar için elde edilen ağaç işleme ile ilgili kalıntılar olarak tanımlanır. Ormanlardan elde edilen odun, en büyük enerji potansiyelidir. Bu potansiyel % 70 dolaylarındadır. Günümüzde ABD enerji gereksiniminin % 3,7' sini ağaçtan karşılamaktadır. Yıllık odunu biyokütle yaklaşık olarak kuru temelde 600 milyon tondur (Zerbe, 1998). ABD ' de biyokütle atıklarının çoğu orman kaynaklı bitkisel atıklar oluşturmaktadır. Orman atıklarının bir kısmı sıvı ya da gaz yakıt olarak bir kısmı da elektrik üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Cliff, 1973). Tablo 13' de bazı biyokütle atıklarının elementel analizi görülmektedir.

Tablo 13. Bazı biyokütle yakıtlarının elementel analizi (Wereco-Brobby and Hagan, 1996).

| | Karbon(%) | Hidrojen(%) | Azot ve kükürt (%) | Oksijen(Fark) (%) |
|-------------------------|------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|
| Saman | 49,4 | 6,0 | 0,4 | 44,2 |
| Küspe | 48,0 | 6,0 | - | 46,0 |
| Hindistan Cevizi Kabuğu | 53,0 | 5,8 | 0,2 | 41,0 |
| Odun | | | | |
| Meşe | 49,4 | 6,3 | - | 44,5 |
| Çam | 49,9 | 6,3 | - | 43,8 |
| Turba | 60,0 | 6,0 | 2,0 | 32,0 |

1.3.1.3 Enerji Bitkileri

Ormanların bilinçsizce kesilmesi önemli bir sanayi hammaddesi olan odunun tüketilmesine neden olmaktadır. Son yıllarda çözüm için Enerji Ormanları üzerinde durulmaktadır. Enerji ormanları özel olarak biyokütle kaynağı elde etmek amacıyla yetiştirilen ve kısa sürede yenilenebilen biyokütle kaynaklarıdır (Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2000).

Enerji bitkileri yenilenebilir olmaları, kullanımları ile kükürt oksitli ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymadıkları için hava kalitesini arttırmaları ve yeni doğal yaşam alanlarının geliştirilmesini sağlamaları, güneş enerjisi kullanım etkinliğinin yüksek olması ve bitkinin çok yüksek büyüme hızına sahip olması, bitkinin yüksek enerji değerine sahip olması, gübreleme, sulama ve hasat işletmelerinde fazla miktarda enerji kullanılmaksızın bitki veriminin yüksek olması ve dolayısıyla tarımın maliyetinin düşük olması, karada tarım yapılabilen bir bitki olması, besin olarak ya da endüstriyel alanda kullanılması, bitkinin insanlara ve hayvanlara zarar verebilecek zehirli maddeler içermemesi, enerji ormanlarının geliştirilmesinde en önemli etkiler olup, bu kriterler enerji sorunu çözümünde enerji bitkilerinin daha çok rol almalarına yol açmaktadır (Klass, 1978).

Doğal ormanlardaki ağaç türlerine bağlı olarak yılda en çok 7 t/ha odun üretilebilir. Enerji ormanlarından yılda 15-35 t/ha odun üretilebilmektedir. Kısa sürede yetişen orman ürünlerine örnek olarak pek çok türü bulunan okaliptüs ve kavak türleri verilebilir. Kısa sürede yetişebilen orman ürünleri 2-8 yıldan sonra hasat edilebilir. Normal ormanların hasat süreleri 30-60 yıldır. Tüm bitkiler, güneş enerjisini belli bir verimlilik ile biyokütleye dönüştürürler. Bitkilerin kısa dönem (günlük) ve uzun dönem (yıllık) enerji verimlilik değerleri vardır. Tablo 14' de yıllık bitkiler için kısa dönem enerji verimlilik değerleri verilmektedir (Cambel, 1983).

Tablo 14. Çeşitli bitkiler için büyüme mevsimlerindeki kısa dönem fotosentez enerji verimlilikleri.

| Bitkiler | Ülkeler | Enerji Verimliliği (%) |
|---------------------|-------------|------------------------|
| C3 Bitkileri | | |
| Buğday | Avusturalya | 2,4 |
| Prinç | Japonya | 3,2 |
| Patates | Hollanda | 2,5 |
| Ayçiçeği | Mısır | 4,5 |
| Çimen | Hindistan | 1,8 |
| C4 bitkileri | | |
| Şeker Kamışı | Avusturalya | 3,7 |
| | ABD | 4,0 |
| Mısır | Kenya | 3,7 |
| | Japonya | 4,8 |

1.3.1.4. Kentsel ve Endüstriyel Atıklar

Kent atıkları, çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek ve diğer kullanım maddelerinin atıklarından oluşmaktadır. Her yıl ABD' de 250 milyon ton kentsel, ticari ve endüstriyel atık üretilmektedir. Kentsel ve ticari katı atık miktarları yaklaşık olarak 160 milyon tondur ve bunun 2000 yılındaki miktarı 193 milyon tondur (Barrier ve Bulls, 1992). Katı şehir atıkları bileşimi mevsimlere, yerleşim bölgelerine, ticari bölgelere ve yörelere bağlı olarak farklılık gösterir ve kağıt ürünleri atıklarının en büyük kısmını oluşturur (Helt vd., 1998). Tablo 15' de katı kentsel atıkların bileşimi ve ısıl değerleri verilmektedir (Cook, 1988 ; Tilmann, 1977). Şehir çöplerinin çoğu, yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren ve kuru baz üzerinden % 80' e varan organik atıklardan oluşmaktadır. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt ve kağıt ürünleri, % 20' sinden fazlasını yiyecek ve odun atıkları oluşturur. Endüstri atıkları; işleme, paketleme, taşıma ve pazarlama ve diğer atıkları içerir. Endüstri atıklarının bileşimleri birbirinden farklı olmakla birlikte, genelde parça metaller, kağıt, karton, plastik ve tekstil atıkları gibi atıklar oluşturur. Yıllık endüstri atıklarından 60 milyon ton organik katı elde edilir ve organik madde içeriği en az % 40' tır (Anduson, 1977). Evsel katı atıklar, potansiyel bir

enerji kaynağı olarak görülmektedir. Organik olmayan cam, metal gibi maddelerin giderilmesinden sonra atıklar yüksek oranda selülozik ve biyokimyasal dönüşüme uğrayacak maddelerden oluşur.

Tablo 15. Katı kentsel atıkların bileşimi ve ısı değerleri (Cook, 1988 ; Tilmann, 1977).

| Atık Türü | Miktarı(%) | Isıl Değer(Btu/lb) |
|------------------|------------|--------------------|
| Kağıt ve mukavva | 41,0 | 8000 |
| Gıda | 7,9 | 2500 |
| Arazi | 17,9 | 3000 |
| Odun | 3,7 | 7000 |
| Tekstil | 1,8 | 7000 |
| Deri ve kauçuk | 2,5 | 7000 |
| Plastikler | 6,5 | 15000 |
| Diğer | 18,6 | - |

1.3.1.5. Su Bitkileri

Su bitkilerinden biyokütle enerjisi eldesinde ise sıklıkla tek ve çok hücreli su yosunları kullanılmaktadır. Tek hücreli su yosunlarından olan Chlorella ve Scenedesmus, fotosentez verimlerinin yüksek olması nedeniyle açık havada seri şekilde üretilebilirler. Chlorella bitkisinin yıllık üretim miktarı, 401 ton/hm² yıl'dır. Su yosunlarının üretimi için gerekli besin maddeleri, atık sulardan sağlanabilmektedir. Tek hücreli su yosunlarının çoğu temiz sularda da yetiştirilebilmekte ve bunlardan çiftliklerde kısıtlı da olsa enerji uygulamalarında yararlanılmaktadır. Ancak tek hücreli yosunların fazla su içeriği enerji üretiminde kullanımını zorlaştırmaktadır (Kirk-Othmer, 1980). Hidrojen enerjisi, farklı mikroorganizmaların kullanılmasıyla elde edilebilmektedir. Enterobacter aerogenes adı verilen bir bakteri türü, melostan fermantasyonla hidrojen üretmektedir. Cyano bacterium plectonema borganum adındaki bir diğer bakteri türü de ışık enerjisini kullanarak hidrojen üretmektedir (Özer, 1996). Alglerin enerji kaynağı olarak

kullanılması düşünüldüğünde, üretim için çok geniş alanlara ve büyük miktarlarda su ve özellikle azot ve fosfor içeren besleyicilere ihtiyaç duyulur.

1.3.1.6. Hayvansal Atıklar

Hayvansal atıklar az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak kullanılmaktadır. Hayvansal atıklardan enerji üretiminde en uygun yöntem biyogaz üretimidir. Biyogaz; biyokütlenin oksijensiz ortamda parçalanması sonucunda ortaya çıkan metan ve karbondioksit karışımından oluşan gazdır. Gübre gazı, bataklık gazı, biyogazın az ya da çok denetlenebilen doğal üretim biçimleridir (Probstein ve Hick, 1982). Ülkemizde biyogaz potansiyelinin belirlenmesi konusunda çeşitli çalışmalar yapılmış ve hayvansal atıklardan elde edilen biyogaz potansiyeline 3 milyar m³/yıl ile 5 milyar m³/yıl arasında olduğu belirlenmiştir (Pala, 1984). Yanıcı olan bu gazın esas bileşimini metan oluşturur. Mevcut çalışmalar biyogazın daha ekonomik üretimi üzerine yoğunlaşmıştır (Vereko-Brobby ve Hagan, 1996). Tablo 16' da bazı enerji kaynakları biyogaz ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 16. Bazı enerji kaynaklarının biyogaz ile karşılaştırılması

| Yakıt Türü | Birim Enerji Değeri (MJ) | Yanma Verimi (%) | Kullanılabilir Enerji(MJ) | Biyogaz Enerji Eşdeğeri |
|--------------------------|--------------------------|------------------|---------------------------|-------------------------|
| Biyogaz(m ³) | 20 | 60 | 11,8 | 1 m ³ |
| Elektrik(KWh) | 3,6 | 70 | 2,5 | 4,7 KWh |
| Gazyağı(L) | 38 | 50 | 19 | 0,62 L |
| Bütan(kg) | 46 | 60 | 27,3 | 0,43 kg |

Biyogazın ısı değeri bileşimindeki metan oranına göre değişmekle birlikte genellikle 19,7-25,2 MJ/m³ tür. Bir ton ahır gübresinden ortalama 40 m³ biyogaz elde edilebilmektedir (Marvin, 1989).

1.3.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

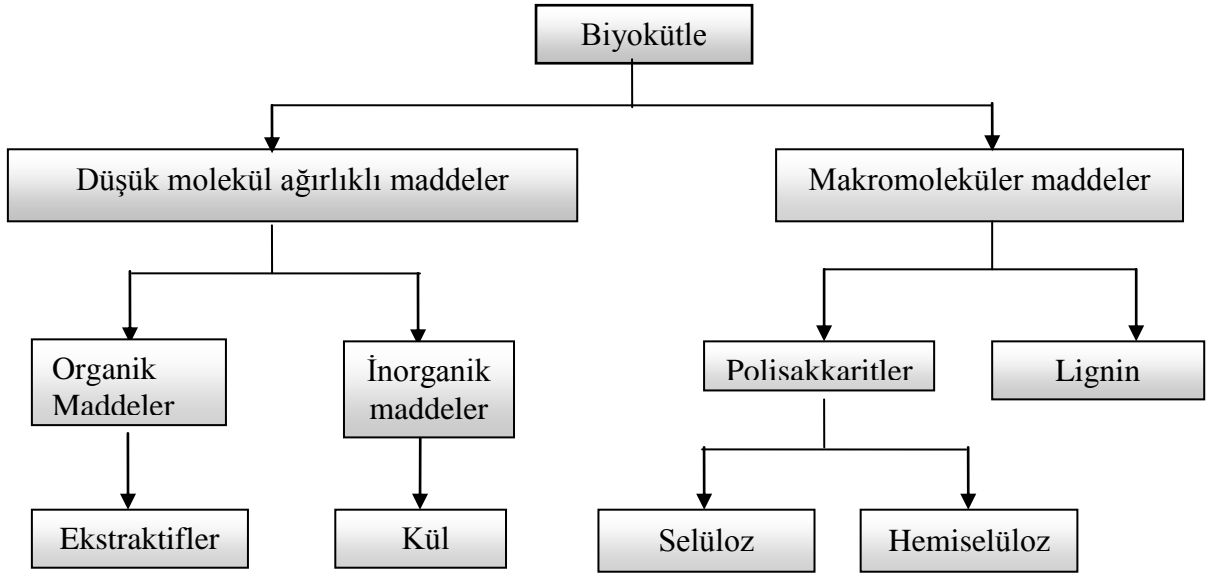
Yapısında; selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler, lipitler, proteinler, basit şekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar, kül ve diğer bileşenleri içeren her türlü lignoselülozik

yapıya biyokütle adı verilir (Bridgwater ve Grassi; Bridgwater vd., 1999). Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, % 40-50 selüloz, % 20-3 hemiselüloz, % 20- 25 lignin ve % 1-5 kül içermektedir (Mckendry, 2002). Bazı biyokütle türlerinin lignoselülozik içerikleri tablo 17' de verilmiştir.

Tablo 17. Bazı biyokütle türlerinin lignoselülozik 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 |

Fotosentez ile oluşan biyokütle genellikle lignin ve karbonhidratlardan oluşmaktadır. Karbonhidratlar şeker polimerleridir. Şekerin biyokütleye dönüşebilmesindeki en önemli özelliği fermente olabilmesidir. D- Glikoz, D- Fruktoz, D- Galaktoz, D- Mannoze ve Maltoz fermente edilebilir. Diğer şeker türleri hidrolizle, enzim veya asit varlığında fermente edilebilir ve şekere dönüştürülebilir. Diğer karbonhidratlar bitkinin yapısında bulunan selüloz, nişasta ve hemiselülozdur. Bunlar polisakkaritlerdir. Lignoselülozik biyokütlenin 2/3' ü polisakkaritlerden oluşmaktadır.



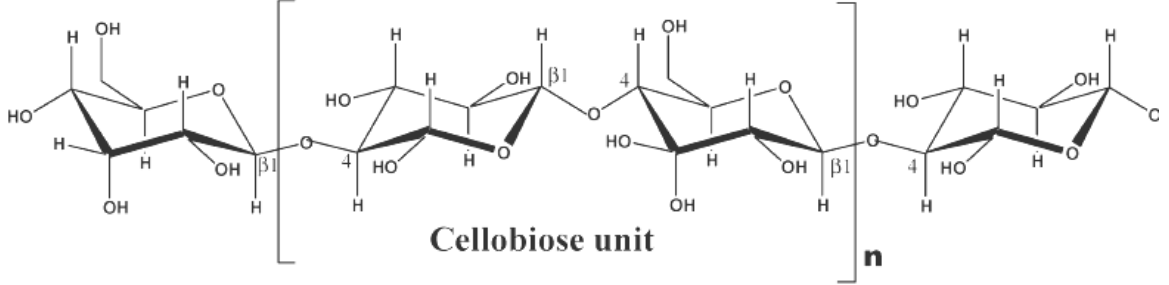
Şekil 3. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).

Biyokütlenin temel bileşenleri lignoselülozik bileşiklerin karmaşık yapıları nedeniyle bileşenlerine ayrılması zor olduğundan, üç temel bileşenden oluşan lignoselüloziklerin birer kimyasal besleme olarak kullanılmaları oldukça zordur. Lignoselülozik yapıları kullanılabilir, değerli diğer kimyasallara dönüştürmenin en basit yolu ise termokimyasal yöntemlerden biri olan pirolizdir (Meier, 1999).

1.3.2.1. Selüloz

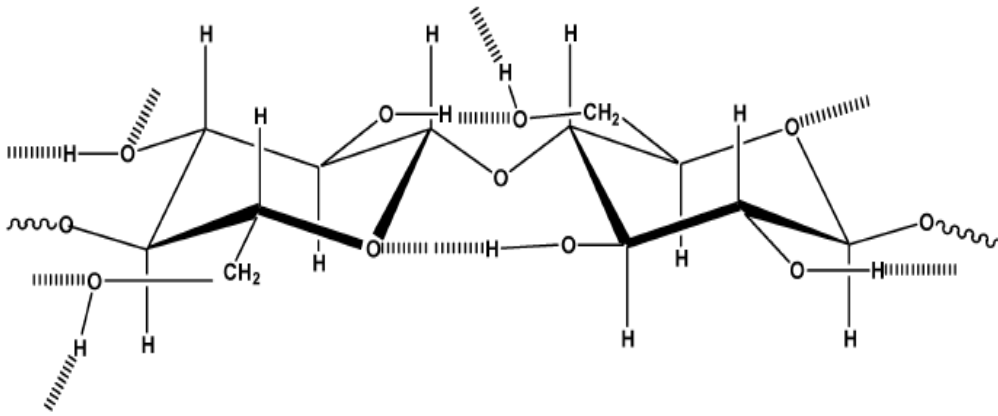
Selüloz biyokütlenin yapısındaki en yaygın biyopolimerdir. Çözünmez, lineer, dallanmamış 1-4 β glikosidik bağlardan oluşmuş homopolisakkaritlerdir. Elementel analize göre, $(C_6H_{10}O_5)_n$ kapalı formülüne sahip olan selüloz, β glikoz bağlarının oluşturduğu uzun bir zincirden oluşturmaktadır, lignine göre ısı değeri daha düşüktür (Şahin, 2005; Claassen, 1999). Odun selülozu yapısında selülozun yanında hemiselüloz ve lignini de içermektedir. Suda çözünmeyen selüloz çoğu karasal biyokütlenin iskelet yapısını ve hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık olarak % 50' sini oluşturmaktadır. Selüloz, binlerce glikopiranoz biriminin birleşmesiyle meydana gelmiş bir biyopolimerdir. Konformasyonu çizgiseldir. 1 β -O-4 bağ açıları 104° olmakla birlikte, aynı yönde birbirlerine eklenerek sarmal meydana getirmezler. Bunun nedeni ise komşu glikoz birimlerinin 180° çevrilerek birbirine bağlanması ve böylece bükülme açılarının birbirini yok etmesi ve çizgisel yapı meydana getirmesidir. Her bir selüloz birimi amiloz gibi diğer

bazı çözünebilen polisakkaritlerden ne daha az hidrofobik ne de daha az anhidrofobiktirler.



Şekil 4. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan vd., 2006).

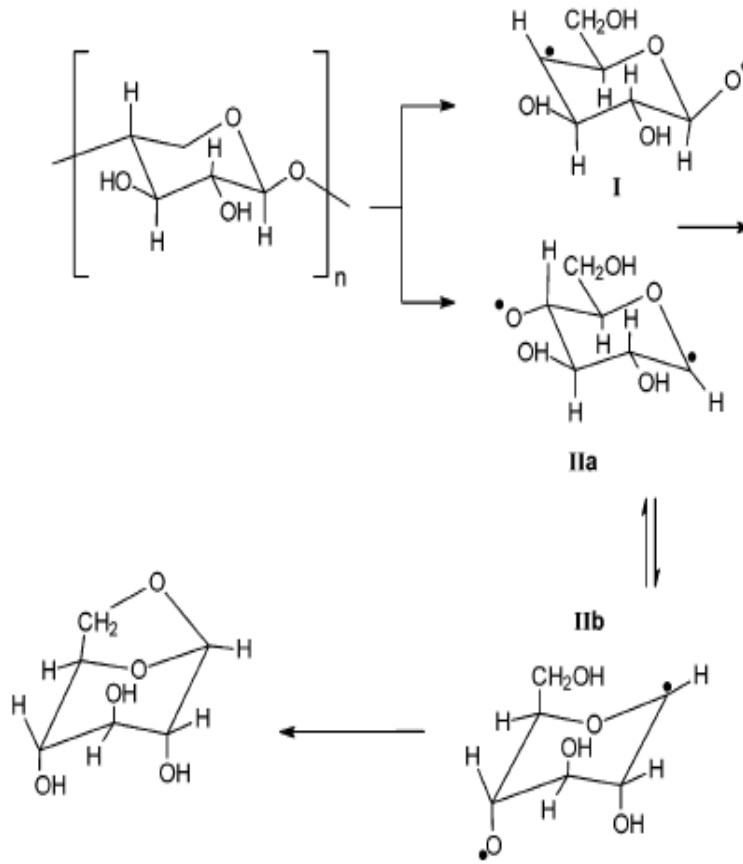
Mikrofibril tabakalarını oluşturmak için selüloz zincirleri eşleşirler oluşan bu yapı pek çok karmaşık fiber için temel yapıyı oluşturur. Bu mikrofibriller 3 boyutlu borusal bir yapıyı oluşturur. Bu kristalin yapı termal bozunmalara karşı hemiselülozdan daha dayanıklıdır. Suyun hidratasyonunu ve serbest su moleküllerini içeren selüloz birimi içerisindeki amorf bölgeler mevcuttur. Hızlı bir şekilde ısıtıldığı zaman bu su, selüloz moleküllerinin kimyasal dehidrasyonundan önce ortamdaki uzaklaşarak yapının bozulmasına yol açar (Mohan vd., 2006).



Şekil 5. Zincir içindeki ve zincir dışındaki hidrojen bağları (Mohan vd., 2006).

Selülozun bozunması 240–350 °C arasında olur ve bu bozunma sonucunda anhidroselüloz ve levoglukosan oluşur. Levoglukosan birbirlerini izleyen monomer birimlerinden oksijen köprülerinin kırılmalarıyla oluşmaktadır ve bu durum Şekil 6' da gösterilmiştir. Selüloz, biyokütlenin yapısındaki, yanıcı kolayca tutuşabilen

bileşenlerinden oluşmasından sorumlu olan bileşendir. Selülozun termal bozunması; dehidratasyon, hidroliz, oksidasyon, dekarboksilasyon tranlgikolizasyon reaksiyonları sonucu olur. Selülozun ısıl bozundurması su, oksijen ve asitlerin varlığında hızlandırılabilir. Sıcaklığın artması selülozun polimerizasyon derecesinin önemli ölçüde azalmasına neden olurken, serbest radikaller, karbonil, karboksil, ve hidroperoksit gurupları oluşmasını sağlar. Isıtma devam ettikçe termal bozunma hızı da artar (Anonim, 2007). Yapılan çalışmalar, yanıcı ve uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olan selulozun 325-400 °C sıcaklıklar arasında bozunduğunu göstermektedir (Sampath ve Babu, 2005).

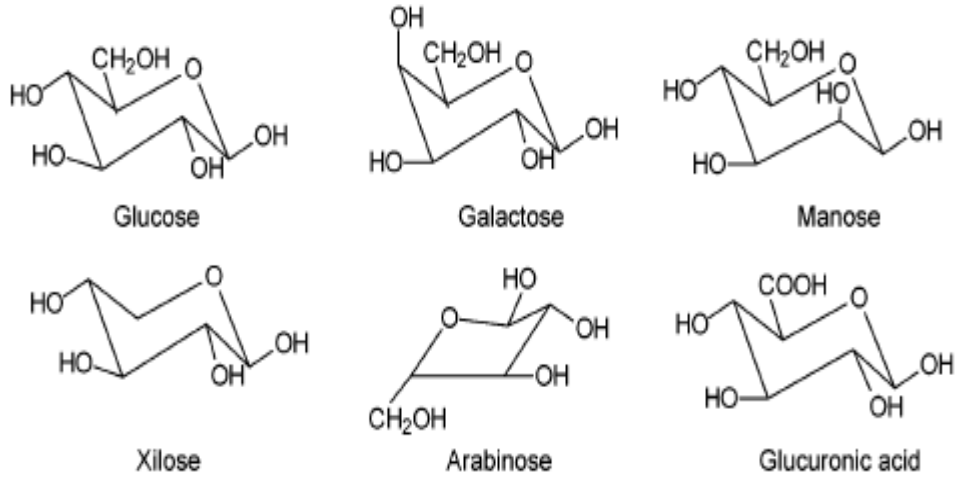


Şekil 6. Selülozdan levoglukosan oluşumu (Mohan vd., 2006).

Yapılan çalışmalar, yanıcı ve uçucu bileşenlerin oluşmasına neden olan selülozun 325-400 °C sıcaklıklar arasında bozunduğunu göstermektedir (Sampath ve Babu, 2005).

1.3.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n genel formülüne sahip olup 200-500 monomerik birimi ve birkaç şeker atık birimi taşır. Selülozun aksine hemiselüloz seyreltik alkol çözeltilerinde ve suda çözünebilir. Hemiselüloz selüloza göre termal olarak daha az kararlı ve kolay bozulan bir biyokütle bileşenidir. Hemiselülozun bozunma sıcaklığı 250-350 °C aralığındadır. Hemiselülozun yapısında beş ve altı karbonlu şekerler ile üronik asit bulunur. Hemiselüloz bozunma sonucunda selülozdan daha az sıvı ürün ve odun kömürü verirken, daha fazla uçucu madde vermektedir. Hemiselülozun yapısındaki karbohidratlar glikosidik bağlardan kolayca kopabilir. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülü nedeniyle selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir. Odunun yavaş pirolizinde hemiselüloz kaybı 130–194 °C aralığındadır ve bu hemiselüloz kaybının büyük bir çoğunluğu 180 °C'nin üzerinde gerçekleşmektedir.

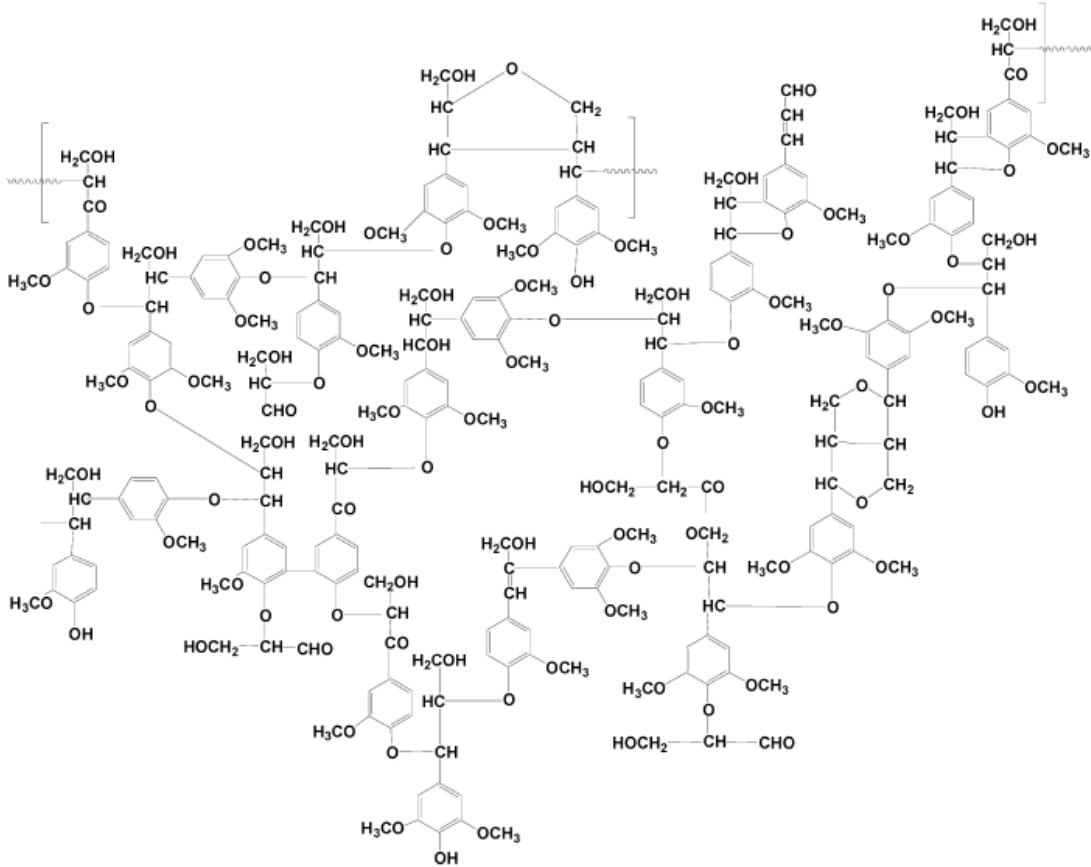


Şekil 7. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan vd., 2006).

Selüloza nazaran hemiselülozun daha hızlı bozunması birkaç saniyede tamamlanan hızlı pirolizde görülmemektedir (Mohan vd., 2006; Klass, 1998).

1.3.2.3. Lignin

Lignin karmaşık bir yapıya sahiptir. Tam yapısı bilinmeyen amorf bir polimerdir. Lignin polimerizasyon reaksiyonu sonucu genellikle $C_{10}H_{12}O_3$ formüllü alkolden türeyen ve moleküler ağırlığı yaklaşık 10000 olan oldukça karmaşık bir aromatik yapıdan meydana gelmektedir. Yapılan çalışmalar, ligninin $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' den başlayarak $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar bozduğunu göstermektedir. Ligninin bozulması ekzotermik bir reaksiyondur ve pik $225\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında görülür. Pikin oluştuğu bu aralık azot ve hava gibi pirolizin yapıldığı ortama göre değişmektedir. Yapılan birçok çalışmada, biyokütlenin yapısındaki lignin, selüloz ve hemiselüloz ve sellülozun bileşimleri bulunmuştur.



Şekil 8. Avrupa kayınından (*Fagus Sylvatica*) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur (Mohan vd., 2006).

Tablo 18' de farklı biyokütlerin analizi sonucu belirlenen bileşenler verilmiştir. Sert odun lignini ve yumuşak odun lignini farklı yapılara sahiptir. Ligninin türetildiği

komaril alkol, koniferol alkol ve sinapil alkol'ün yapıları Şekil 7'de görülmektedir. Yumuşak odun içerisinde baskın olarak bulunan "Guaiacyl" lignin yüksek oranda koniferol fenilpropan birimlerinin polimerizasyonundan oluşur. Tipik olarak pek çok sert odunun yapısında bulunan " Guaiacyl-syringyl" lignin hem koniferol birimlerini hem de yumuşak odunun sahip olduğundan daha yüksek sinapil birimi fraksiyonuna sahip olan fenilpropan birimlerinden oluşan bir kopolimerdir. Lignin amorf bir yapıya sahip olduğundan bireysel birimler arasında sayısız bağlanmalar mevcuttur. Selüloz ve hemiselüloz içerisinde asetal fonksiyonların bulunmasından farklı olarak lignin birimleri arasında eter bağları baskındır, fakat karbon – karbon bağları da mevcuttur. Ayrıca lignin ve polisakkaritler arasında kovalent bağlanma vardır.

Tablo 18. Farklı biyokütle örneklerinin kimyasal içerikleri

| Biyokütle | Ekstraktifler (Alkol/Benzen) | Hemiselüloz | Selüloz | Lignin |
|--------------------|---------------------------------|-------------|---------|--------|
| Ayçiçeği Kabuğu | 12,4 | 56,1 | 26,5 | 28,2 |
| Kolza Çekirdeği | 16,2 | 50,3 | 13,6 | 27,7 |
| Çam Kozalağı | 15,4 | 46,5 | 18,8 | 37,4 |
| Pamuk Atığı | 16,3 | 61,8 | 40,3 | 15,4 |
| Zeytin Atığı | 12,5 | 36,6 | 14,9 | 31,7 |

Lignini izole etmekte kullanılan ekstraksiyon ve izolasyon tekniklerine bağlı olarak ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır. İzolasyon süresince lignin modifiye edildiği ve kısmi olarak bozunduğu için ısıl bozunma çalışmaları bu bileşenin piroliz davranışları ile yeterince örtüşmemektedir. Lignin 280–500 °C arasında ısıtıldığı zaman parçalanır. Ligninin piroliz ürünleri eter ve karbon-karbon bağının kırılması yoluyla oluşan fenollerdir. Ligninin dehidrate olması selüloz ve hemiselülozdan çok daha zordur. Ligninin pirolizi, selülozun pirolizinden daha fazla odun kömürü üretmektedir. Yavaş ısıtma hızında yapılan DTA çalışmalarında 290 °C'den 389 °C'ye yayılan bir ekzoterm, 420 °C'de ikinci bir ekzotermik pik ve bu pik 500 °C'nin yukarısına uzanmaktadır. Odun içerisindeki

lignin bozunmaya 280 °C’de başlar ve 450–500 °C’ye kadar uzanır. En fazla bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık aralığı ise 350–450 °C’dir (Mohan vd., 2006; Yaman, 2004; Klass, 1998).

Pirolitik asit olarak bilinen sıvı ürün kuru lignin hesabı üzerinden % 20 civarında sulu bileşenler ve % 15 katran içermektedir. Sulu kısım metanol, asetik asit, aseton ve sudan oluşmaktadır. Halbuki katran esas olarak fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Gaz ürünler orijinal ligninin ağırlıkça % 10’unu oluşturmaktadır ve bunlarda metan, etan ve karbon monoksittir (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004).

1.3.2.4. İnorganik Bileşenler

Biyokütlenin yapısında inorganik olarak bulunan metaller ; Na, K, gibi alkali metaller, Ca, Mg gibi toprak alkaliler ve S, Cl, N, P, Si, Al gibi bileşenler ve Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg gibi ağır metallerden oluşmuş, genellikle oldukça küçük yapıdaki kısmını oluşturmaktadır.

Tablo 19. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği (Mohan vd., 2006).

| Element | Kuru maddedeki oranı |
|-----------|----------------------|
| Potasyum | 0,1 |
| Sodyum | 0,015 |
| Fosfor | 0,02 |
| Kalsiyum | 0,2 |
| Magnezyum | 0,04 |

Yapıda bulunan ağır metaller ise çevresel bazı problemlere sebep olarak gösterilmektedir. Örneğin, azot, amonyak ve hidrojen siyanüre dönüşebilmekte ve daha sonra NO_x oluşumuna sebep olmaktadır.

1.3.2.5. Organik Ekstraktifler

Biyokütlenin yapısında bulunan organik ekstraktifler polar çözücüler (metilen klorür, su, alkol) ve apolar çözücüler (toluen, hegzan) yardımıyla odundan ekstrakte

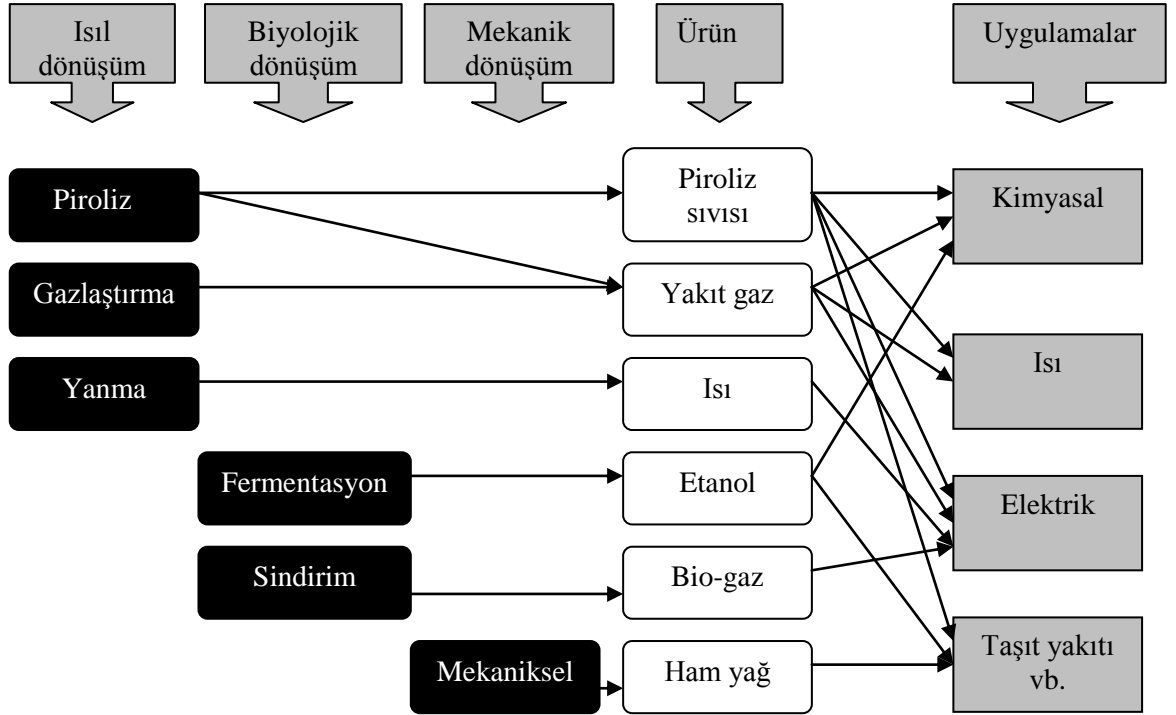
edilebilirler. Bu organik ekstraktiflere Şu örnekleri verebiliriz; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit Şekerler, pektinler, zamklar, sakızlar, reĀineler, terpenler, niŐastalar, glikositler ve saponinlerdir. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004).

1.3.3. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle kaynakları genellikle homojen olmayan bir yapıda, yüksek su ve oksijen içerikli, düşük yoğunluklu, düşük ısıl değerlidir. Bu özellikler yakıt kalitesini olumsuz etkilemektedir. Biyokütlenin bu olumsuz özellikleri dönüşüm prosesleriyle ortadan kaldırılabılır. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleriyle fosil yakıtların yerine kullanılabilen, daha kullanılıŐlı daha değerli katı, sıvı ve gaz yakıtlar veya kimya endüstrisi için değerli ürünler elde edilebilir. Biyokütle termal, biyolojiksel, mekanik ve fiziksel yöntemlerle enerjiye dönüŐtürülmektedir. Bu dönüşüm prosesleri Şekil 9' da özetlenmiŐtir. Dönüşüm süreçlerini özellikle biyokütlenin miktarı ve türü, istenilen enerji Őekli, çevresel standartlar, ekonomik koŐullar ve uygulanan projenin özellikleri etkilemektedir. Biyokütleden enerji elde etmek için termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere iki temel proses bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler ise biyokütleden enerji elde etmek için üçüncü bir yöntemdir. Isıl ve biyolojiksel dönüŐümler arasındaki farka bakıldığında biyolojik dönüşüm etanol ve biyogaz (yaklaşık % 60'ı metanolden oluşur) gibi bir veya birkaç spesifik ürünün oluştuğu ve reaksiyonun tamamlanması saatler, günler, haftalar (anaerobik fermantasyon gibi) hatta yıllar süren yavaş bir prosestir. Hâlbuki ısıl dönüşüm saniye ve dakikalarla tamamlanabilen çok sayıda ve karmaşık ürünler oluşmaktadır. Katalizörler yardımıyla istenilen ürünlerin oranları deđiŐtirilebilmektedir (Bridgwater, 2006). Biyokütleden elde edilen yakıtların çeŐitliliđi, uygulanan dönüşüm prosesleri ve kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak deđiŐir.

Tablo 20. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri (Matthew, 1989).

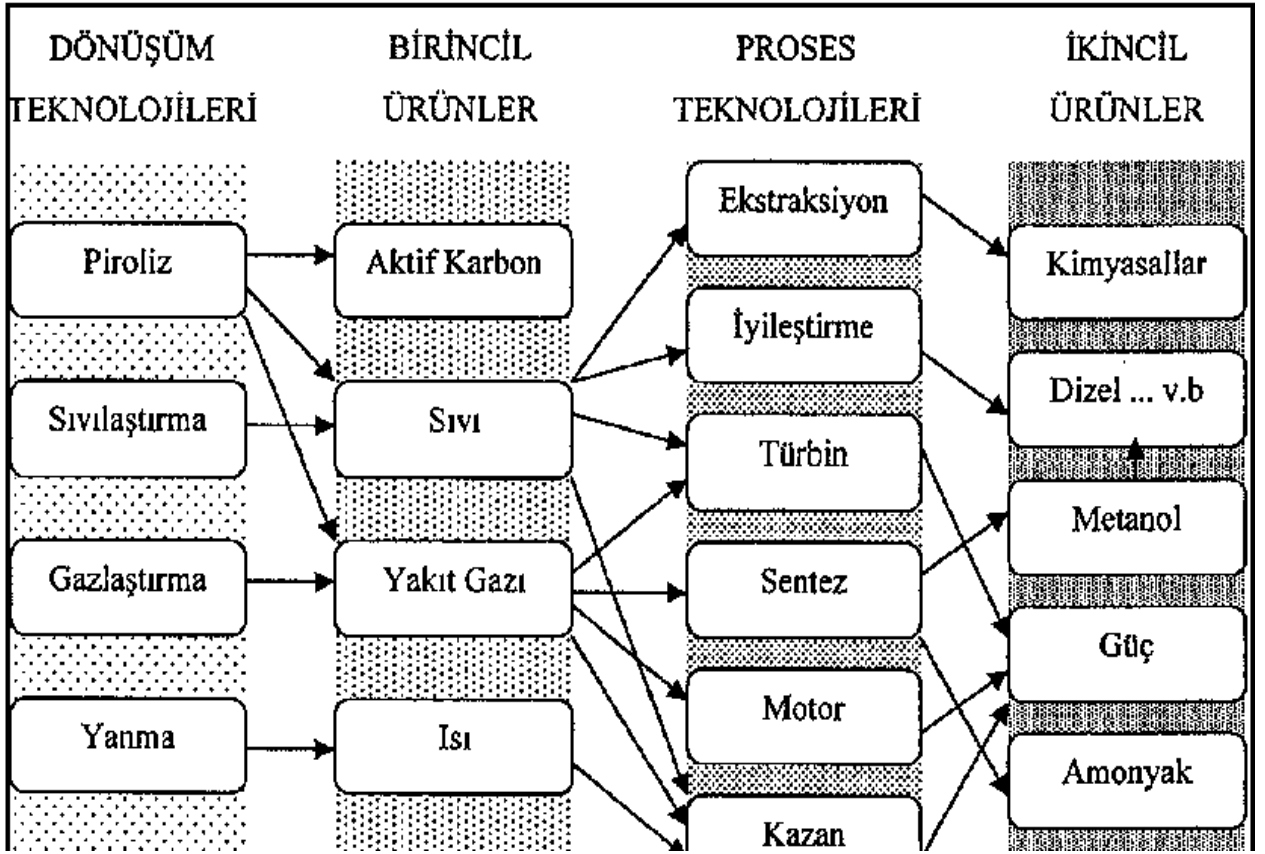
| Ürün | Proses | Besleme Özelliği | Besleme tipi | Durum |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------------|-----------------|-------|
| Isı | Direk Yanma | Kuru | Odun | 1 |
| | Aerobik | Yaş | Hayvansal Atık | 3 |
| | Parçalanma | | | |
| Katı Yakıtlar | Piroliz | Kuru | Odun | 1 |
| Gaz Yakıtlar | Anaerobik | Yaş | Hay/Yeşil Ekin | 1 |
| | Parçalanma | | Atıkları | |
| | Hava | Kuru | Odun ya da Kuru | 1 |
| | Gazlaştırma | | ekin atık. | |
| | Hidrojen | Kuru | Odun | 1 |
| Gaz Yakıtlar | Gazlaştırma | | | |
| | Oksijen | Kuru | Odun | 1 |
| Sıvı Yakıtlar | Gazlaştırma | | | |
| | Piroliz | Kuru | Odun | 1 |
| | Direk | Kuru/ıslak | Odun Atıkları | 4 |
| | sıvılaştırma | | | |
| | Fermantasyon | Yüksek şeker | Şeker Kamışı | 1 |
| | Hidroliz | Niştalı | Hububat | 1 |
| | Kuvvetli | Selülozik/lignoselülozik | Odun, kuru | 4 |
| | hidroliz | | ekin atık | |
| | Selülozik | Selülozik | Kuru ekin | 4 |
| | Fermantasyon | | atıkları | |
| Yağ | Ağır yağ içeriği | Yağlı Hurma | 2 | |
| ekstraksiyonu | | Ayçiçek | | |
| Hidrokarbon | Kompleks hidrokarbon | Euphorbiaceae | 2 | |
| Ekstraksiyonu | içeriği | | | |
| 1= Düşük ve orta besleme maliyeti teknoloji, 2= Yüksek besleme maliyeti teknoloji 3= Düşük ısıtma seviyeli teknoloji, 4= Deneysel | | | | |



Şekil 9. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleri, ürünler ve uygulamaları (Bridgwater, 2006).

1.3.3.1. Isıl Dönüşüm Süreçleri

Isıl dönüşüm süreçleri biyokütlenin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürme prosesleridir. Bu süreçlerde doğrudan üretilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Isıl süreçlerin hepsinde farklı reaktörler kullanılmakta, farklı koşullarda çalışılmakta ve değişik ürünler elde edilmektedir (Bridgwater ve Peacocke, 1991). Şekil 10' da biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri, elde edilen birincil ve ikincil ürünler gösterilmiştir.



Şekil 10. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (Bridgwater ve Peacocke, 2000)

Biyokütleyle uygulanan ısıl dönüşüm süreçleri yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Her bir süreçte farklı tasarım ve çalışma koşulları kullanılır ve elde edilen ürünler farklıdır. Dönüşüm süreçlerinde ürün kalitesini, bileşimini ve verimini etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar katalizör kullanımı, temas zamanı, besleme şekilleri, hammadde, ısıtma hızı, partikül boyutu, reaktör tipi, reaktörde kalış zamanı ve sıcaklıktır (Bridgwater, 1994). Eğer 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).

Biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasından başka ısıl dönüşüm proseslerinden elde edilen ürünler özel alanlarda kullanılabilirler. Örneğin; genellikle pirolizden elde edilen odun kömürü gözenekli bir yapıya sahip olduğu için bu yapı aktif karbon olarak

kullanılmaya elverişlidir. Ayrıca pirolizden elde edilen sıvılar çok sayıda kimyasal bileşiği içermektedir ki bu bileşikler saf çözücüler, yapıştırıcıları ve gübreler gibi saf kimyasalları elde etmek için hammadde kaynağı olarak kullanılabilir (Yanik vd., 2007; Bridgwater, 2006; Zhong ve Wei, 2004).

1.3.3.2 Direkt Yakma

Biyokütle yakıtları bitki ve hayvanlardan türeyen karbonlu maddeler oldukları için bu maddeler ısı ile CO₂ ve suya dönüşürler. Nem içeriği % 50' den az olan, önceden bir kurutma işlemi yapılmamış biyokütle türleri pratik uygulamalarda yanma için; yüksek nem içeren biyokütle türleri ise biyokimyasal yöntemler için daha uygun olmaktadır. Yakıtlar ile oksijen arasındaki kimyasal reaksiyonlara özel olarak yanma denir. Yanma reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Hava içerisinde biyokütlenin yanması depolanmış olan kimyasal enerjinin proseslerde kullanılan çeşitli ekipmanlarla (soba, fırın, kazan, buhar türbünü ve turbo jeneratör vb...) ısıya, mekanik güce ve elektriğe dönüştürülmesi olarak adlandırılır. Biyokütlenin yanmasıyla yaklaşık olarak 800–1000 °C sıcaklıkta sıcak gaz üretilir (McKendry, 2002). Yanma işlemi birçok dezavantaja sahiptir. Biyokütle nadiren ön işleme tabi tutulmadan direkt yakma prosesinde kullanılmaktadır, genellikle kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra kullanılmaktadır (Goyal, vd., 2008). Endüstride büyük ve küçük ölçekli yanma tesislerinde 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimlilik sağladığı için biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler ise oldukça ilgi çekici uygulamalardır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim % 20-40 arasındadır. Eğer biyokütle ile kömür birlikte yakılırsa, daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir. Yanma için kullanılan sistemler, yerel ısıtmalar için çok küçük ölçekli sistemlerden 100–3000 MW arasında enerji üretimi için kullanılan geniş ölçekli sistemlere kadar uzanır. Biyokütlenin güç sistemleri için net dönüşüm verimi % 20 ile % 40 arasındadır. Daha üst donanımlı sistemlerle bu oran artırılabilir (McKendry, 2002).

1.3.3.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta H₂, CO ve katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma ile yüksek sıvı ürün verimleri elde edilebilmektedir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlerinden daha kararlı olup, hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine gerek duyulmamaktadır. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminden elde edilen sıvı üründen daha az oksijen içermektedir. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir (Bridgwater ve Bridge, 1991 ; Chornet ve Overend, 1987; Meier ve Rupp, 1991).

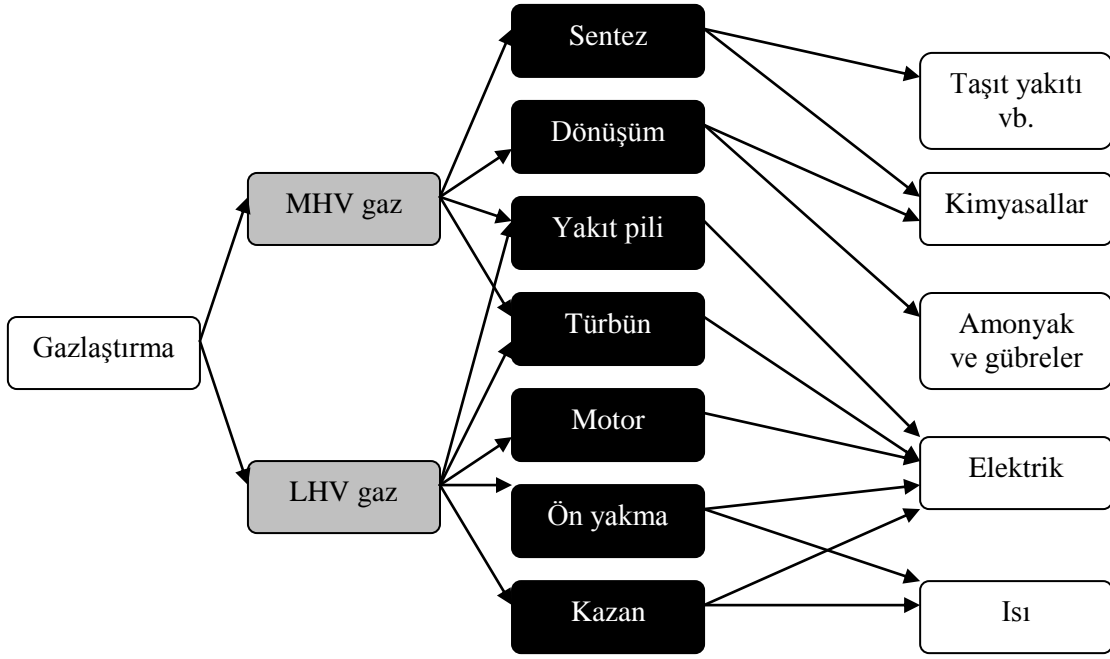
1.3.3.4. Gazlaştırma

Gazlaştırma gaz ürün veriminin önemli olduğu ısıl dönüşüm süreçleridir. Gazlaştırma 800-900 C° gibi yüksek sıcaklıklardan biyokütlenin kısmi gazlaştırma yöntemiyle yanabilen ürünlere dönüştürülmesidir. Gazlaştırma işlemi, düşük enerji gazları veren hava gazlaştırması, sentetik gaz üreten oksijen ve sentetik doğalgaz üretimi için kullanılan hidrojen gazlaştırması olmak 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 ısıl değeri yaklaşık 5 MJ.m⁻³ olan değerli gaz üretilmektedir. Ancak özellikle gaz türbinlerinde bu gazın yakılmasında kullanım problemleri doğmaktadır. Oksijenle yapılan kısmi oksidasyon yöntemi ile elde edilen gazlaştırma ürünleri ise CO, CO₂, H₂, CH₄ ve katrandır (N₂ üretilmemektedir). Elde edilen gaz orta derecede ısıl değere sahiptir ve bu değer yaklaşık olarak 10-12 MJ.m⁻³'dür. Oksijen kullanılmasından dolayı işletme maliyeti biraz artmaktadır fakat elde edilen gaz daha kaliteli olduğu için bu dezavantaj fazla dikkate alınmamaktadır.

Buhar (Pirolitik) gazlaştırmada ise elde edilen ürünler CO, CO₂, H₂, CH₄ ve katrandır. Elde edilen gazın ısıl değeri orta düzeydedir ve bu değeri yaklaşık 15-20 MJ.m⁻³, tür. Bu proses iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk reaktörde gaz ve odun kömürü üretilmektedir, üretilen bu odun kömürü kumla birlikte ikinci reaktöre aktarılır burada odun kömürü yakılarak kumun yeniden ısınmasını sağlar, ısınan bu kum ise birinci reaktördeki reaksiyon ısınııı sağlar, ısıtılan bu kum ise birinci reaktördeki reaksiyon ısınııı sağlamaktadır. Bu gazlaştırmadan elde edilen gazın ısıl değeri maksimuma ulaşmıştır. Bunun nedeni ise gaz karışımında elde edilen yüksek oranda metan ve hidrokarbon içeriğine sahip olmasıdır.

Basınçlı metotlarda ise gazlaştırıcı genellikle 15–50 bar arasında çalıştırılmaktadır. Bu tür gazlaştırıcılarda hem ilk yatırım hem de işleme maliyetleri oldukça yüksektir. Besleme katı biyokütle yerine sıvı halinde verilmektedir ve bu durum hem ekonomik olarak hem de işleme kolaylığı açısından avantaj sağlamaktadır. Bu yöntemde oksitleyici olarak genellikle oksijen kullanılmaktadır.

Odun kömürünün gazlaştırılmasından ve diğeri piroliz ürünlerinin kısmi oksidasyonu sonucunda elde edilen gaz ürünlerin bileşimleri birçok etkene bağlıdır. Bunlar; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin okside olma yaygınlıkları. Yine de tüm reaksiyonlar sonucunda oluşan denge bileşimi C-H-O sisteminden oluşmaktadır. Biyokütle içerisindeki alkali metaller gazlaştırma reaksiyonların oluşması için katalizör olarak davranmaktadırlar. Biyokütle gazlaştırma sistemlerinin uygulamaları Şekil 11’de verilmiştir (McKendry, 2002; Bridgwater, 2006; Klass, 1988; Karta ve Larson, 2000).



Şekil 11. Biyokütle gazlaştırma sistemleri için uygulamalar (MHV; orta ısıl değer 15 MJ/Nm³, LHV; düşük ısıl değer 5 MJ/Nm³) (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5. Piroliz

Piroliz ortamda inert gaz olmaksızın gerçekleşen ısıl bozunma olayıdır. Bir başka tanımla piroliz, biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümüdür. Piroliz işleminde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isıl bozundurma işlemi genellikle katı yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır (Zaror ve Pyle, 1982 ; Deglise ve Magne 1987). 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).

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 21. Piroliz metotları ve değişkenleri (Mohan vd., 2006).

| Piroliz teknolojisi | Alınma 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 |

Piroliz işleminde moleküllerin termal uyarılmaları çok kısa sürede gerçekleşir. Birincil uçucu bozunma ürünleri, bozunma gerçekleşmeden katı kalıntı içerisinden uzaklaştırılması gerekmektedir. İdeal şartlar altında gazların yarısı yoğunlaşır ve bu yoğunlaşan gazın üçte biri düşük molekül ağırlıklıdır. İdeal durumdan sapmalar zamanla düşük molekül ağırlıklı bileşenlerle yüksek molekül ağırlıklı katran ve odun kömürü dönüşümüne neden olan ikincil reaksiyonların gerçekleşmesini kaçınılmaz kılar (Mckendry, 2002; Klass, 1998; Meier ve Faix, 1999).

Lignoselülozik maddelerin enerji üretiminde kullanılmaları sahip oldukları bu karmaşık yapı ve bileşenlerini ekonomik olarak ayrılabilmesinde ki zorluk nedeniyle bazı problemler göstermektedir. Lignoselülozik maddeleri başka türde kimyasallara dönüştürmek için bilinen en eski ve en basit yöntemlerden biri pirolizdir. Buna rağmen yüksek sıvı verimi elde etmek için kullanılan hızlı piroliz ise pirolizin yeniden keşfi olarak düşünülmektedir (Skodras, 2006). 1970'li yıllardan sonra biyokütlenin pirolizi üzerine yapılan detaylı çalışmalar piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının kontrolüyle katı, sıvı ve gaz ürünlerinin bileşimi istenilen seviyeye çekilebilmektedir. Piroliz şartları ile oynayarak yüksek verimli gaz ve sıvı ürünler ile % 5 seviyesinde odun kömürü üretilebilmektedir. Piroliz metotları ve değişkenleri Tablo 21'de verilmiştir (Mohan vd., 2006).

İkincil reaksiyonlar uçucu sıvıların termal bozunma reaksiyonlarıdır. İkincil reaksiyonlar boyunca güçlü etkileşimler meydana gelir. Bu ikincil reaksiyonlar sonucunda basıncın artırılması ve ısıtma hızının azaltılması uçucu sıvıların uzaklaştırılması

sonucunda katı ve daha sert odun kömürü oluşmaktadır. Bu ayırımı pirolizin yavaş ve hızlı piroliz olmasını belirler. Hızlı piroliz dakikada 500 °C ile 1000 °C ısıtma hızında ve odun kömürü oluşmaksızın sıvı ürün veriminin % 60 - % 70' den daha büyük olduğu piroliz yöntemidir. Yavaş piroliz ise odun kömürü veriminin % 35'lere ulaştığı yavaş ısıtma hızında yapılan piroliz türüdür (Fagbemi vd., 2001; Klass, 1998; Mohan vd., 2006). Piroliz sıcaklığına bağlı olarak odun kömürü fraksiyonu değişik oranlarda inorganik materyal küllerini, organik maddelerin termal bozunmalarından üretilen karbonlu atıkları ve dönüşüme uğramayan organik katkıları içermektedir. Sıvı fraksiyonu suyun ve organik kimyasalların karmaşık bir karışımıdır. Oldukça yüksek oranda selüloz içeren biyokütle türleri için sıvı fraksiyonu genellikle asitleri, alkolleri, aldehytleri, ketonları, esterleri, heterosiklik türevleri ve fenolik bileşikleri içermektedir. Piroliz sıvıları oksijenlenmiş aromatik ve alifatik bileşiklerin kompleks bir karışımıdır. Tarlar; reçineleri, ara karbonhidratları, fenolleri, aromatikleri, aldehytleri, onların yoğunlaşmış ürünlerini ve diğer türevleri ihtiva etmektedir. Preligneous asit % 50 metanol, aseton, fenol ve sudan oluşmaktadır. Metil alkol biyokütlenin pirolizinden elde edilmektedir. Metil alkol üronik asidin metoksi gruplarından ve metil esterlerin parçalanmalarından türetilmektedir. Asetik asit hemiselülozlardaki asetil gruplarından türetilmektedir. Piroliz gazı esas olarak CO₂, CO, CH₄, H₂, C₂H₆, C₂H₄, az miktarda daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve su buharını içermektedir. 400 °C'nin altında ki sıcaklıklarda biyokütlenin birincil bozunması bir parçalanma prosesinden oluşmaktadır, hâlbuki 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen ikincil termaliz reaksiyonları ise bir aromatisasyon prosesini içermektedir (Czernik ve Bridgwater, 2004; Mohan vd., 2006).

1.3.3.5.1. Piroliz Türleri

Geleneksel yavaş piroliz binlerce yıldır uygulanan bir yöntemdir ve genellikle kullanım amacı odun kömürü üretmektir. Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, katı ve sıvı üründür. Gaz ürün için 650 C° nin üzerinde sıcaklıklar kullanılırken, sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir (Bridgwater ve Cottom, 1992 ; Bridge ve Bridgwater, 1990).

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, katı ve sıvı üründür. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir

(Bridgwater ve Cottom, 1992; Bridge and Bridgwater, 1990). Geleneksel piroliz yüksek katı verimi için uygulanabilir (Encinar vd., 1998).

Flash piroliz genellikle 500°C sıcaklıkta, çok hızlı ısıtma hızlarında ve çok kısa alıkonma sürelerinde (1s yada 100 ms) gerçekleşir. Maksimum sıvı ürün verimi yaklaşık olarak ıslak temelde % 85, kuru temelde % 70'dir. Flash piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijelenmiş hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Lignin, selüloz ve hemiselülozların bozunumu ile bu karışıklık daha da artar. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki kalma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son verme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Sıvı ürün genellikle katran, biyoyakıt ya da biyohamyakıt olarak adlandırılır ve hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Buradan elde edilen sıvı ürünler kazanlarda, ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak kullanılabilir (Bridgwater, 1994).

Hızlı piroliz, yüksek sıcaklıklarda çok kısa alıkonma zamanı ile sıvı ürün üretimi için günümüzde tercih edilen teknolojidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılmasını (100°C/s'den daha yüksek) gerektirmektedir. Piroliz buharlarının hızlı bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması ve soğutulması ile ikincil reaksiyonların oluşması minimuma indirilir. Kuru biyokütlenin ağırlaştıkça % 75'i kadar sıvı ürün verimi elde edilir. katı ürün verimi minimumdur. Gaz ürün orta ısı değerlidir. Elde edilen gaz ürün, proses ısısını elde etmek için kullanılabilir gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilir. Ayrıca beslemeyi kurutmak için dışarıdan tekrar sisteme verilebilir. Sıvı ürün organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Hızlı piroliz piroliz sıcaklığına bağlı olarak (650-1000°C) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgwater vd., 2002).

Vakum pirolizinde, biyokütle bir çok fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilmektedir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına ve birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin verilmektedir. Vakum pirolizine örnek olarak Kanada'da gerçekleştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların, 450°C'de vakumda, 25 kg madde/saat besleme hızı ile pirolizi yapılmaktadır. Pirolitik sıvı ısıtma amacı ile yakıt veya özel tip kimyasallar olarak değerlendirilmektedir. Süreçte çoklu fırın bir reaktör kullanılmaktadır. Sürecin ısı verimi %82, kuru ilkel madde temeline göre pirolitik yağ verimi %50, odun kömürü verimi ise %25'tir. Az uçucu bileşikler birinci soğutma ünitesinde yoğunlaştırılmaktadır. Soğutma ünitelerinde su fazı ve yağ fazı ayrıştırılmaktadır. Sıvı

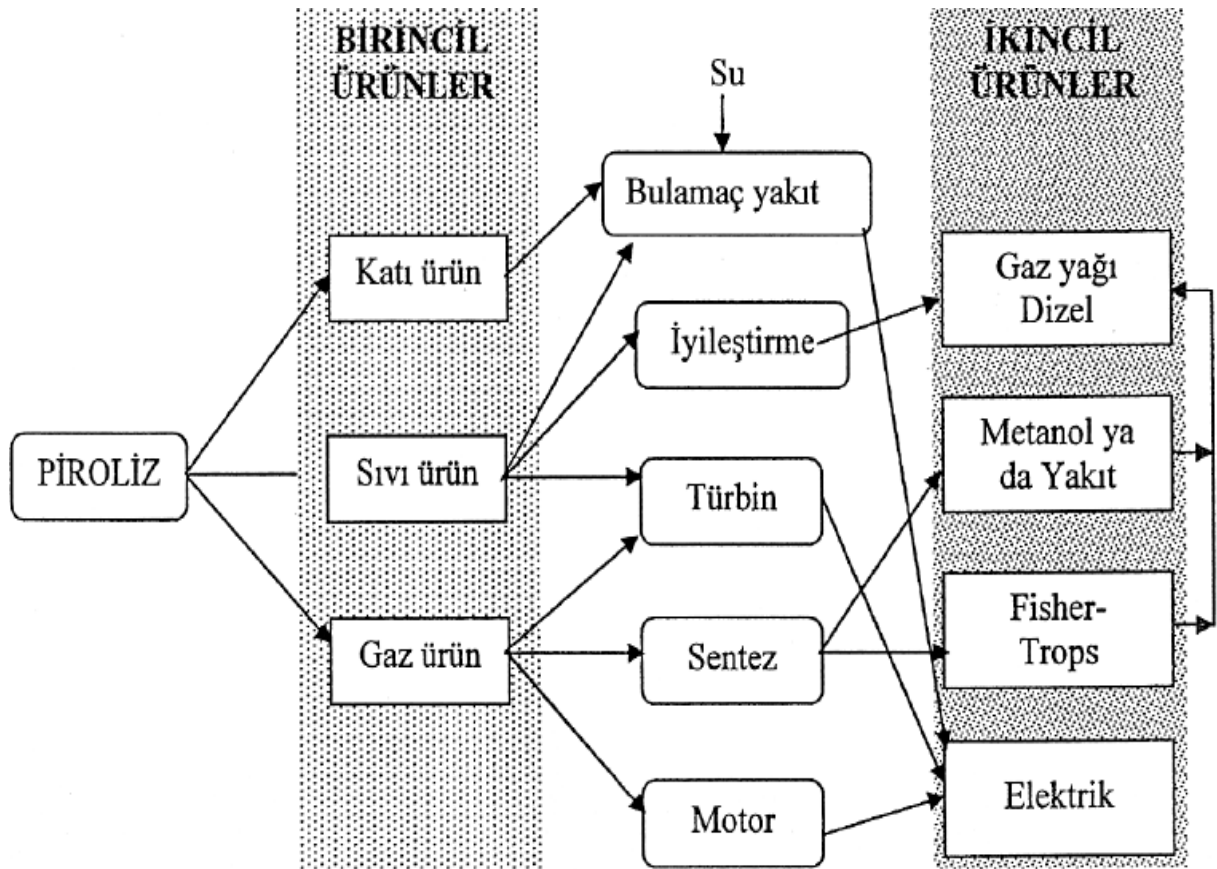
ürünler gaz sıvı kromatografisi ile tanımlanmaktadır. (Hidropiroliz süreci hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen bir süreçtir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş sıvılara dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir (Barth, 1999). Günümüzde yaygın olarak kullanılan piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması, elde edilen ürün dağılımı ve sıvı ürünün özellikleri Tablo 22’de verilmiştir (Bridgwater, 1990).

Tablo 22. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması, elde edilen ürün dağılımı ve sıvı ürün özellikleri

| PİROLİZ TEKNOLOJİSİ | KLASİK PİROLİZ (ALTEN) | HIZLI PİROLİZ (GIT) | FLASH PİROLİZ (WATERLOO) |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Sıcaklık(C°) | 500 | 480 | 510 |
| ÜRÜNLER(Ağırlıkça %, kkt) | | | |
| Gaz | 32 | – | 10 |
| Katran | 21 | 59 | 66 |
| Su | 26 | 26 | 10 |
| Katı | 21 | 15 | 14 |
| SIVI ÜRÜN ÖZELLİKLERİ | | | |
| Oksijen(Ağırlıkça%) | 31 | 41,5 | 38,9 |
| Su İçeriği(%) | 14,6 | 17 | 18 |
| Char İçeriği (%) | 9,2 | – | – |
| Kül İçeriği(%) | 1,5 | – | – |
| Viskozite (cp,40 C°) | 300 | 220 | 40 |
| Akma Noktası(C°) | 27 | -23 | – |
| Yoğunluk(g/cm ³) | 1,195 | 1,26 | 1,19 |
| Asitlik(pH) | 2 | – | 2,4 |
| Üst Isıl Değer (Mj/kg.Ham Ürün) | 26,3 | 18,3 | 16,3 |
| Üst Isıl Değer (Mj/kg) | – | 22,1 | – |

1.3.3.5.2. Piroliz Ürünleri

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünlerin doğrudan doğruya kullanılabilmesi 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 12' de verilmiştir.



Şekil 12. Piroliz sonucu elde edilen birincil ve ikincil ürünler (Bridgwater ve Cottom, 1992).

1.3.3.5.2.1. Piroliz Sonucu Elde Edilen Birincil Ürünler

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler, kırtı, gaz veya sıvı olabilir. Piroliz, aktif karbon olarak da adlandırılan kırtı 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. Torrifed odununda olduğu gibi ürün yüksek oranda uçucu içeriyorsa kısmi karbonizasyonda daha yüksek verim elde edilmektedir. Hızlı ve flash piroliz olarak da adlandırılan çok yüksek ısıtma hızlarında, bazı şartlarda sifira yaklaşan, çok düşük char verimi elde edilmektedir. Maksimum enerji geri kazanımı için tamamlayıcı bir yaklaşım geliştirmek gerekse de char verimi, char-su bulamaçlarında gerekli madde için optimize edilebilir.

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 kompleks 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. Gaz bileşimi; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi gibi birçok faktörden etkilenir (Bridgwater, 2003). Termokimyasal süreçler sonucunda elde edilen gaz ürünler, proses ve beslemeye bağlı olarak düşük ısıl değerli ($4-8 \text{ Mj/m}^3$) veya orta ısıl değerli ($15-22 \text{ Mj/m}^3$) yakıt gazları olup yüksek düzeyde organik maddelerin ve sıvı ürünlerin buharlarını içerir.

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün bu kompleks yapısı lignin indirgenmesinden, yapıdaki bileşiklerin karşılıklı etkileşimlerinden ve fenolik bileşiklerin denetlenemeyen indirgenmesinden kaynaklanır (Mattuchi vd., 1987).

1.3.3.5.2.2. Piroliz Sonucu Elde Edilen İkincil Ürünler

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.

1.3.3.5.3. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

1.3.3.5.3.1. Etanol Üretimi

Fermantasyonla etanol üretmek için fermentasyondan önce lignoselüloz içerisindeki selüloz ve hemiselülozun şekerlere hidroliz olmaları gerekir. Bu hidroliz işlemi ise enzim ya da asitlerle yapılır. Ayrıca nişasta gibi karbohidratlarında hidroliz edilmeleri gerekir. Hemiselülozdan etanol elde edilebilmesine rağmen ticari olarak genellikle selülozdan elde edilmektedir. Lignin bu proseslerde atıktır ya prosesin ısısını sağlamak için kullanılır ya da aromatik kimyasalların üretiminde kullanılır. Ligninin enerji sağlamak için kullanıldığı sistemler, biyorafineri olarak adlandırılmaktadır.

Selülozdaki karbonun yarısından fazlası atık olarak kaldığı için etanol üretiminde verim oldukça düşüktür. Lignindeki karbonun dönüştürülememesi de bunun nedenlerinden biri olduğundan elde edilen seyreltik etanol çözeltisinin deriştirilmesi gerekmektedir.

Fermantasyonda hammaddenin kurutulmasına gerek duyulmadığı için yüksek nem içerikli biyokütle örneklerinin kullanılması mümkündür. Etanol kolayca bir gaz yağı ilavesi olarak kullanılabilen etil tert butil etere (ETTE) dönüştürülebilir. Ayrıca elde edilen bu etanol taşıtlarda yakıt olarak ta kullanılabilir (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5.3.2. Biyodizel Üretimi

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağların metanol ya da etanolle reaksiyonuyla oluşturduğu esterlerdir. Bitkisel yağlar kanola, kolza, pamuk çekirdeği, ayçekirdeği gibi yağlı tohumlardan elde edilmektedir. Elde edilen bu yağlar çoğu uygulamalar için aşırı viskoz olması ve bazı olumsuz özelliklere sahip olması nedeniyle direkt olarak kullanılamamaktadır bu nedenle esterizasyonla metil ve etil esterlere dönüştürülmeleri

gerekmektedir. Fakat yinede soğuk preslenmiş yağın taşıt yakıtı olarak kullanıldığı uygulamalarda mevcuttur.

En yaygın olarak kullanılan bitkisel ürün kolza yağıdır. Kolza bitkisi yağ verimini artırmak için solvent ekstraksiyonu ile birlikte preslenerek kolza yağı elde edilmektedir. Elde edilen ham yağ daha düşük viskoziteli ve daha kararlı ürünler elde etmek için bir katalizör üzerinde metanol ve etanolla esterizasyona maruz bırakılmaktadır ve yan ürün olarak gliserin elde edilmektedir. Elde edilen ester tamamıyla dizel yakıtına yakın bir enerji değerine sahiptir ve biyodizel, yenilenebilir taşıt yakıtı olarak gittikçe artan bir öneme sahiptir (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5.3.3. Anaerobik Sindirim

Anaerobik sindirim oksijensiz ortamda organik materyallerin metan ve CO₂'ye mikrobiyal dönüşümüdür. Elde edilen gaz ürün genel olarak % 60 civarında metan içermektedir. Anaerobik sindirim kurutmaya gerek duyulmaksızın yüksek nem içerikli biyokütle örneklerine kolayca uygulanabilmektedir. Biyogaz içerisindeki CO₂ ve diğer bileşenler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen metan gazı küçük ölçekli prosesler için ısı sağlayabilmekte, motor ve türbün içerisinde güç üretimi için yakıt pillerinde ve taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilir. Gaz ıslak olduğu ve asit bileşenleri ihtiva ettiği için kullanılmadan önce gazın kurutulması bu asit bileşenlerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Çünkü bu ıslaklık ve asit bileşenleri güç üretimi ve ısı uygulamalarında problemlere neden olmaktadır (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5.4. Piroliz Reaktör Şekilleri

1.3.3.5.4.1. Akışkan Yataklı Reaktör

Genellikle akışkan yataklı olarak bilinen bubbling akışkan yataklı reaktör sistemi çok iyi bilinen bir teknolojidir. Bunun nedeni 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 (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5.4.2. Dolaşımli Akışkan Yataklı Reaktör

Bu tüp 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 kullanımını ısı transferini azalttığı için bu tür reaktörler bu açıdan bir dezavantaja sahiptir. Isı, ikinci bir odun kömürü yakıcısında kumun ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Bu ikinci reaktör bubbling veya dolaşımli bir reaktör olabilir ve bu açıdan bakılınca bu proses ikili bir akışkan yataklı gazlaştırıcı olarak düşünülebilir. Piroliz sıcaklığının daha düşük olması ve odun kömürünün yakılması için ikinci bir reaktöre gereksinim duyulması bu pirolizörün diğer bir özelliğidir. Transport yataklı reaktör ise döner koni şeklinde bir reaktördür dolaşımli sirkülasyonda gaz taşınımında etkili iken bu reaktörde merkezkaç kuvveti etkilidir (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5.4.3. Ablative Piroliz

Diğer hızlı piroliz türleriyle karşılaştırıldığı zaman ablative piroliz oldukça farklıdır. Diğer piroliz türlerinde ısı transferi daha önemli olduğu için parçacık büyüklüğü oldukça küçük seçilmekteydi. Halbuki 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 tava ile 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.

Ablative pirolizin önemli özellikleri şunlardır;

- Sıcak reaktör içerisinde bulunan parçacıklar üzerindeki basınç merkezkaç kuvvetleri nedeniyle oluşmaktadır.
- Reaktör duvarı ile parçacıklar arasında yüksek bağıl hareket oluşur.
- Reaktör duvar sıcaklığı 600°C'den daha düşüktür.

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 (Bridgwater, 2006).

1.3.3.5.4.4. Entrained Piroliz

Bu tür hızlı piroliz tekniği 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).

1.3.3.5.5. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu, piroliz atmosferi, basınç, reaktör tipi ve katalizördür. Piroliz Sıcaklığı; uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimlerinde de farklılıklar meydana gelmektedir.

Sıcaklığın artmasıyla, sıvı ve katı ürünün H/C ve O/C oranlarının azaldığı belirlenmiştir (Zansi vd., 1996; Li vd.,1999). Isıtma hızı; biyokütle, pirolizde, piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli değişkendir. Ancak ısıtma hızının tek başına piroliz ürünlerine etkisi oldukça azdır. Bu nedenle değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Buna göre, 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).

Parçacık Boyutu: parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile, kütle iletimi sınırlandırılması söz konusu olmaktadır. Bu durumda uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucular çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Bu nedenle, pirolizde ham maddenin parçacık boyutunun, kütle ve ısı iletim sınırlamalarına neden olmayacak boyutta seçilmesi önem kazanmaktadır (Bridgwater vd., 1999). Parçacık boyutundaki artış parçacık içinde sıcaklık değişimine sebep olur, bu yüzden çalışılan sıcaklıkta iç sıcaklık yüzeylerinin sıcaklığı düşüktür bu da katı ürün veriminde artış, sıvı ve gaz ürün veriminde azalmaya neden olur (Encinar vd., 1996).

Piroliz ortamı; biyokütlenin pirolizi normal (statik), sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir. (Minkova vd., 1990). Sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre, arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan piroliz ürünlerini hızla ortamdaki uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır. Hidrojen ortamında gerçekleştirilen hidropiroliz sonucunda uçucu madde miktarı ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların miktarı artar. Isıl bozundurmada ortama hidrojen, birincil ürünler ve bozulan organik madde ile arta kalan katı üründen daha hızlı reaksiyona girer. Hidrojen ortamında, serbest radikal parçacıkların yeniden polimerize olmaları engellenmiş olur (Barth, 1999).

Basınç uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile sıvı ürün miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını artırır ve hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır (Bridgwater, 1994).

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. Verim, harcanan reaktant başına elde edilen spesifik ürün miktarıdır. Katalizörler, bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken, bazı ürünlerin oluşumunu yavaşlatabilmektedir. Katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde olmasından dolayı, bunu ancak geniş bir ara yüzey karşılayabilir. Pek çok katalizör, bu yüzden gözenekli bir yapıya sahiptir. Katı yüzeyin çok sayıda ince gözenekleri bulunur ve bu alan yüksek reaksiyon hızlarını gerektirir. Örneğin, silika-alumina parçalama katalizörünün yüzey alanı 300 m²/g' dır. Bazen bu gözenekler o kadar küçük olur ki, yalnız küçük moleküllerin geçişine izin verirken, büyük moleküllerin geçişine izin vermezler. Bu tip gözenekli maddelere “moleküler elek” adı verilir. Bunlar genelde kil, zeolit gibi doğal maddelerden türetildikleri gibi, yapay olarak kristal alumina silikatları gibi sentetik zeolitlerde de bulunmaktadır. Bunlar oldukça seçici katalizörlerdir. Gözenekleri değişik moleküllerin, aktif yüzeylerde bir dereceye kadar alıkonma sürelerini kontrol ederek, istenen moleküllerin reaksiyona girmelerini sağlar.

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

Biyokütlenin pirolizi işlemi sonucu elde edilen sıvı, yüksek oksijen içeriğinden dolayı viskoz, korozif, karasız yapıda ve nispeten ısı değeri düşüktür. Piroliz sıvısının iyileştirilmesi (upgrading) amacıyla çeşitli katalizörler kullanılmaktadır (Vitolo vd.,

2000; Nookksandki vd., 2000). Biyokütlenin pirolizinde kullanılan katalizörler 3 ana farklı gruba ayrılabilir.

Katı asit katalizörleri (Kil, dolamit, feldispat, zeolit, alumina vb.) Alkali ve toprak alkali metal tuzları (Na_2CO_3 ve K_2CO_3).

Metal katalizörler (Ni/Pt gibi) (Suffon vd., 2001). Piroliz sıvı ürünlerinin hidrokarbonlara dönüştürmek için en yaygın kullanılan katalizörler NiMo/ Al_2O_3 , ZoMo/ Al_2O_3 , HZSM-5, HY-zeolit ve Al_2O_3 dür (Rindora vd., 1999). HZSM-5 katalizörleri kullanıldığında oldukça fazla aromatik yapıda hidrokarbon ürün elde edilirken; HY-zeolitleri ya da silika-alumina kullanıldığında daha çok alifatik yapıya sahip hidrokarbonlar elde edilmektedir (Vitolo vd., 1999).

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 olmalıdır (Sutton vd., 2001).

Lignini izole etmekte kullanılan ekstraksiyon ve izolasyon tekniklerine bağlı olarak ligninin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklıdır.

1.3.3.5.6. Piroliz Sıvısı

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun destilatı, pirolignoz asidi, sıvı odun, katran ve pirolitik katran gibi değişik isimlerle adlandırılmaktadır. Biyoyakıt piroliz sırasında 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 yoğunlaşma 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 artırılırsa, 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 23, odunun pirolizi sonucunda elde edilen biyoyakıtın tipiksel özelliklerini ve karakteristiklerini vermektedir. Biyoyakıt çok sayıda özellik ve karakteristiklere sahiptir. Biyokütleye 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 24 odundan türetilen ham piroliz sıvısının karakteristiklerini vermektedir (Bridgwater, 2006). 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., 2007).

Tablo 23. 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 24. 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 | Ahşılmamış bir şekilde zamanla değişen özellikler göstermektedir, örneğin zamanla viskozitesi artar, uçuculuğu azalır gibi. |

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 içerikli 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

Odunun pirolizi üzerine yapılan çalışmada, çam kabukları, sirkülasyonlu akışkan yatakta piroliz edilerek gaz, sıvı, katı ürünlere dönüştürülmüştür. Çam kabuğunun boyutları 1-1,225 mm, reaktör besleme hızı, 0,35 g/dk, reaktör sıcaklığı ise 650 °C dir. Deneylede değişik katalizörler kullanılmış ve en uygun katalizörün dolomit olduğu bulunmuştur (Magne vd., 1985).

Diğer bir çalışmada, zeytin kabukları ve odunun pirolizine sıcaklığın etkisini incelemişler ve ürün dağılımına bakmışlardır. Aynı şekilde hızlı ve yüksek sıcaklık pirolizi uygulamışlar ve sıcaklığın etkisini ve ürün dağılımını incelemişlerdir (Lucchesi ve Maschio, 1989).

Scott ve arkadaşları 1990 yılında yaptıkları çalışmada selüloz ve odunu hidrojen ortamında, atmosfer basıncında, sürekli beslemeli katalitik akışkan yatakta piroliz etmişler

ve sıvı ürünün bileşimini belirlemişlerdir. Piroliz ürünleri üzerine çeşitli katalizörlerin etkisini incelemişler ve Co-Mo katalizörü kullanıldığında metan veriminin en az olduğunu ve ürünlerin C₂ ile üstündeki ürünlerden oluştuğunu belirlemişlerdir.

Scott ve arkadaşlarının 1992 yılında yaptığı diğer bir çalışmada ise, ilk aşamada maksimum sıvı ürün verimi elde etmek amacıyla, kavak ve akçaağaç kabuklarına 0,5 s alikonma süresinde, flash piroliz yöntemi uygulanmış ve kuru temelde % 60-70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi 294+104 µm parçacık boyutu aralığında, azot atmosferinde, 450-650 °C sıcaklık aralığında, piroliz edilmişler ve sıvı ürün verimleri kuru temelde % 40-60 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünün H/C oranı ile ısıl değerinin yüksek olduğu görülmüştür.

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'lik otoklavda sıcaklık ve basınç kontrol edilerek piroliz edilmiştir.

Encinar vd., (1996), çalışmalarında zeytin ve üzüm posasının pirolizini incelemişlerdir. 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 incelenmesidir. Yapılan çalışmalar sonucunda N₂ akış hızı değişiminin ürün dağılımını etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Bunun sonucu olarak ta bütün çalışmalarını 200 ml/dk N₂ akış hızında gerçekleştirmişlerdir. Farklı parçacık boyutunda yapılan deneysel çalışmalarda, parçacık boyutunun değişmesinin 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 incelemişlerdir. Gaz ürün içerisinde CO, CO₂, H₂, CH₄ belirlemişler

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' den 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 kullanılabilceği 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 alıkonma zamanının 0 ila 4 s 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 incelemişlerdir. Geniş işletme sıcaklığı aralığında, pirinç samanı ve talaşına çeşitli katalizörlerin etkisini araştırmışlar ve bazı katalizörlerin pirolitik gazın hidrojen derişimini arttırdığını belirlemişlerdir. 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'in 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.

Zanzi *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 kraking tepkimeleri arttığından ikincil, üçüncül parçalanmalar artmakta bunun sonucu olarak ta 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. 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).

Koçkar ve çalışma arkadaşları (2001) tarafından fındık kabuğu örneklerine sabit yataklı bir reaktör içerisinde yavaş ve hızlı piroliz uygulandı. Deneyler iki farklı piroliz reaktöründe gerçekleştirildi. Bunlardan ilki sabit yataklı hainze reaktörü ve diğeri ise sabit yataklı borusal reaktör. Çalışmada piroliz ürün verimleri ve kimyasal bileşim üzerine ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri araştırılmıştır. Heinze reaktöründe 7 °C/dak ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, parçacık boyutunun $0,85 < D_p < 1,8$ mm ve sürükleyici gaz akış hızının $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$ olduğu şartlarda piroliz sıvı ürün verimi % 22,5 ile maksimum olarak elde edildi. Sabit yataklı reaktörde ise 300 °C/dak ısıtma hızında sürükleyici gaz atmosferinde elde edilen maksimum sıvı verimi ise % 34 olmuştur. Fındık kabuğunun piroliz işlemlerinde elde edilen sıvı ürünlerin yenilenebilir yakıt ve kimyasal madde eldesinde kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Li vd., (2003), çalışmalarında baklagil samanı ve kayısı çekirdeğini serbest düşmeli reaktörde pirolizini incelemişlerdir. Çalışmanın amacı parçacık boyutunun, ısıtma hızı ve sıcaklığın ürün dağılımına etkisini incelemektir. Bu amaçla kullanılan parçacık boyutu, baklagil samanı için 0.45-0.90 mm; kayısı çekirdeği için 0,20-0,30, 0,30-0,45, 0.45-0,90, 0,90-2,00 mm'dir. Kayısı çekirdeği için farklı parçacık boyutunda yapılan deneylerde, parçacık boyutunun azalmasıyla; sıvı ürün %48,3'ten %17,8'e ve çar %30,7'den %3,2'ye azalırken, gaz ürün %16,3'ten %71,3'e artmıştır. 0,20-0,30 mm parçacık boyutunda yapılan denemelerde ise hidrojen zengin gaz karışımı elde edilmiştir. Parçacık boyutunun azalmasıyla (0,90-2,00'dan 0,20-0,30'a) gaz üründen elde edilen H_2 -CO miktarı %40,8'den %60,6'ya; H_2/CO (mol/mol) miktarları ise %0,09'dan %0,57'e artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla her iki biyokütle atığı içinde gaz ürün içinde ki H_2 miktarı artmıştır. Sıcaklığın 500 °C'den 800 °C' ye artmasıyla kayısı çekirdeği ve baklagil samanından elde edilen gaz ürün içindeki H_2/CO (mol/mol) sırasıyla %0,11'den %0,76' ya; %0,10'dan %0,47'e artmıştır. Aynı sıcaklıkta hızlı pirolizden elde edilen uçucu ürün verimi yavaş pirolize göre daha fazladır. Hızlı piroliz sonrası elde edilen ürünler ve hidrojen zengin

gaz karışımının bileşimleri kullanılan biyokütle atığının özelliklerine göre değişmektedir. Selüloz ve hemiselülozdan, lignine oranla daha fazla hidrojen zengin gaz karışımı elde edilmiştir.

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 incelemişlerdir. 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 analizlemişlerdir. 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 incelemişlerdir. 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 vd., (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 vd., (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 arttığı 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 CH1.65O0.25N0.03 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.

Özby 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 gözlemlendi. 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 ısıtmalı 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 simülâtörle oluşturulan değerleriyle karşılaştırıldı. Biyokütle deki 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.

Zansi ve arkadaşları (2007) biyokütlenin pirolizi üzerine deneysel bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmada pilot tesis olarak düşünülmüş serbest düşüslü bir reaktör içerisinde zeytin ve buğday atıkları gibi tarımsal biyokütle örneklerinin yüksek sıcaklıkta (800 - 1000 °C) hızlı pirolizleri incelenmiştir. Bu çalışmada, yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımı üzerine ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve parçacık boyutu gibi proses değişkenlerinin değiştirilmesiyle nasıl değiştiğini belirlemiştir.

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 incelediler. 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.

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 yakıtı 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 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 sıcaklığında, 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 kullanılabilineceğini 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.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kullanılan biyokütle örneği kestane kupulasıdır. Kullandığımız bu biyokütle örneğine ısıl dönüşüm proseslerinden hızlı piroliz işlemi uygulandı. Öncelikle hammadde 2 mm delik çapına sahip olan değirmende öğütüldü ve elde edilen biyokütle örneği sırasıyla, 2-1 mm, 1-0,425 mm, 0,425-0,250 ve 0,250 mm' den küçük delik boyutuna sahip elekler yardımıyla dört farklı parçacık boyutuna ayrıldı. Daha sonra öğütülmüş kestane kupulasından $\leq 0,250$ mm parçacık boyutlu kestane kupulası 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, 2-1 mm, 1-0,425 mm, 0,425-0,250 ve 0,250 mm' den küçük seçilen kestane kupulası 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 ($\leq 0,250$ mm parçacık boyutu, $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ 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 kolon kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlara ayrıldı ve bu fraksiyonlara FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, GC ve elementel analiz teknikleri uygulanarak bileşimleri ve ısıl değerleri belirlendi.

2.1. Kullanılan Hammaddenin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan kestane kupulası Trabzon yöresinden toplandı. Toplanan kestane kupulaları laboratuvarımızdaki değirmende öğütülerek 2 mm' den küçük parçacık boyutlarına ayrıldı. Elek yardımıyla $2 < D_p < 1$ mm, $1 < D_p < 0,425$ mm, $0,425 < D_p < 0,250$

mm ve $D_p \leq 0,250$ 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. Öğütülülerek 0,250 mm'den küçük parçacık boyutuna getirilmiş kestane kupulası örneğinden bir saat camı üzerine % 0,1 duyarlılıkta 1 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 eşitlik 2' den faydalanılarak aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (3)$$

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

2.2.2. Kül Miktarı Tayini

Kül oranın belirlenmesinde, 600 °C sıcaklıktaki fırında 2 g, 0,425-0,250 parçacık boyutlu kestane kupulası 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 g tartıldı ve kroze kapağı ile örtülerek 600 °C'deki fırına konuldu ve 2 saat boyunca bekletildi. Kroze fırında 7 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak

desikatörde bekletilerek soğutuldu ve tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplandı;

$$\text{Uçucu madde miktarı(\%)} = \frac{(g_1 - g_2)}{g_1} \times 100 - M \quad (4)$$

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;

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (5)$$

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 krezeler 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 g havada kurutulmuş örneğimiz, 160 mL su, 1,5 g NaClO₂ 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 1,5 g NaClO₂ ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edildi. Bu işlem dört kez tekrar edildi. İşlem sonrasında süspansiyon bir buz banyosunda soğutularak krozedden süzüldü. Kalıntı önce asetonla ve daha sonra soğuk su ile yıkanarak 105 ±3 °C'de kurutuldu. Burada, asetik asit ortamın pH'sını 4 dolayında tutmakta ve reaksiyon sonucunda ClO₂ çıkmasını sağlamaktadır. Çıkan ClO₂ lignini oksitleyerek, klorolignin halinde çözünmesini ve karbohidratlardan ayrılmasını sağlamaktadır.

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 g örnek bir balona koyularak üzerine 10 mL 40° Be'lik HNO₃ 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 süzölmüş ve 10 mL HNO₃ 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 3 defa tekrarlanmıştır.

Süzme yapıldıktan sonra kroze de kalan deney örnekleri sıcak su ile yıkanmış ve 105 ±3 °C'de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutularak tartılmıştır. Sonuç tam kuru ağırlığa oranla yüzde olarak hesaplanmıştır.

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.

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.

Lignin oranı, %72’lik sülfürik asidin kullanıldığı TAPPI T 222 om-02 standart yöntemine göre belirlendi. Bu yöntemde; ekstrakte edilmiş, havada kurutulmuş yaklaşık 1 g örnek bir behere koyularak üzerine 12- 15 °C sıcaklıkta %72’lik H₂SO₄ 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 ısı değeri TÜBİTAK-MAM laboratuvarlarında yapılan elementel analiz sonucunda belirlenen azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarları kullanılarak Dulong-Berthelot formülü yardımıyla hesaplandı.

$$\text{Kalorifik değer (MJ/kg)} = 0,3491C + 1,1783 H - 0,1034 O - 0,0211 A + 0,1005 S - 0,0151 N \quad (6)$$

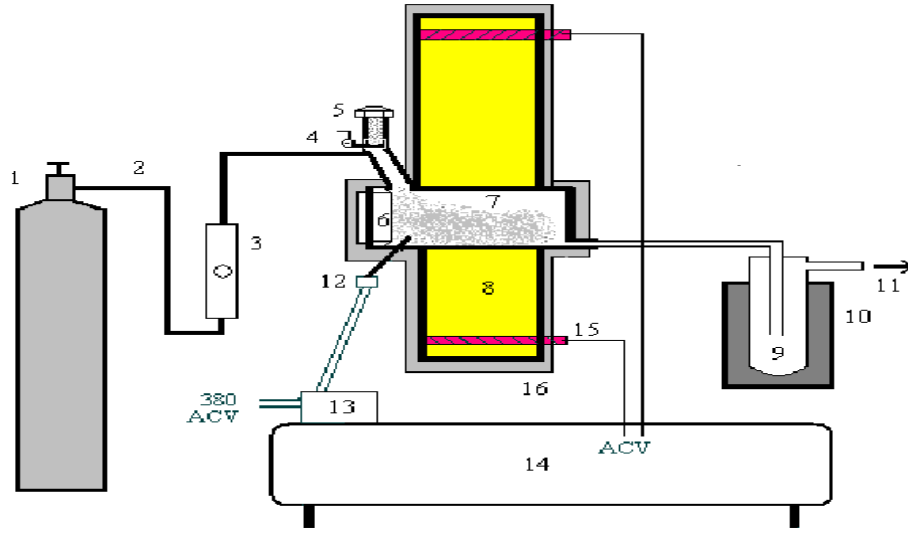
Burada C: karbon, H: hidrojen, O: oksijen, A: kül, S: kükürt ve N: azotu simgelemektedir.

2.6. Hammaddenin Pirolizi

Piroliz deneylerinde Şekil 13'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. İstenilen deney sıcaklığı Sıcaklık ölçer bir güç kaynağı ile 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. Piroliz buharlarını yoğunlaştırmak için kullanılan soğutma sistemi rodajlı cam malzemedendir 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 kestane kupulası örneklerinden istenilen parçacık boyutuna göre 2,00 ±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.



- | | | |
|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1. Azot tüpü | 7. Piroliz ünitesi | 13. Reaktör sıcaklık elektronik kontrol ünitesi |
| 2. Azot akış hattı | 8. Endüktif reaktör | 14. Güç kaynağı |
| 3. Akış metre | 9. Sıvı ürün toplama kabı | 15. Reaktör elektrik giriş ve çıkışı bağlantı aparatı |
| 4. Reaktöre numune transfer vanası | 10. Soğutma ünitesi | 16. İzolasyon |
| 5. Numune doldurma vanası | 11. Gaz çıkışı | |
| 6. Katı ürün alma kapağı | 12. PT100 sıcaklık ölçer | |

Şekil 13. Hızlı piroliz deney düzeneği şeması

Deneylerde kestane kupulası $2,00 < D_p < 1,00$ mm, $1,00 < D_p < 0,425$ mm, $0,425 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,250$ mm parçacık boyutuna ayrıldı. Sürükleyici gaz akış hızı olarak

100, 200, 300 ve 400 cm³/dak seçildi ve piroliz sıcaklığı olarak ta 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklar seçildi.

İlk grup piroliz deneylerinde ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi araştırıldı. Bunun için 2 g hammadde reaktöre yerleştirildi ve ilk olarak 400, 500, 600 ve 700 °C'de $\leq 0,250$ mm parçacık boyutu için ayrı ayrı 100, 200, 300 ve 400 cm³/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 cm³/dak olmak üzere 4 farklı sürükleyici gaz akış hızında ve ayrı ayrı 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında deneyler yapıldı. Bu deneylerde parçacık boyutu $\leq 0,250$ mm olarak seçildi.

Üçüncü grup deneylerde ise ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisi araştırıldı. 200 cm³/dak sürükleyici gaz akış hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında ve $2,00 < D_p < 1,00$ mm, $1,00 < D_p < 0,425$ mm, $0,425 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,250$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda ürün dağılımları araştırıldı.

2.7. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Yapılan deneylerde elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin yapılarını aydınlatmak için FT-IR, ¹H-NMR, GC ve Sütün kromatografisi teknikleri kullanıldı.

2.7.1. 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.

2.7.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Infrared (FT-IR) Spektrumları

Deneylerde elde edilen sıvı ürünlerden pentanda çözünen kısımlara ve bunların alt fraksiyonlarına, yapılarındaki fonksiyonel grupları belirleyebilmek amacıyla bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR (4000–400 cm^{-1}) cihazında analiz edildi. Bunun için numunelerin NaCl üzerinde CHCl_3 çözücüsü yardımıyla spektrumları alındı.

2.7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin ^1H -NMR Spektrumları

Deneylerden elde edilen piroliz sıvı ürünlerin alt fraksiyonlarının yapılarında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarını belirlemek için uygulanan ^1H -NMR spektrumları bölümümüz laboratuvarlarında bulunan Varian Mercury 200 MHz' lik NMR cihazında alınmıştır.

2.7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerin GC Analizleri

Deneylerden elde edilen piroliz sıvı ürünlerin alt fraksiyonlarının yapılarını aydınlatmak için Agilent-5973 Network System cihazında taşıyıcı gaz olarak helyum (akış hızı 3,4mL/dak) ve HP5 kapiler kolon (30m \times 0,32 mm) kullanılmıştır. Spektrumlar alınırken başlangıç fırın sıcaklığı 60 $^\circ\text{C}$ seçildi ve bu sıcaklıkta 2 dak bekletildi, daha sonra dakikada 10 $^\circ\text{C}$ artışla 290 $^\circ\text{C}$ 'ye çıkıldı ve bu sıcaklıkta 10 dak bekletildi.

2.7.5. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisinde Fraksiyonlanması

Deneyler sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürünleri diklorometanla suyundan ayrıldıktan sonra pentanda bir gece bekletildi ve çözünen kısım alınarak kolon kromatografisi uygulandı.

Bunun için 60–120 Mesh parçacık boyutundaki silikajel kullanılmıştır. Kromatografi için 40 cm uzunluğunda 0,2 cm iç çapında bir kolon kullanıldı, kolonun en altına pamuk yerleştirildi ve onun üzerine kolonun 3/4 'ünü dolduracak kadar aktive edilmiş asidik silikajel dolduruldu.

Deneylelerden elde edilen piroliz sıvısından ayrı ayrı 1'er g tartılarak kolona enjekte edildi ve sırasıyla artan polariteye bağlı olarak 200'er mL destile edilmiş hegzan, toluen, kloroform ve metanol uygulanarak piroliz sıvısının içerisindeki organik maddeler ayrıldı. Bunlar kullanılan özucölere bağlı olarak hidrokarbonlar, nötral polisiklik aromatik bileşikler, heterosiklik aromatikler, eterler ve esterler ve polar bileşikler olmak üzere artan polariteye bağlı olarak ayrıldı.

3. BULGULAR

Bu bölümde deneysel işlemlerden elde edilen sonuçlar verilmiştir. İlk olarak, deneylerde kullanılan biyokütle örneğinin (kestane kupulası) nem, kül, uçucu madde içeriklerini belirlemek için kısa analizleri yapıldı. Biyokütlenin Karbon, oksijen, hidrojen ve azot içeriklerini ve ısı değerini belirlemek için elementel analizi yapıldı. Daha sonra hammaddenin selüloz, hemiselüloz, holoselüloz, lignin ve organik ekstraktlarını belirlemek amacıyla bileşen analizleri yapıldı. Kestane kupulasının 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 verildi.

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünler ve bu ürünlerden sütun kromatografisi yöntemiyle elde edilen alt fraksiyonlara spektroskopik ve kromatografik teknikler uygulanarak elde edilen sonuçlardan piroliz sıvısının alt fraksiyonların bileşimleri ve ısı değerleri belirlendi.

3.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Kestane kupulasından elde edilen ham örneğin nem, kül, uçucu madde miktarı ve sabit karbon yüzdesi Tablo 25’de verilmiştir, ayrıca hemiselüloz, selüloz, holoselüloz, lignin, organik ekstrat değerleri Tablo 26’de ve elementel analiz sonuçları ise Tablo 27’de verilmiştir.

Tablo 25. Kestane kupulasının kısa analiz sonuçları

| Kısa Analiz (Ağırlıkça %) | Kestane Kupulası |
|---------------------------|------------------|
| Nem | 11,07 |
| Kül | 2,47 |
| Uçucu Madde | 79,85 |
| Sabit Karbon * | 6,61 |

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

Tablo 26. Kestane kupulasının bileşen analiz sonuçları

| Bileşen (Ağırlıkça %) | Kestane Kupulası |
|-----------------------|------------------|
| Selüloz | 37,55 |
| Holoselüloz | 55,69 |
| Hemiselüloz | 18,14 |
| Lignin | 18,08 |
| Organik Ekstrat | 12,69 |

Tablo 27. Kestane kupulasının elementel analiz sonuçları

| Bileşen | Kestane Kupulası |
|--------------------|--------------------------|
| Karbon | 42,82 |
| Hidrojen | 5,37 |
| Azot | 0,90 |
| Oksijen* | 50,91 |
| Isıl Değer (MJ/Kg) | 15,94 |
| H/C Molar Oranı | 1,50 |
| O/C Molar Oranı | 0,89 |
| Ampirik Formül | $C_{59} H_{89} O_{53} N$ |

*Oksijen farktan hesaplandı

3.2. Piroliz Sonuçları

Yapılan piroliz deneyleri 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, $2-1 \text{ mm} < D_p < 1,00 \text{ mm}$, $1,00 < D_p < 0,425 \text{ mm}$, $0,425 < D_p < 0,250 \text{ mm}$ ve $D_p \leq 0,250 \text{ mm}$ parçacık boyutlarında ve 100, 200, 300 ve 400 cm^3/dak sürükleyici gaz akış hızlarında kestane kupulası üzerine ürün verimlerinin değişimi incelenmiştir (Tablo 28-43).

Tablo 28. Kestane kupulasının 2-1 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 400 °C | | Parçacık boyutu: 2-1 mm | | |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 56,74 | 33,26 | 43,26 | 23,48 |
| 200 | 58,41 | 41,59 | 41,59 | 16,82 |
| 300 | 58,38 | 36,76 | 41,63 | 21,61 |
| 400 | 59,91 | 35,76 | 40,09 | 24,15 |

Tablo 29. Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 400 °C | | Parçacık boyutu: 1-0,425 mm | | |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 48,55 | 34,45 | 51,45 | 14,10 |
| 200 | 54,47 | 38,86 | 45,53 | 15,61 |
| 300 | 55,17 | 31,49 | 44,83 | 23,68 |
| 400 | 54,48 | 30,85 | 45,52 | 23,63 |

Tablo 30. Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 400 °C | | Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|---------------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 56,81 | 31,03 | 43,19 | 25,78 |
| 200 | 60,32 | 37,39 | 40,18 | 22,43 |
| 300 | 60,26 | 36,89 | 39,74 | 23,37 |
| 400 | 56,01 | 35,14 | 43,99 | 20,87 |

Tablo 31. Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 400 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 400 °C | | Parçacık boyutu: ≤0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 59,80 | 30,54 | 40,20 | 29,26 |
| 200 | 69,69 | 37,42 | 30,31 | 32,27 |
| 300 | 61,81 | 36,83 | 38,19 | 24,98 |
| 400 | 64,46 | 37,02 | 35,54 | 27,44 |

Tablo 32. Kestane kupulasının 2-1 mm mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 500 °C | | Parçacık boyutu: 2-1 mm | | |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 71,16 | 40,73 | 28,84 | 30,43 |
| 200 | 70,26 | 43,06 | 29,74 | 27,20 |
| 300 | 70,57 | 42,78 | 29,43 | 27,79 |
| 400 | 69,58 | 45,81 | 30,42 | 23,77 |

Tablo 33. Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 500 °C | | Parçacık boyutu: 1-0,425 mm | | |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 72,16 | 40,41 | 27,84 | 31,75 |
| 200 | 71,30 | 42,55 | 28,70 | 28,75 |
| 300 | 71,40 | 41,44 | 28,60 | 29,96 |
| 400 | 69,52 | 42,65 | 30,48 | 26,87 |

Tablo 34. Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 500 °C | | Parçacık boyutu: 0,425-0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|---------------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 70,45 | 36,48 | 29,55 | 33,97 |
| 200 | 71,01 | 41,66 | 28,99 | 29,35 |
| 300 | 70,68 | 41,78 | 29,32 | 28,90 |
| 400 | 69,14 | 42,92 | 30,86 | 26,22 |

Tablo 35. Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 500 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 500 °C | | Parçacık boyutu: ≤0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 71,14 | 39,19 | 28,86 | 31,95 |
| 200 | 71,08 | 41,40 | 28,92 | 29,68 |
| 300 | 72,95 | 40,42 | 27,05 | 32,53 |
| 400 | 70,65 | 40,48 | 29,35 | 30,17 |

Tablo 36. Kestane kupulasının 2-1 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 600 °C | | Parçacık boyutu: 2-1 mm | | |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 79,97 | 46,92 | 20,03 | 33,05 |
| 200 | 77,21 | 44,50 | 22,79 | 32,71 |
| 300 | 78,09 | 43,56 | 21,91 | 34,53 |
| 400 | 77,56 | 44,56 | 22,44 | 33,00 |

Tablo 37. Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 600 °C | | Parçacık boyutu: 1- 0,425 mm | | |
|---------------------------|----------------------|------------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 77,07 | 42,91 | 22,93 | 34,16 |
| 200 | 75,95 | 46,08 | 24,05 | 29,87 |
| 300 | 79,18 | 44,57 | 20,82 | 34,61 |
| 400 | 75,88 | 44,61 | 24,12 | 31,27 |

Tablo 38. Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 600 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 600 °C | | Parçacık boyutu: 0,425- 0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 78,25 | 42,13 | 21,75 | 36,12 |
| 200 | 78,75 | 42,50 | 21,25 | 36,25 |
| 300 | 78,88 | 40,46 | 21,12 | 38,42 |
| 400 | 78,07 | 39,85 | 21,93 | 38,22 |

Tablo 39. Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 600°C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 600 °C | | Parçacık boyutu: ≤0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 87,43 | 52,50 | 12,57 | 34,93 |
| 200 | 88,73 | 47,67 | 11,27 | 41,06 |
| 300 | 84,56 | 46,41 | 15,44 | 38,15 |
| 400 | 85,87 | 46,07 | 14,13 | 39,80 |

Tablo 40. Kestane kupulasının 2-1 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 700 °C | | Parçacık boyutu: 2- 1 mm | | |
|---------------------------|----------------------|--------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 78,25 | 42,20 | 21,75 | 36,05 |
| 200 | 81,43 | 41,87 | 18,57 | 39,56 |
| 300 | 83,36 | 43,28 | 16,64 | 40,08 |
| 400 | 85,22 | 40,71 | 14,78 | 44,51 |

Tablo 41. Kestane kupulasının 1-0,425 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

| Piroliz sıcaklığı: 700 °C | | Parçacık boyutu: 1- 0,425 mm | | |
|---------------------------|----------------------|------------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 79,40 | 38,83 | 20,60 | 40,57 |
| 200 | 78,58 | 38,54 | 21,42 | 40,04 |
| 300 | 79,10 | 39,13 | 20,90 | 39,97 |
| 400 | 77,72 | 37,87 | 22,28 | 39,85 |

Tablo 42. Kestane kupulasının 0,425-0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

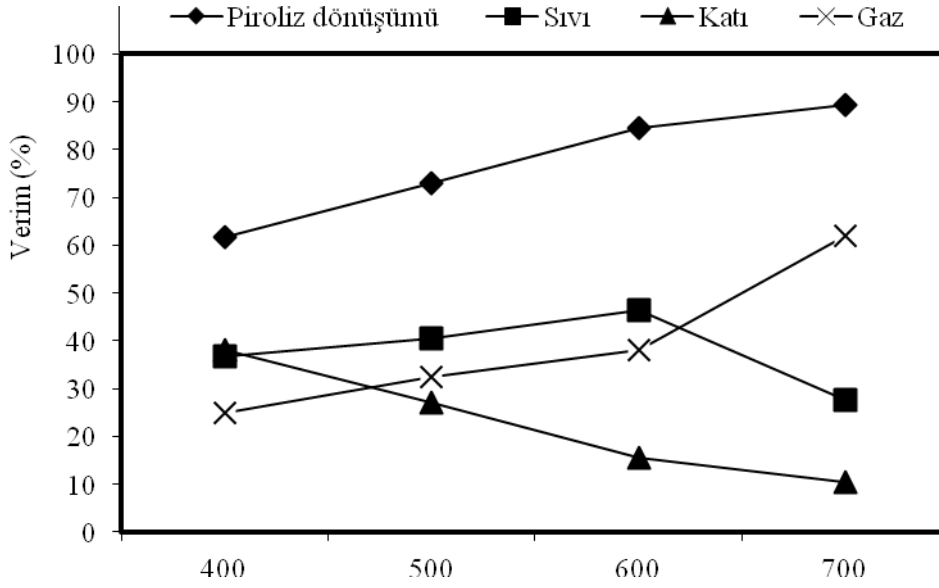
| Piroliz sıcaklığı: 700 °C | | Parçacık boyutu: 0,425- 0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 80,36 | 39,76 | 19,14 | 41,10 |
| 200 | 79,19 | 39,38 | 20,81 | 39,81 |
| 300 | 85,08 | 40,27 | 14,92 | 44,81 |
| 400 | 84,01 | 38,43 | 15,99 | 45,58 |

Tablo 43. Kestane kupulasının < 0,250 mm parçacık boyutu ve 700 °C'deki pirolizinden elde edilen deneysel sonuçlar

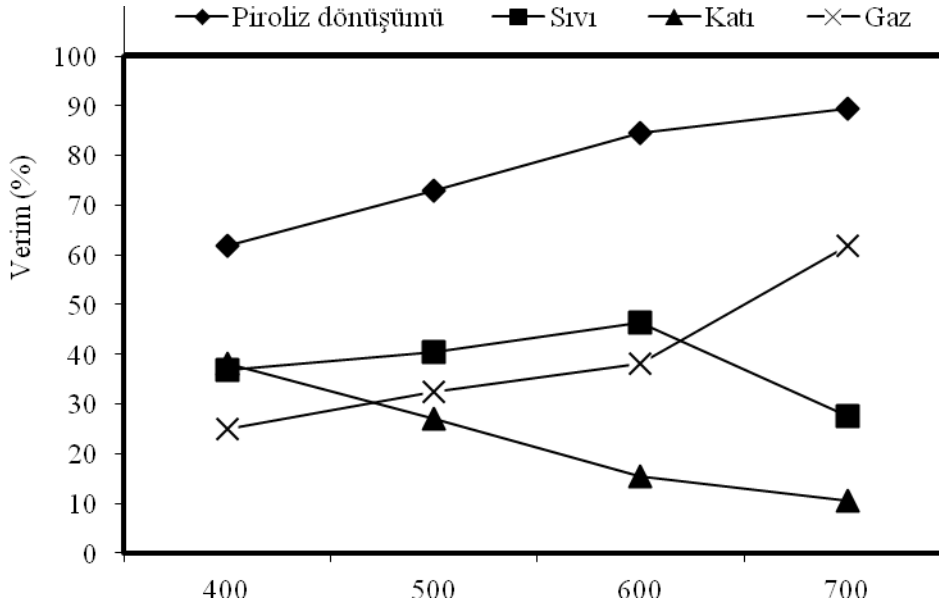
| Piroliz sıcaklığı: 700 °C | | Parçacık boyutu: ≤0,250 mm | | |
|---------------------------|----------------------|----------------------------|---------------|--------------|
| Azot akış hızı | Piroliz dönüşümü (%) | Sıvı ürün (%) | Katı ürün (%) | Gaz ürün (%) |
| 100 | 89,55 | 29,29 | 10,45 | 60,26 |
| 200 | 88,72 | 30,04 | 11,28 | 58,68 |
| 300 | 89,49 | 27,58 | 10,50 | 61,91 |
| 400 | 89,75 | 28,35 | 10,25 | 61,40 |

3.2.1. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Sıcaklığın Etkisi

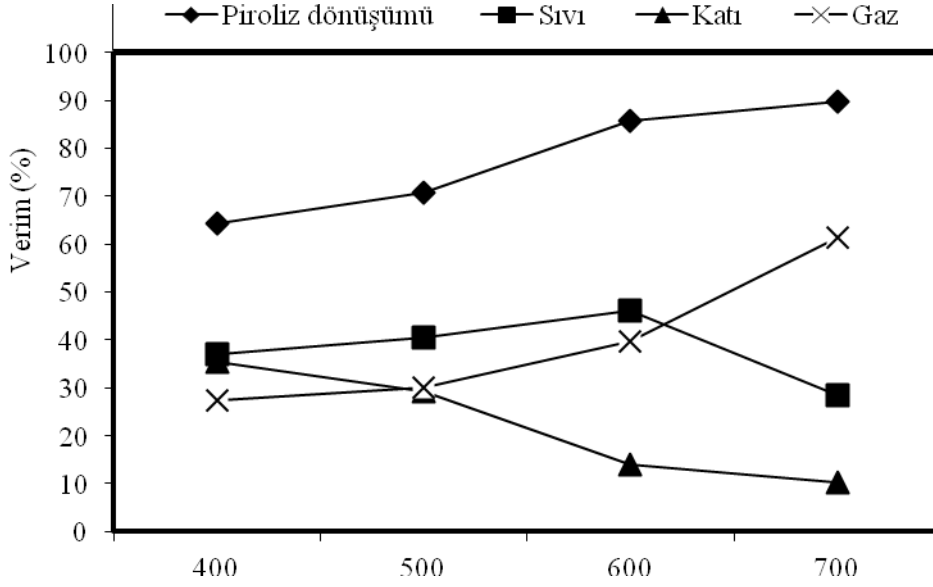
Yapılan deneylerde dört farklı piroliz sıcaklığı kullanıldı. Elde edilen deney sonuçlarına göre en yüksek sıvı ürün verimine $\leq 0,250$ mm parçacık boyutunda ulaşılmıştır. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği parçacık boyutunda piroliz ürün verimi üzerine sıcaklığın etkisi aşağıdaki grafiklerde verilmiştir (Şekil 14 – 17).



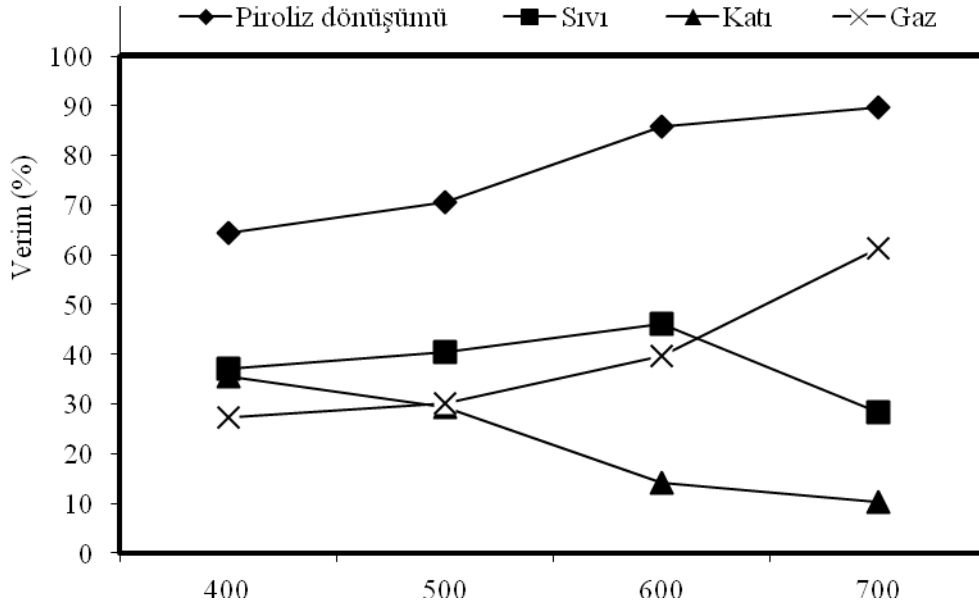
Şekil 14. Kestane kupulasının pirolizi için $< 0,250$ mm parçacık boyutu ve $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 15. Kestane kupulasının pirolizi için $< 0,250$ mm parçacık boyutu ve $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 16. Kestane kupulasının pirolizi için < 0,250 mm parçacık boyutu ve 300 cm³/dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi



Şekil 17. Kestane kupulasının pirolizi için < 0,250 mm parçacık boyutu ve 400 cm³/dk azot akış hızında piroliz ürün verimi üzerine piroliz sıcaklığının etkisi

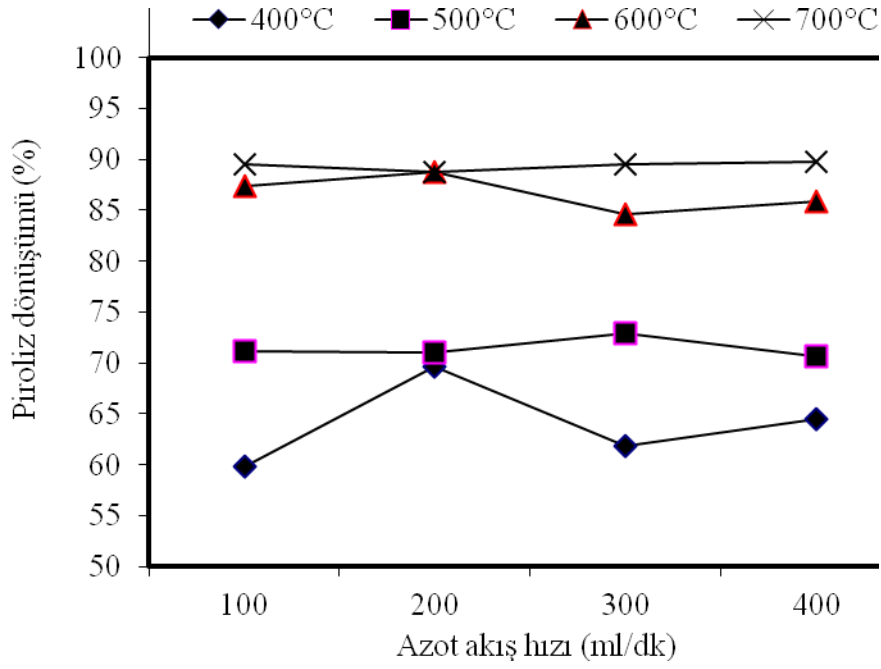
Sıcaklığa karşı verim grafiklerine (Şekil 14–17) bakıldığında, en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de ulaşıldığı görülmüştür. Şekil 16’da görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümünün genellikle artış gösterdiği, bu artışa 600 °C’ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın neden olduğu, 600 °C’den sonra ise gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Şekil 16’daki bu değişim şekil 14,15 ve 17 için de benzer bir değişim göstermiştir. Sıcaklık 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümü % 61,81’den % 89,49’a kadar yükseldiği görülmüştür.

Grafikler incelendiğinde en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de % 52,50 ile $\leq 0,250$ mm parçacık boyut ve 100 cm³/dak ulaşıldığı gözlenmiştir. En iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği şartlarda piroliz dönüşümü % 87,43 olurken, katı ürün verimi % 12,57, gaz ürün verimi ise % 34,93 olarak bulunmuştur.

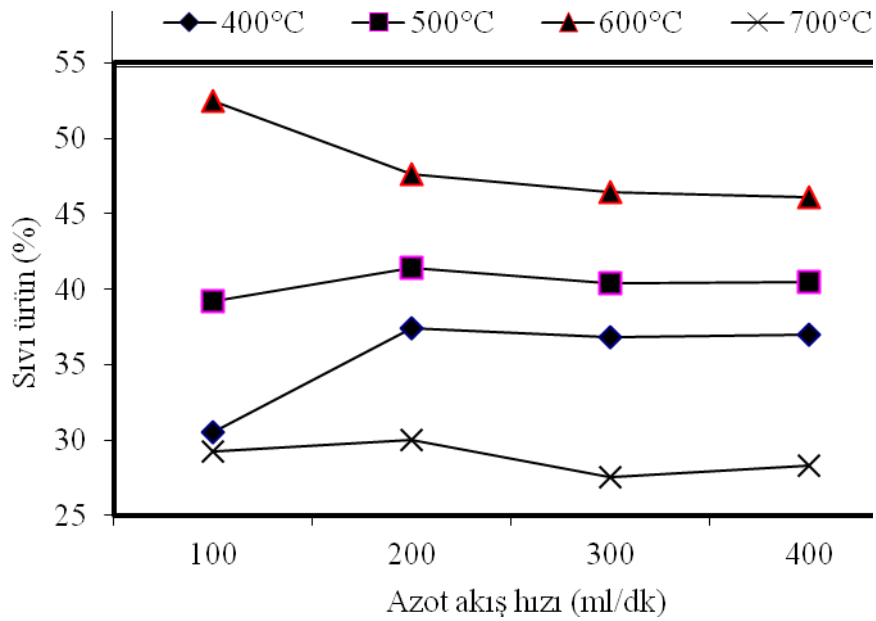
Şekil 14–17’deki grafiklere bakıldığında sıcaklık artışıyla katı ürün veriminde sürekli bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Katı ürün veriminin en düşük olduğu sıcaklık 700 °C ve bu sıcaklıktaki katı ürün verimi % 10,25’ tir. Yine grafiklere bakıldığında gaz ürün veriminin piroliz sıcaklığının artması ile 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 61,91 olduğu görülmüştür.

3.2.2. Piroliz Ürün Verimi Üzerine Sürükleyici Gaz Akış Hızının Etkisi

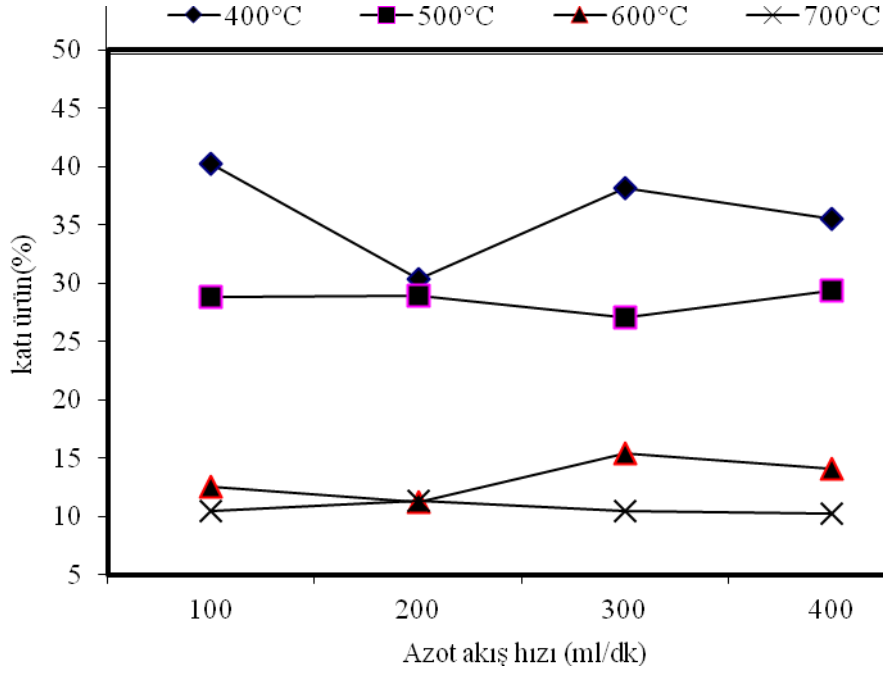
Bu bölümde ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. Deneylerde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği $< 0,250$ mm parçacık boyutundaki kestane kupulası seçildi, ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Elde edilen grafikler aşağıdaki gibidir. (Şekil 18–21).



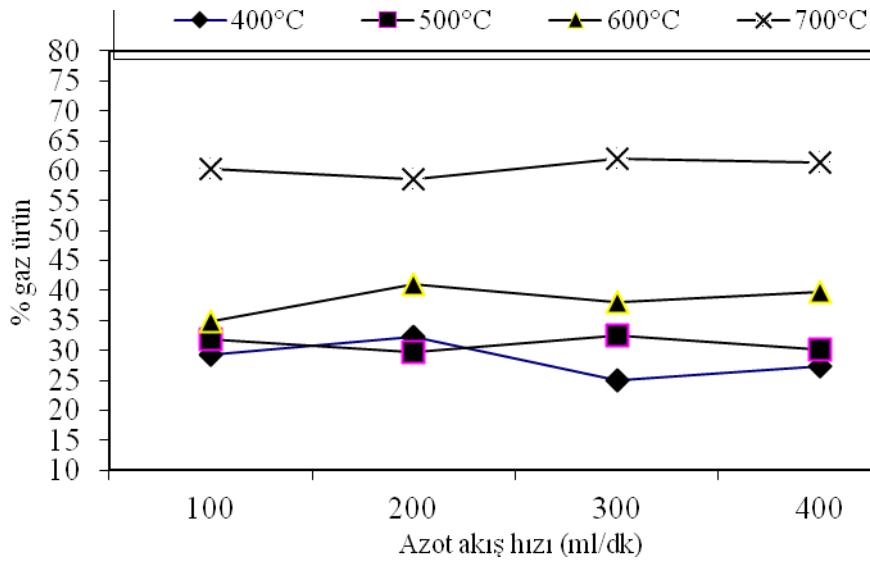
Şekil 18. < 0,250 mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda piroliz dönüşümü üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 19. < 0,250 mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda sıvı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 20. < 0,250 mm mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda katı ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi



Şekil 21. < 0,250 mm parçacık boyutlu kestane kupulasının pirolizinde değişik sıcaklıklarda gaz ürün oluşumu üzerine azot akış hızının etkisi

Şekil 18 incelendiğinde piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızınının 400 cm³/dak olduğu durumda en yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C

sıcaklıkta, 400 cm³/dak azot gazı akış hızında 89,75 ile ulaşılmıştır. Diğer sıcaklık dönüşüm ve sürükleyici gaz akış hızı değerleri: 500 °C' de % 71,08 ve sürükleyici gaz akış hızı 200 cm³/dak, 600 °C' de, % 88,72 piroliz dönüşümü ve sürükleyici gaz akış hızı 200 cm³/dak, 400 °C' de % 69,69 piroliz dönüşümü 200 cm³/dak olarak görülmüştür.

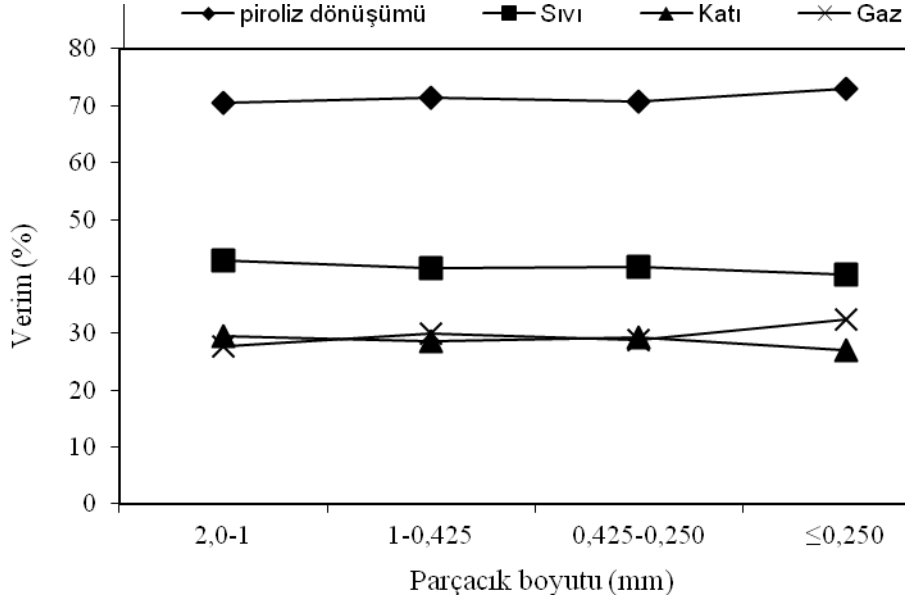
Azot gazı akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde (Şekil 19) 400, 500, 600 °C sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin fazla değişmediği gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının 100'den 400 cm³/dak'ya değişmesiyle sıvı ürün veriminin 400 °C'de % 30,54'den % 37,02'ye çıktığı, 500 °C'de % 39,19'dan % 40,48'e çıktığı, 600 °C'de % 52,5'den % 46,07'ye düştüğü, 700 °C % 29,29'dan, % 28,35'e düştüğü görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimine 600 °C'de 100cm³/dak azot gazı akış hızında % 52,5 ile ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Katı ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisine bakıldığında (Şekil 20) , sıcaklık 400 ve 600°C sıcaklıklarda azot gazı akış hızı 100 cm³/dak' dan 200 cm³/dak' ya yükseldiğinde katı ürün veriminde bir düşüş olduğu, yine 600 ve 700 °C sıcaklıklarda azot gazı akış hızı 300 cm³/dak' dan 400 cm³/dak' ya yükseldiğinde katı ürün veriminde düşüş görüldüğü belirlenmiştir. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile katı ürün veriminin azaldığı gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının 100'den 200 cm³/dak'ya çıkmasıyla katı ürün veriminin 400 °C'de % 40,2'den % 30,31'e, 500 °C'de % 28,86'dan % 28,92'ye düştüğü, 600 °C'de % 12,57'den % 11,27'ye düştüğü gözlemlenmiştir.

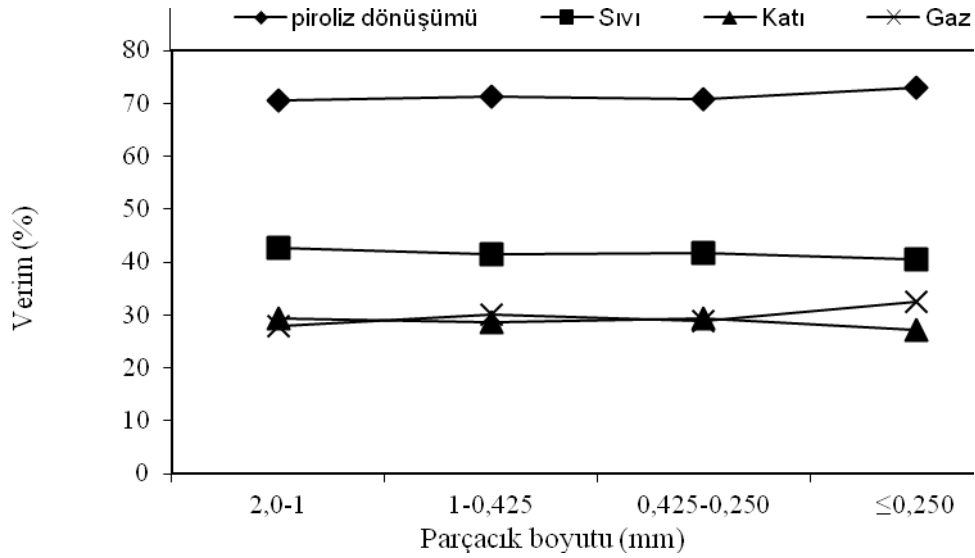
Gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik (Şekil 21) incelendiğinde, sürükleyici gaz akış hızının artması gaz ürün veriminde belirgin bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

3.2.3. Piroliz Ürün Verimleri Üzerine Parçacık Boyutunun Etkisi

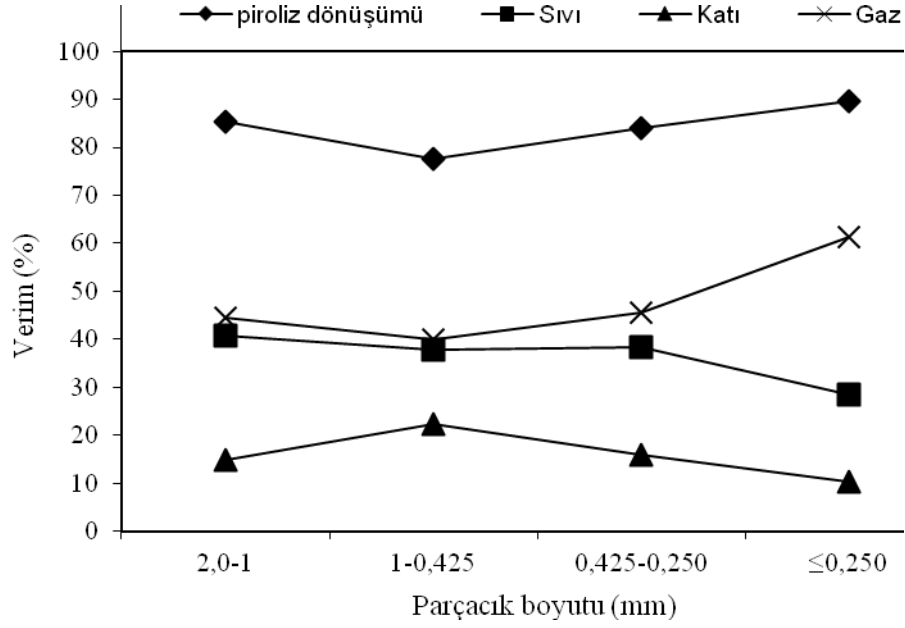
Ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisini araştırmak için, değişik piroliz sıcaklıklarında 200 cm³/dak azot gazı akış hızında $2,00 < D_p < 1,00$ mm, $1,00 < D_p < 0,425$ mm, $0,425 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,250$ mm olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda piroliz ürün verimlerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Grafikler aşağıdaki gibi verilmiştir. (Şekil 22- 25).



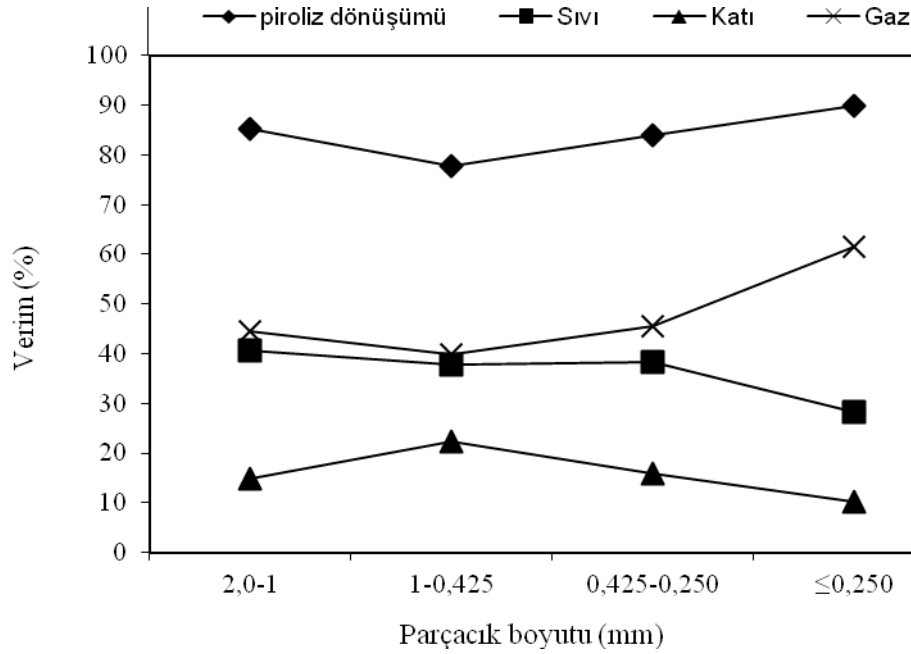
Şekil 22. 400 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 23. 500 °C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 24. 600°C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi



Şekil 25. 700°C sıcaklıkta ve 200 ml/dk azot akış hızında kestane kupulasının pirolizinde parçacık boyutunun ürün verimi üzerine etkisi

Piroliz ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisinin incelendiği bu kısımda (Şekil 22–25) dört farklı piroliz sıcaklığı için parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün verimlerindeki değişimler incelendi. Şekil 22-25 incelendiğinde 400 ve 500°C' de parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün verimlerinin fazla değişmediği gözlemlendi. 600 ve 700°C' deki grafiklere bakıldığında ise parçacık boyutu küçüldükçe sıvı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin sürekli arttığı ve katı ürün veriminin de 500°C' ye kadar arttığı sonra gittikçe azaldığı tespit edilmiştir. Hızlı piroliz uygulamalarında piroliz için kullanılan biyokütlenin parçacık boyutu eğer 2 mm' den daha düşük ise parçacık boyutunun değişmesi ürün verimini çok fazla etkilememektedir. 600 °C sıcaklıkta 200 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında $2 < D_p < 1$ mm, $1 < D_p < 0,425$ mm, $0,425 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,250$ mm parçacık boyutları için sıvı ürün verimleri sırasıyla % 40,71, % 37,87, % 38,43 ve % 28,35 olarak belirlenmiştir.

3.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Optimum koşullarda elde edilen (600 °C, 100 mL/dak, $D_p \leq 0,250$ mm parçacık boyutu) sıvı ürünlerin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

3.4.1. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Elementel Analiz Sonuçları

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün diklorometanla muamele edilip suyu uzaklaştırıldıktan sonra sıvı ürün n-pentanda bekletildi ve pentanda çözünen ve çözünmeyen kısım olarak iki ayrı fraksiyona ayrıldı. Elde edilen fraksiyonlara elementel analiz alınarak C, H, O ve N içerikleri, H/C ve O/C oranları ile üst ısıl değerleri belirlendi (Tablo 44).

Tablo 44. Piroliz sıvılarının pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının elementel analiz sonuçları

| Bileşen | n-pentanda çözünen (%) |
|----------------------|------------------------|
| Ağırlıkça (%) | 33,60 |
| Karbon | 66,40 |
| Hidrojen | 6,39 |
| Oksijen | 30,18 |
| Azot | 1,18 |
| H/C | 1,23 |
| O/C | 0,36 |
| Üst Isıl Değer(kJ/g) | 26,12 |

3.4.2. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Kolon Kromatografisi ile Fraksiyonlanması

Kestane kupulasının hızlı pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerden pentanda çözünen kısım kolon kromatografisi yöntemi hegzan fraksiyonu, toluen fraksiyonu, kloroform fraksiyonu, metanol fraksiyonu, olmak üzere dört ayrı fraksiyona ayrıldı. Elde edilen sonuçlar ağırlıkça % olarak verimiştir (Tablo 45).

Tablo 45. Pentanda çözünen ve çözünmeyen fraksiyonların ve pentanda çözünen fraksiyondan elde edilen alt fraksiyonların ağırlıkça % oranları

| Sıvı ürün | Ağırlıkça yüzde verim | | | | | |
|-----------|-----------------------|---------------------|---------------|---------------|------------------|----------------|
| | Pentanda Çözünen | Pentanda Çözünmeyen | Hegzan Fraks. | Toluen Fraks. | Kloroform Fraks. | Metanol Fraks. |
| | 33,60 | 66,40 | 35,66 | 17,93 | 31,96 | 14,43 |

3.4.3. *n*-Hegzan Alt Fraksiyonlarının Analizi

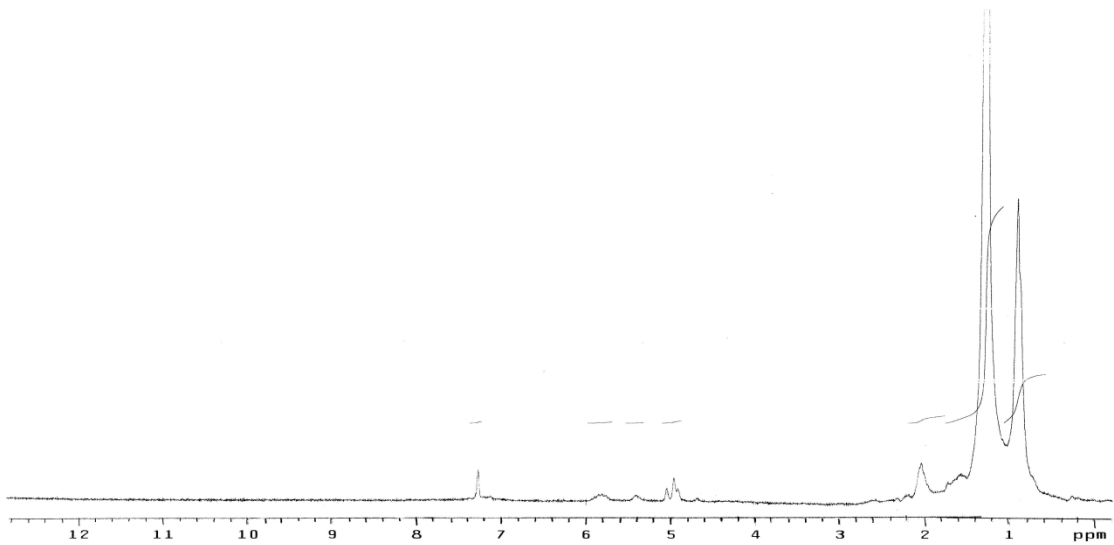
n-Hegzan alt fraksiyonun yapısını aydınlatılmak için, bu fraksiyonlara sırasıyla elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve GC teknikleri uygulandı.

Tablo 46' da piroliz deneylerinden elde edilen hegzan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

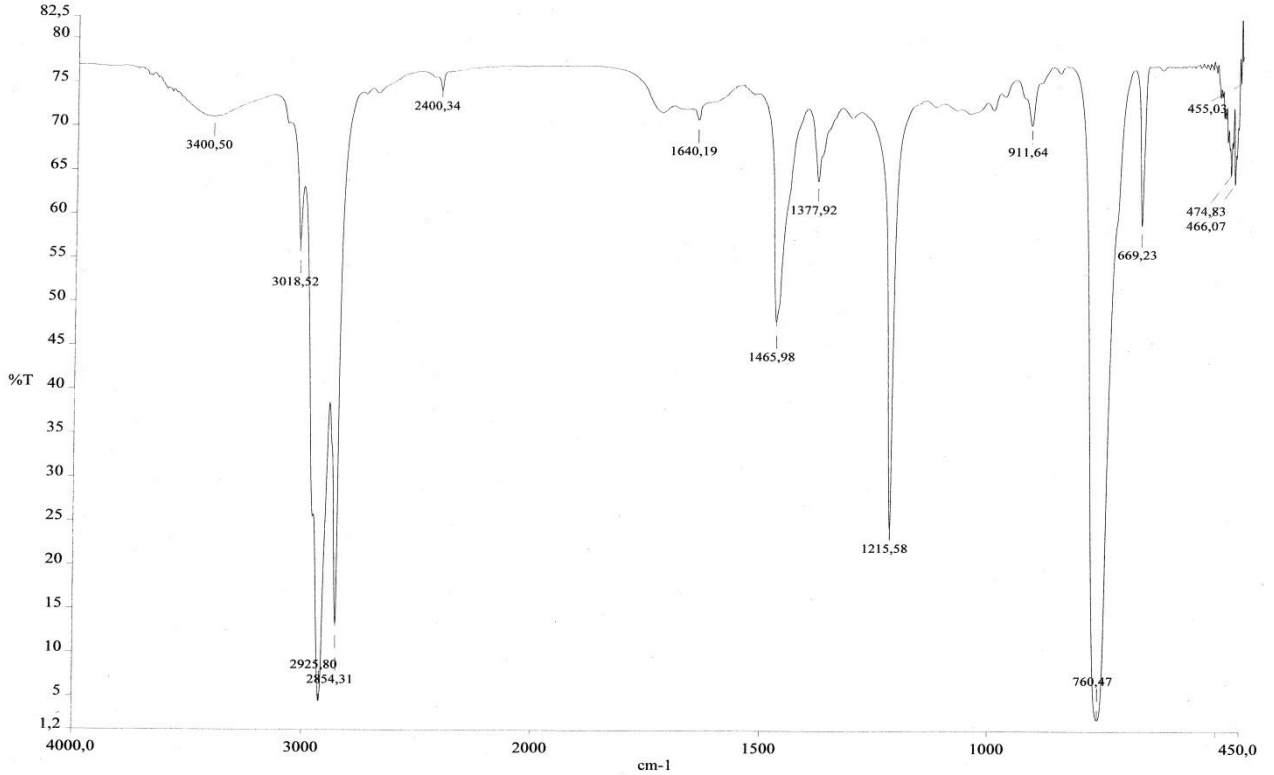
Tablo 46. Piroliz deneylerinde elde edilen hegzan alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

| Bileşen | Hegzan Alt Fraksiyonu |
|-------------------------|-----------------------|
| Karbon | 76,20 |
| Hidrojen | 10,17 |
| Oksijen | 13,63 |
| Azot | - |
| H/C Molar Oranı | 1,60 |
| O/C Molar Oranı | 0,13 |
| Üst Isıl Değeri (MJ/kg) | 37,17 |

Piroliz deneyleri sonucu elde edilen hegzan alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde bu fraksiyonun %76.20 karbon, %10.17 hidrojen ve %13.63 oksijen içerdiği belirlenmiştir. H/C molar oranı 1,60 iken, O/C oranı 0,13 ve üst ısıl değer 37,17 Mj/kg' dır.



Şekil 26. Hegzan alt fraksiyonunun ¹H-NMR spektrumu



Şekil 27. Hegzan alt fraksiyonunun IR spektrumu

Piroliz deneylerinde elde edilen hegzan alt fraksiyonların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Şekil 26) incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1,20 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise, karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 2–3 ppm arasındaki piklerin aromatik halkaya α konumunda bağlı metil, metilen ve metin gruplarının varlığını göstermekte, 5-6 ppm arasında görülen piklerin fenolik OH gruplarına ait hidrojen yada olefinik protonlar olduğu görülmektedir. 7-8 ppm civarında çıkan pikler aromatik bölgeye ait olan protonları göstermektedir.

Hegzan alt fraksiyonunun FT-IR spektrumları (Şekil 27) incelendiğinde, 2854-2925 cm^{-1} 'de çıkan pikler alifatik metil ve metilen gruplarının C-H gerilim titreşim bandı, gerilim titreşim bandına ait olduğu, 1377 ve 1465 cm^{-1} 'de çıkan piklerin alifatik metilen gruplarının C-H titreşim bantlarına ait olduğu belirlenmiştir. , 1640 cm^{-1} 'de C=C titreşim bandını, 669 ve 760 cm^{-1} 'deki pikler rocking bantlarına ait olan piklerdir.

Tablo 47. Hegzan alt fraksiyonunun GC analizi

| No | Bileşik adı | % FID | Deneysel RT |
|---------------|--------------|--------------|-------------|
| 1 | Heptadekan | 0,10 | 15,19 |
| 2 | 1-Oktadeken | 2,14 | 16,16 |
| 3 | Oktadekan | 1,87 | 16,51 |
| 4 | 1-Oktadeken | 6,04 | 17,00 |
| 5 | 1-Nonadeken | 2,85 | 17,18 |
| 6 | Nonadekan | 3,85 | 17,31 |
| 7 | 1-Eikosen | 4,77 | 17,57 |
| 8 | Henikosan | 0,48 | 19,11 |
| 9 | 1-Dokasen | 3,58 | 20,01 |
| 10 | Dokasan | 18,66 | 20,40 |
| 11 | 1-Trikosen | 4,48 | 20,86 |
| 12 | Trikosan | 4,60 | 21,00 |
| 13 | 1-Tetrakosen | 10,78 | 21,16 |
| 14 | Tetrakosan | 7,22 | 21,30 |
| 15 | Pentakosan | 1,92 | 22,47 |
| 16 | 1-Hegzakosen | 1,92 | 23,23 |
| 17 | 1-Heptakosen | 1,92 | 23,96 |
| 18 | Heptakosan | 1,60 | 24,66 |
| Toplam | | 76,86 | |

Hegzan alt fraksiyonunun GC sonuçları incelendiğinde bu fraksiyonun genellikle 17 karbonlu alkan ve alkenlerden başlayıp 27 karbonlu alkan ve alkenlere kadar uzadığı görülmektedir.

Bu fraksiyonun baskın olarak 1-oktadeken, 1-eikosen, dokasan, 1-tetrakosen ve tetrakosandan oluştuğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar bize hegzan alt fraksiyonunun genellikle alifatik hidrokarbonlardan oluştuğunu göstermiştir.

3.4.4. Toluen Alt Fraksiyonlarının Analizi

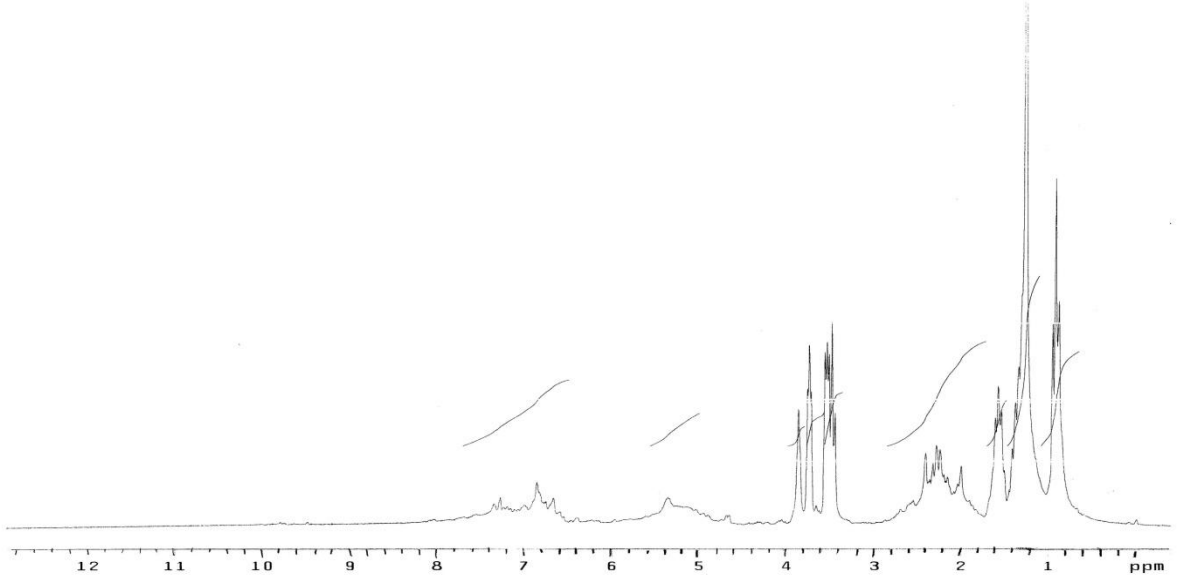
Toluen alt fraksiyonun yapısını aydınlatılabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve GC teknikleri uygulandı.

Tablo 48' de, piroliz deneylerden elde edilen toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 48. Toluen alt fraksiyonunun elementel analizi

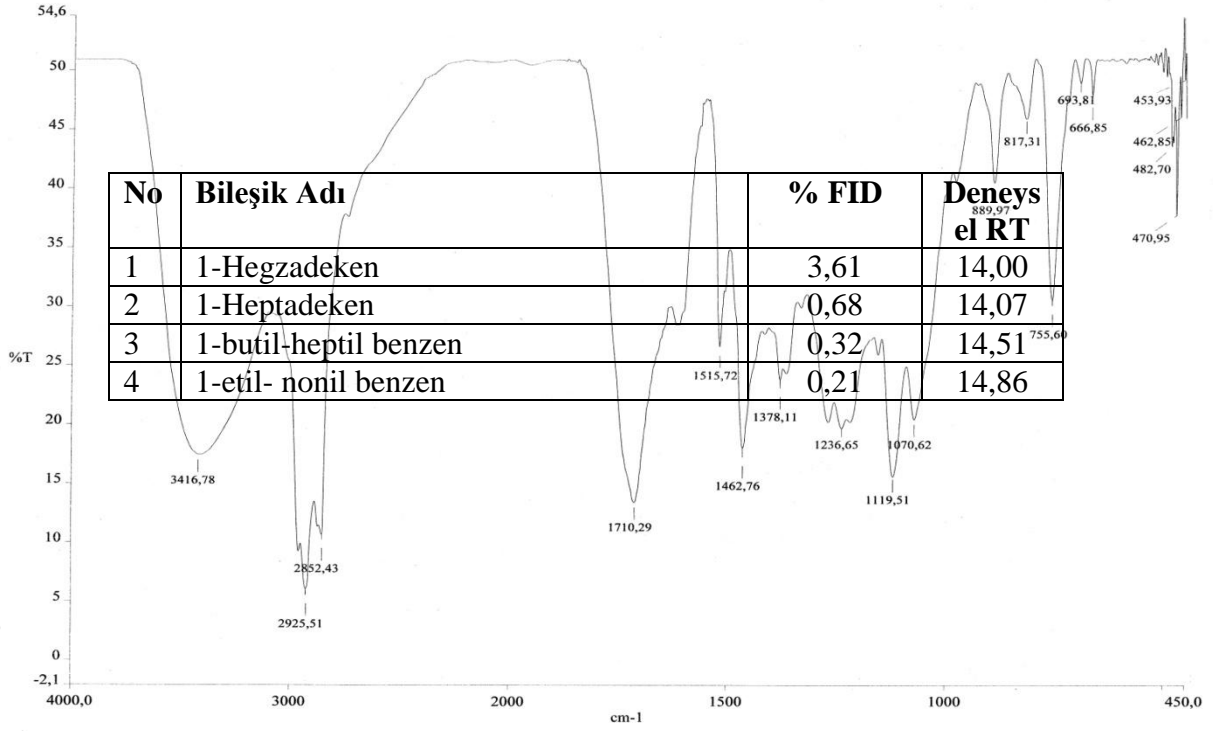
| Bileşen | Toluen Alt Fraksiyonu |
|-------------------------|-----------------------|
| Karbon | 79,21 |
| Hidrojen | 11,10 |
| Oksijen | 9,30 |
| Azot | 0,49 |
| H/C Molar Oranı | 1,68 |
| O/C Molar Oranı | 0,08 |
| Üst Isıl Değeri (MJ/kg) | 39,70 |

Piroliz deneyleri sonucu elde edilen toluen alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde bu fraksiyonun %79.21 karbon, %11.10 hidrojen, % 0,49 azot ve %9.30 oksijen içerdiği belirlenmiştir. H/C molar oranı 1,68 iken, O/C oranı 0,08 ve üst ısıl değer 39,70 MJ/kg' dır.



Şekil 28. Toluen alt fraksiyonunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Piroliz deneylerinde elde edilen toluen alt fraksiyonların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Şekil 28) incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1-2 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise, karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 2-3 ppm arasındaki piklerin aromatik halkaya α konumunda bağlı metil, metilen ve metin gruplarının varlığını göstermekte, 3-4 ppm civarındaki protonların oksijene yakın protonlarının varlığını göstermektedir. 7-8 ppm civarında çıkan pikler aromatik bölgeye ait olan protonları göstermektedir.



Şekil 29. Toluen alt fraksiyonunun IR spektrumu

Toluen alt fraksiyonunun (Şekil 29) FT-IR spektrumları incelendiğinde 3416 cm^{-1} 'de görülen piklerin merkezlenen yayvan OH gerilim titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır. 2852 ve 2925 cm^{-1} 'de görülen piklerin metil gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarına, diğer taraftan 1710 cm^{-1} 'de görülen pikin keton ve ester gruplarının içerdiği karbonil gruplarına ait olduğu, 1462 cm^{-1} 'de ise alifatik metil gruplarının asimetrik C-H bükülme titreşim bandı bulunmaktadır, 1515 cm^{-1} 'de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1236 cm^{-1} 'deki pikin eter (C-O) gerilim titreşim bandına ait olduğu anlaşılmaktadır. 1119 cm^{-1} 'de görülen pikin ise keton yada amid karbonili bükülme titreşimini göstermektedir.

Tablo 49. Toluen alt fraksiyonunun GC analizi

| | | | |
|---------------|-------------------------------|--------------|-------|
| 5 | Benzoik asit | 0,37 | 15,05 |
| 6 | 1-metil-desil benzen | 0,41 | 15,27 |
| 7 | 3-metil-14-nonakosan | 0,19 | 15,36 |
| 8 | 1-butil-oktil benzen | 0,72 | 15,58 |
| 9 | 1-propiyonil benzen | 0,24 | 15,71 |
| 10 | 2-fenil metilen | 0,28 | 15,79 |
| 11 | 1-oktodeken | 12,28 | 16,19 |
| 12 | Oktodekan | 1,75 | 16,23 |
| 13 | 1-metil undesil benzen | 1,03 | 16,35 |
| 14 | 5-fenil dodekan | 0,34 | 16,62 |
| 15 | 2-benzopiran | 0,79 | 16,92 |
| 16 | 2-hidroksi fenil metil ester | 3,60 | 17,13 |
| 17 | Hegzadekanoik asit | 1,68 | 17,49 |
| 18 | 1-dokasen | 16,09 | 18,17 |
| 19 | Oktadekanoik asit metil ester | 1,05 | 19,34 |
| 20 | Dokasan | 13,28 | 19,97 |
| 21 | Siklotetrakosan | 9,70 | 21,62 |
| 22 | Oktadesil merkaptan | 1,11 | 22,46 |
| 23 | 1,2-benzodikarboksilik asit | 1,87 | 22,84 |
| 24 | 1-Trikosen | 5,43 | 24,59 |
| Toplam | | 77,03 | |

Toluen alt fraksiyonu GC sonuçlarına göre (Tablo 49) bu fraksiyonun çok sayıda aromatik hidrokarbon ihtiva ettiği gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik hidrokarbonların bir karışımı olarak ayrıldığı görülmektedir. Bu fraksiyonda baskın olarak az sayıda alifatik hidrokarbonlar ve nispeten daha az yüzdede çok sayıda aromatik hidrokarbon mevcuttur.

3.4.5. Kloroform Alt Fraksiyonlarının Analizi

Kloroform alt fraksiyonunun yapısını aydınlatabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla elementel analiz, ¹H-NMR, FT-IR ve GC teknikleri uygulandı.

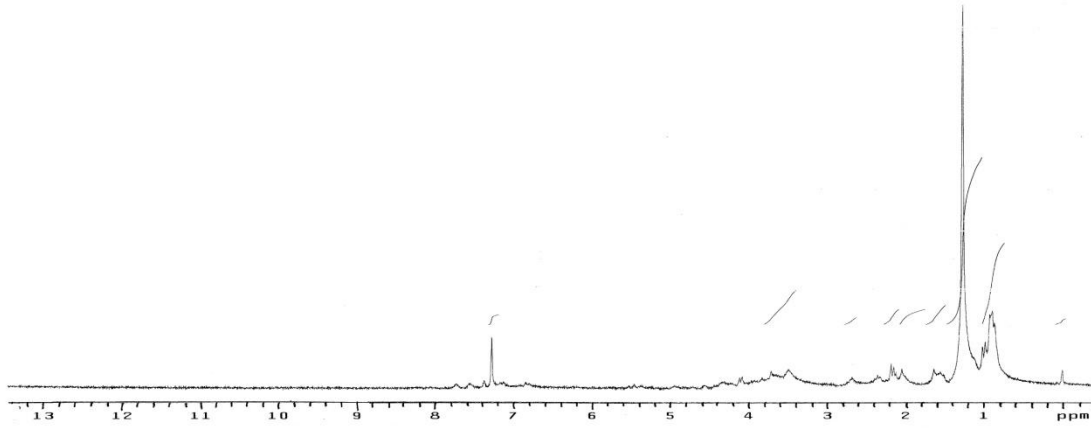
Tablo 50' de, piroliz deneylerden elde edilen kloroform alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 50. Kloroform alt fraksiyonunun elementel analizi

| Bileşen | Hegzan Alt Fraksiyonu |
|---------|-----------------------|
| Karbon | 73,03 |

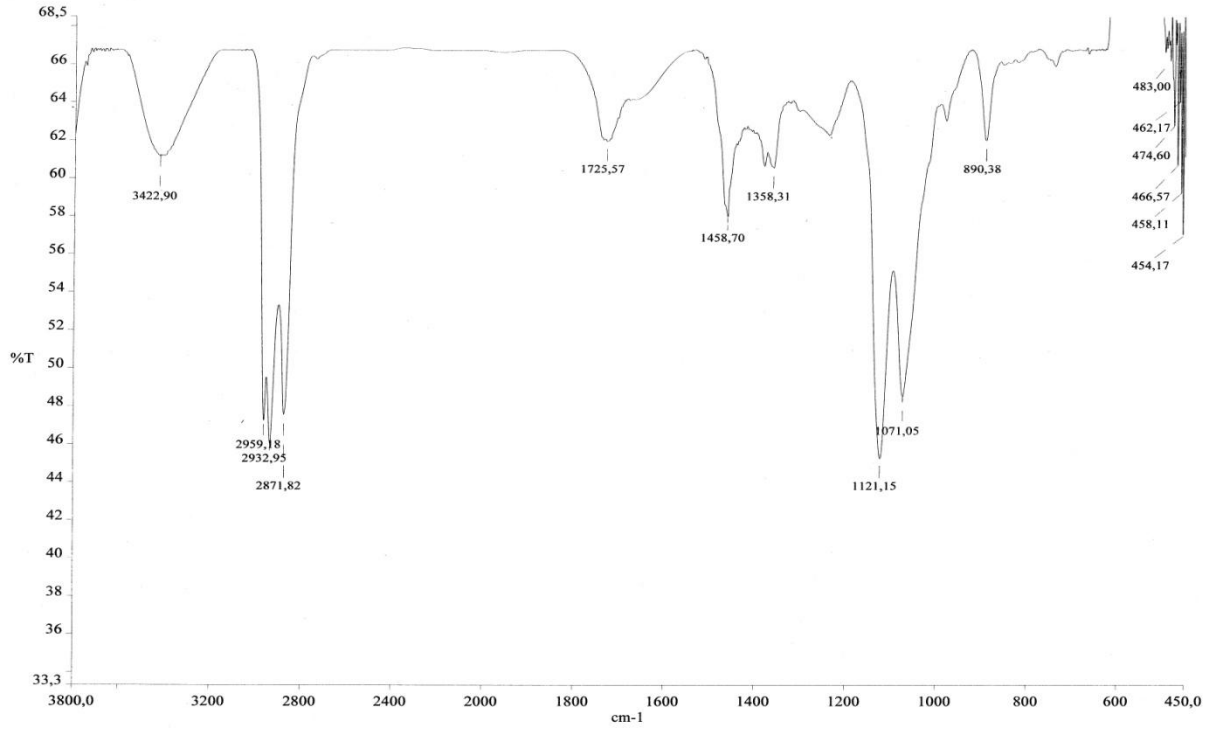
| | |
|-------------------------|-------|
| Hidrojen | 8,41 |
| Oksijen | 17,99 |
| Azot | 0,57 |
| H/C Molar Oranı | 1,38 |
| O/C Molar Oranı | 2,96 |
| Üst Isıl Değeri (MJ/kg) | 33,54 |

Piroliz deneyleri sonucu elde edilen kloroform alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde bu fraksiyonun %73,03 karbon, 8,41 hidrojen ve %17,99 oksijen içerdiği belirlenmiştir. H/C molar oranı 1,38 iken, O/C oranı 2,96 ve üst ısıl değer 33,54 Mj/kg' dır.



Şekil 30. Kloroform alt fraksiyonunun ¹H-NMR spektrumu

NMR spektrumları (Şekil 30) incelendiği zaman 0,9 ppm ve 1,2 ppm'deki pikler düz zincirli yapılarıdaki metil ve metilen gruplarına ait oldukları belirlendi. 4,2 ppm civarındaki pikin ise halka birleştiren metilenlere, 2,2 ppm civarında çıkan pikin karbonil grubuna komşu protonlara, 7-8 ppm arasındaki piklerin ise aromatik bölgedeki protonlara ait pikleri ifade ettiği düşünülmektedir.



Şekil 31. Kloroform alt fraksiyonunun IR spektrumu

FT-IR spektrumları incelendiğinde (şekil 31’de) 2932-2959 cm^{-1} ’de görülen piklerin metil gruplarının simetrik ve asimetric C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu ve 2871 cm^{-1} ’de gözlenen piklerin alifatik metilen gruplarının asimetric C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. 3422 cm^{-1} ’de görülen pik O-H gerilim titreşim bandına aittir. 1725 cm^{-1} ’de ketonun karbonil titreşim bandı, 1121 cm^{-1} ’deki pik ketonun karbonil bükülme titreşim bandına aittir. 1458 cm^{-1} ’de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantlarına aittir. 890 cm^{-1} ’deki pik rocking bantlarına ait olan piklerdir.

Tablo 51. Kloroform alt fraksiyonunun GC analizi

| No | Bileşik Adı | % FID | Deneysel RT |
|---------------|-------------------------------|--------------|-------------|
| 1 | 2,6-dimetoksi fenol | 6,44 | 11,23 |
| 2 | Dietil ftalat | 1,19 | 14,11 |
| 3 | 4-propil-1,1'-difenil benzen | 1,13 | 14,35 |
| 4 | Nonilfenol | 10,68 | 15,52 |
| 5 | 1-oktodeken | 3,64 | 15,16 |
| 6 | Karbutilat | 1,86 | 16,70 |
| 7 | Siklopenta-2 benzofuran | 7,36 | 16,91 |
| 8 | 1,2-benzen dikarboksilik asit | 7,06 | 16,99 |
| 9 | 2-hidroksi di benzoik asit | 2,75 | 17,13 |
| 10 | 1-oktakosanol | 2,31 | 19,93 |
| 11 | 9-oktadekanoik asit | 0,40 | 21,06 |
| 12 | 2-etilhegzil ftalat | 14,00 | 22,85 |
| Toplam | | 58,82 | |

Kloroform alt fraksiyonunu genellikle asidik türleri ve aromatik türleri ihtiva etmektedir. % 58,82'si analiz edilebilmiştir. Analiz sonucunda fenolleri, karboksilik ve benzoik asitleri ve azda olsa alkolleri ihtiva ettiği gözlenmiştir.

3.4.6. Metanol Alt Fraksiyonlarının Analizi

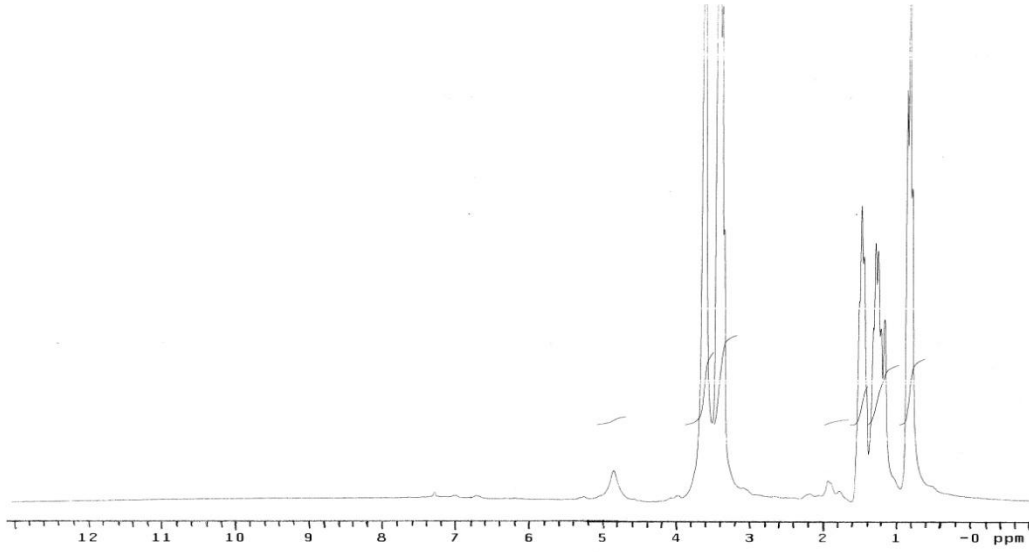
Metanol alt fraksiyonun yapısını aydınlatabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla elementel analiz, FT-IR, ¹H-NMR ve GC teknikleri uygulandı.

Tablo 52' de, piroliz deneylerinden elde edilen metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 52. Metanol alt fraksiyonunun elementel analizi

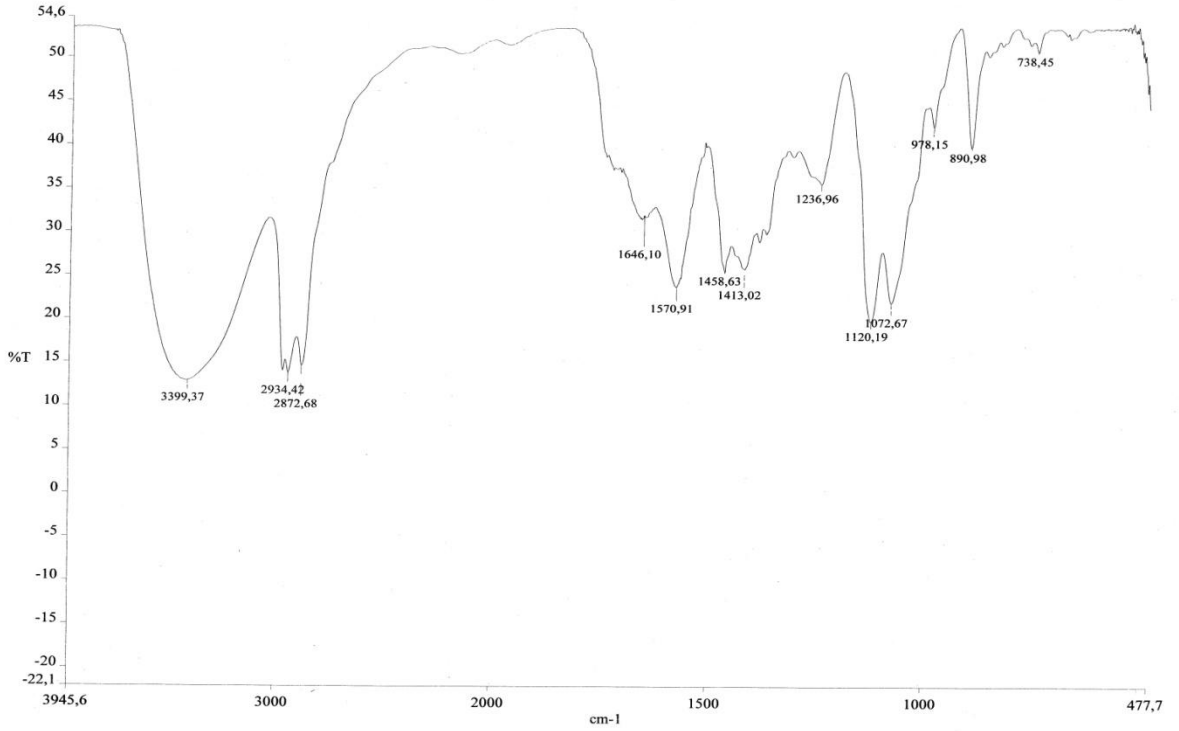
| Bileşen | Metanol Alt Fraksiyonu |
|-------------------------|------------------------|
| Karbon | 64,04 |
| Hidrojen | 7,87 |
| Oksijen | 27,27 |
| Azot | 0,32 |
| H/C Molar Oranı | 1,47 |
| O/C Molar Oranı | 0,32 |
| Üst Isıl Değeri (MJ/kg) | 28,81 |

Piroliz deneyleri sonucu elde edilen metanol alt fraksiyonunun elementel analiz sonuçları incelendiğinde bu fraksiyonun % 64,04 karbon, 7,87 hidrojen ve % 27,27 oksijen içerdiği belirlenmiştir. H/C molar oranı 1,47 iken, O/C oranı 0,32 ve üst ısıl değer 28,81 Mj/kg' dır.



Şekil 32. Metanol alt fraksiyonunun $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Spektrum (Şekil 32) incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1,20 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 3-4 ppm arasında çıkan piklerin ise alkollere ait O-H protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. 5 ppm civarında görülen pikin fenolik OH gruplarına ait hidrojen ya da olefinik protonlar olduğu görülmektedir.



Şekil 33. Metanol alt fraksiyonunun IR spektrumu

Şekil 33 incelendiği zaman 3399 cm^{-1} 'de görülen pik O-H veya N-H grupları ile ilgilidir. 2872 ve 2934 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik metil ve metilen gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. 1570 görülen pik aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1236 cm^{-1} 'de C-O gerilim titreşim bandı ve 1072 - 1120 cm^{-1} 'de görülen piklerin ise keton yada amid karbonili bükülme titreşimini göstermektedir.

Tablo 53. Metanol alt fraksiyonunun GC analizi

| No | Bileşik Adı | % FID | Deneysel RT |
|---------------|---------------------------------------|--------------|-------------|
| 1 | 1-vanilik asit | 2,95 | 12,44 |
| 2 | 2-etanon | 0,05 | 13,01 |
| 3 | 4-hidroksi-3-metil benzen asetik asit | 2,22 | 13,48 |
| 4 | 1,2-benzen dikarboksilik asit | 4,06 | 16,98 |
| 5 | 1-Nanodekanok asit | 5,46 | 17,90 |
| 6 | 1-Henikosanoik asit | 5,92 | 18,14 |
| 7 | Tetrakosanoik asit | 7,38 | 18,29 |
| 8 | 1-hegzakosanol | 7,61 | 21,86 |
| 9 | 1-triakontanol | 10,40 | 23,77 |
| Toplam | | 46,05 | |

Metanol alt fraksiyonu incelendiğinde, genellikle polar yapılı olan asitler ve alkollerden oluştuğu belirlenmiştir. Bu fraksiyonun ancak %46,05 kadarı aydınlatılabilmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kestane kupulasının kısa analizleri yapılmış ve yapılan analizler neticesinde nem % 11,07, kül % 2,47, uçucu madde % 79,85, sabit karbon 6,61 bulunmuş olup bu değerler kestane kupulasının biyokütle kaynağı olarak kullanılabilmesi için elverişlidir. Çünkü nem içeriği ve kül miktarı düşüktür. Bu da kestane kupulasının biyokütle kaynağı olarak kullanılabileceğini gösterir.

Kestane kupulasının bileşen analiz sonuçlarına bakıldığında % 37,55 selüloz, %55,69 holoselüloz, % 18,14 hemiselüloz, % 18,08 lignin ve % 12,69 organik ekstraktif içerdiği tespit edilmiştir. Selüloz ve hemiselüloz miktarının yüksek oluşu alifatik yapının daha fazla olduğunu, lignin içeriğinin düşük oluşu da aromatik içeriğin daha az olduğunu gösterir.

Kestane kupulasının elementel analiz sonuçlarına göre % 42,82' si karbon, % 5,37'si hidrojen, % 0,90' ı azot ve % 50,91' inin oksijenden oluşmaktadır. H/C oranı 1,50 olarak belirlenmiş olup bu oranın 1–2 değerleri arasında olması ilgili biyokütlenin sıvı yakıt olarak kullanılmasının uygun olacağı anlamına gelmektedir. Kestane kupulasının H/C oranı sıvı yakıt değerleri arasında olduğu için biyoyakıt olarak kullanılabilceği düşünülmektedir. H/C değerinin 1' in altında olması biyokütlenin katı yakıt olarak, 4' ün üstünde olması da gaz yakıt olarak kullanımının uygun olduğu anlamına gelmektedir.

O/C oranı 0,89 olarak bulunmuş bu değer yüksek olması biyokütlenin oksijen içeriğinin yüksek olmasından kaynaklandığı için bu durum kestane kupulasının enerji kaynağı olarak kullanılmasında az da olsa olumsuzluk içermektedir. Çünkü oksijen miktarının yüksek olması biyokütlenin enerji içeriğini düşürür. Kestane kupulasının üst ısı değeri 15,94 MJ/kg bulunmuştur. Hegzan alt fraksiyonunda elde edilen sıvı yakıtın üst ısı değerinin 39,70 civarında olduğu bu da petrol türevi yakıtlara yakın bir enerji değerine sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer kestane kupulasının yenilenebilir bir yakıt olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Elementel analiz sonuçlarından kestane kupulasının ampirik formülü $C_{59}H_{89}O_{53}N$ olarak belirlenmiştir.

Yapılan hızlı piroliz deneylerinde ilk olarak, 200 °C/dak ısıtma hızında 400, 500, 600 ve 700 °C piroliz sıcaklıklarında, $2,00 < D_p < 1,00$ mm, $1,00 < D_p < 0,425$ mm, $0,425 < D_p < 0,250$ mm ve $D_p \leq 0,250$ 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. 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 $D_p \leq 0,250$ 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 % 52,50 ile 600 °C’de ulaşıldığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümünün genellikle artış gösterdiği, bu artışa 600 °C’ye kadar sıvı ürün verimindeki artışın neden olduğu, 600 °C’den sonra ise gaz ürün verimindeki artışın neden olduğu görülmektedir. Sıcaklık 400 °C’den 700 °C’ye çıkması ile piroliz dönüşümü % 61,81’den % 89,49’a kadar yükseldiği görülmüştür. Sıcaklık artışıyla katı ürün veriminde sürekli bir düşüş olduğu gözlenmiştir. Çünkü piroliz sıcaklığının artması biyokütlenin ikincil ürünler dediğimiz sıvı ve gaz ürünlere dönüşmesini sağlamaktadır. Katı ürün veriminin en düşük olduğu sıcaklık 700 °C ve bu sıcaklıktaki katı ürün verimi % 10,25’ tir. 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 61,91 olduğu görülmüştür.

Gerçekleştirilen ikinci gurup deneylerde ise piroliz ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi araştırıldı. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanıldı. Deneylerde en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği $\leq 0,250$ mm parçacık boyutundaki kestane kupulası seçildi, ürün verimi üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi incelendi. Piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızının 400 cm³/dak olduğu durumda en yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek piroliz dönüşümüne 700 °C sıcaklıkta, 400 cm³/dak azot gazı akış hızında 89,75 ile ulaşılmıştır. Bunun nedeni ise bu sıcaklıktaki yüksek gaz verimidir. Azot gazı akış hızının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelendiğinde, 400, 500, 600 °C sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile sıvı ürün veriminin fazla değişmediği gözlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 600 °C’de 100cm³/dak azot gazı akış hızında % 52,5 ile ulaşıldığı tespit edilmiştir. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda sürükleyici gaz akış hızının artması ile katı ürün veriminin azaldığı gözlenmiştir. Sürükleyici gaz akış hızının 100’den 200 cm³/dak’ya çıkmasıyla katı ürün veriminin 400 °C’de % 40,2’den % 30,31’e, 500 °C’de % 28,86’dan % 28,92’ye düştüğü, 600 °C’de % 12,57’den % 11,2

seviyesine düştüğü gözlemlenmiştir.. Gaz ürün verimi üzerine azot akış hızının etkisinin verildiği grafik incelendiğinde, sürükleyici gaz akış hızının artması gaz ürün veriminde belirgin bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir.

Ürün verimi üzerine parçacık boyutunun etkisini araştırmak için gerçekleştirilen üçüncü gurup piroliz deneylerinde, değişik piroliz sıcaklıklarında $200 \text{ cm}^3/\text{dak}$ azot gazı akış hızında $2,00 < D_p < 1,00 \text{ mm}$, $1,00 < D_p < 0,425 \text{ mm}$, $0,425 < D_p < 0,250 \text{ mm}$ ve $D_p \leq 0,250 \text{ mm}$ olmak üzere dört farklı parçacık boyutunda piroliz ürün verimlerinin nasıl değiştiği araştırıldı. Şekil 22-25 incelendiğinde 400 ve 500°C ' de parçacık boyutunun değişmesiyle piroliz ürün verimlerinin fazla değişmediği gözlemlendi. 600 ve 700°C ' deki grafiklere bakıldığında ise parçacık boyutu küçüldükçe sıvı ürün veriminin azaldığı, gaz ürün veriminin sürekli arttığı ve katı ürün veriminin de 500°C ' ye kadar arttığı sonra gittikçe azaldığı tespit edilmiştir. Hızlı piroliz uygulamalarında piroliz için kullanılan biyokütlenin parçacık boyutu eğer 2 mm ' den daha düşük ise parçacık boyutunun değişmesi ürün verimini çok fazla etkilememektedir. 600°C sıcaklıkta 200 ml/dk sürükleyici gaz akış hızında $2 < D_p < 1 \text{ mm}$, $1 < D_p < 0,425 \text{ mm}$, $0,425 < D_p < 0,250 \text{ mm}$ ve $D_p \leq 0,250 \text{ mm}$ parçacık boyutları için sıvı ürün verimleri sırasıyla % 40,71, % 37,87, % 38,43 ve % 28,35 olarak belirlenmiştir.

Piroliz deneylerinde uygun koşullarda elde edilen (600°C , $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$, $D_p \leq 0,250 \text{ mm}$ parçacık boyutu) piroliz sıvısının yapısını aydınlatabilmek için değişik spektroskopik ve kromatografik teknikler uygulandı. Elde edilen piroliz sıvıları bir gece pentanda bekletilerek ele geçen fraksiyonlar pentanda çözünen ve çözünmeyen olarak ikiye ayrıldı. Bu fraksiyonların piroliz sıvısı içindeki ağırlıkça yüzdeleri belirlendi. Pentanda çözünen kısım ağırlıkça % 33,60 iken pentanda çözünmeyen kısım % 66,40 olarak belirlenmiştir. Pentanda çözünen kısmın artması biyokütledeki hidrokarbon içeriğini artırmakta böylece piroliz sıvısının yakıt olarak kullanılabilme olasılığı yükselmektedir.

Pentanda çözünen kısım sütun kromatografisi ile dört alt fraksiyona ayrıldı ve her fraksiyonun bileşimleri spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlendi. Bu amaçla elde edilen pentan alt fraksiyonlarının elementel analizleri alındı. Sırasıyla hegzan, toluen, kloroform ve metanol alt fraksiyonlarının karbon içerikleri % 76,20 , % 79,21 , %73,03, % 64,04 olarak belirlenmiştir. Aynı fraksiyon sırasına göre hidrojen içerikleri: % 10,17, % 11,10 , %8,41 , % 7,87 iken oksijen içerikleri % 13,63 ,% 9,30 , % 17,99 , % 27,27 olarak tespit edilmiştir. Azot içerikleri ise genelde % 1' den düşüktür.

Elde edilen hegzan alt fraksiyonlarına $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GC teknikleri kullanılarak pentan alt fraksiyonunun bileşimi belirlendi. Piroliz deneylerinde elde edilen hegzan alt fraksiyonların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1,20 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise, karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 2–3 ppm arasındaki piklerin aromatik halkaya α konumunda bağlı metil, metilen ve metin gruplarının varlığını göstermekte, 5-6 ppm arasında görülen piklerin fenolik OH gruplarına ait hidrojen yada olefinik protonlar olduğu görülmektedir. 7-8 ppm civarında çıkan pikler aromatik bölgeye ait olan protonları göstermektedir.

Hegzan alt fraksiyonunun FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2854-2925 cm^{-1} 'de çıkan pikler alifatik metil ve metilen gruplarının C-H gerilim titreşim bandı, gerilim titreşim bandına ait olduğu, 1377 ve 1465 cm^{-1} 'de çıkan piklerin alifatik metilen gruplarının C-H titreşim bantlarına ait olduğu belirlenmiştir. , 1640 cm^{-1} 'de C=C titreşim bandını, 669 ve 760 cm^{-1} 'deki pikler rocking bantlarına ait olan piklerdir.

Hegzan alt fraksiyonunun GC spektrumları incelendiği zaman bu fraksiyonun genellikle 17 karbonlu alkan ve alkenlerden başlayıp 27 karbonlu alkan ve alkenlere kadar uzadığı görülmektedir. Bu fraksiyonun baskın olarak 1-oktadeken, 1-eikosen, dokasan, 1-tetrakosen ve tetrakosandan oluştuğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar bize hegzan alt fraksiyonunun genellikle alifatik hidrokarbonlardan oluştuğunu göstermiştir.

Toluen alt fraksiyonunun yapısını aydınlatılabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GC teknikleri uygulandı. Piroliz deneylerinde elde edilen toluen alt fraksiyonların $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1-2 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise, karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 2–3 ppm arasındaki piklerin aromatik halkaya α konumunda bağlı metil, metilen ve metin gruplarının varlığını göstermekte, 3-4 ppm civarındaki protonların oksijene yakın protonlarının varlığını göstermektedir. 7-8 ppm civarında çıkan pikler aromatik bölgeye ait olan protonları göstermektedir. Toluen alt fraksiyonunun FT-IR spektrumları incelendiğinde 3416 cm^{-1} 'de görülen piklerin merkezlenen yayvan OH gerilim titreşimine ait olduğu anlaşılmaktadır. 2852 ve 2925 cm^{-1} 'de görülen piklerin metil gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarına, diğer taraftan 1710 cm^{-1} 'de görülen pikin keton ve ester gruplarının içerdiği

karbonil gruplarına ait olduğu, 1462 cm^{-1} 'de ise alifatik metil gruplarının asimetric C-H bükülme titreşim bandı bulunmaktadır, 1515 cm^{-1} 'de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1236 cm^{-1} 'deki pikin eter (C-O) gerilim titreşim bandına ait olduğu anlaşılmaktadır. 1119 cm^{-1} 'de görülen pikin ise keton yada amid karbonili bükülme titreşimini göstermektedir. Toluen alt fraksiyonunun GC spektrumları incelendiği zaman bu fraksiyonun çok sayıda aromatik hidrokarbon ihtiva ettiği gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik hidrokarbonların bir karışımı olarak ayrıldığı görülmektedir. Bu fraksiyonda baskın olarak az sayıda alifatik hidrokarbonlar ve nispeten daha az yüzdede çok sayıda aromatik hidrokarbon mevcuttur.

Kloroform alt fraksiyonun yapısını aydınlatabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GC teknikleri uygulandı. NMR spektrumları incelendiği zaman 0,9 ppm ve 1,2 ppm'deki pikler düz zincirli yapılarıdaki metil ve metilen gruplarına ait oldukları belirlendi. 4,2 ppm civarındaki pikin ise halka birleştiren metilenlere, 2,2 ppm civarında çıkan pikin karbonil grubuna komşu protonlara, 7-8 ppm arasındaki piklerin ise aromatik bölgedeki protonlara ait pikleri ifade ettiği düşünülmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde $2932\text{-}2959\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin metil gruplarının simetric ve asimetric C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu ve 2871 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik metilen gruplarının asimetric C-H gerilim titreşim bantlarına ait olduğu anlaşılmaktadır. 3422 cm^{-1} 'de görülen pik O-H gerilim titreşim bandına aittir. 1725 cm^{-1} 'de ketonun karbonil titreşim bandı, 1121 cm^{-1} 'deki pik ketonun karbonil bükülme titreşim bandına aittir. 1458 cm^{-1} 'de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantlarına aittir. 890 cm^{-1} 'deki pik rocking bantlarına ait olan piklerdir. Kloroform alt fraksiyonunun GC Spektrumları incelendiğinde genellikle asidik türleri ve aromatik türleri ihtiva etmektedir. % 58,82'si analiz edilebilmiştir. Analiz sonucunda fenoller, karboksilik ve benzoik asitleri ve azda olsa alkoller ihtiva ettiği gözlenmiştir.

Metanol alt fraksiyonun yapısını aydınlatabilmek için, bu fraksiyonlara sırasıyla $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve GC teknikleri uygulandı. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu incelendiğinde 0,90 ppm civarında çıkmış olan piklerin alifatik metil ve biraz daha aşağı alanda 1,20 ppm civarında çıkan piklerin ise metilen protonlarına ait olduğu gözlenmektedir. 2 ppm civarında çıkmış olan pikler ise karbonil gruplarına komşu protonlara aittir. 3-4 ppm arasında çıkan piklerin ise alkollere ait O-H protonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. 5 ppm civarında görülen pikin fenolik OH gruplarına ait hidrojen ya da olefinik protonlar olduğu görülmektedir. Metanol alt fraksiyonunun FT-IR spektrumu incelendiğinde 3399 cm^{-1} 'de görülen pik O-

H veya N-H grupları ile ilgilidir. 2872 ve 2934 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin alifatik metil ve metilen gruplarının asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarını göstermektedir. 1570 görülen pik aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1236 cm^{-1} 'de C-O gerilim titreşim bandı ve 1072-1120 cm^{-1} 'de görülen piklerin ise keton yada amid karbonili bükülme titreşimini göstermektedir. Metanol alt fraksiyonunun GC analizleri incelendiğinde genellikle polar yapılı olan asitler ve alkollerden oluştuğu belirlenmiştir. Bu fraksiyonun ancak %46,05 kadarı aydınlatılabilmektedir.

Piroliz sıvısının karakterizasyonu sonucu elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıvısının genellikle alkanlar ve akenler, aromatik bileşikler, fenoller, karboksilli asitler, esterler, alkoller, aldehitler ve azotlu bileşiklerden oluştuğu gözlenmiştir. Hegzan fazının hidrokarbonları daha fazla içermesinden dolayı bu fazın enerji değeri daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Bunun sonucu olarak hegzan fazının petrol türevi yakıtlara çok yakın özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu nedenle hegzan fazı direkt olarak petrol türevi yakıtların yerine kullanılabilineceği söylenebilir.

Piroliz deneylerinden elde edilen alt fraksiyonların tamamından oluşan pentanda çözünen kısmın yapılan tüm bu çalışmalar sonucunda sıvı yakıt olarak kullanılabilineceği tespit edilmiştir. Pentanda çözünmeyen kısmın jeneratörlerde, motorlarda, kazanlarda ve güç santrallerinde kullanımı zararlara neden olacağı için sıvı yakıt olarak kullanımının uygun olmadığı düşünülmektedir.

5. ÖNERİLER

Hızlı nüfus artışı ile enerji ihtiyacının giderek artması ve fosil yakıtların sınırlı olması nedeniyle alternatif enerji kaynakları gittikçe daha büyük önem kazanmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların çevreye ve canlılara verdiği zarar günden güne artmakta, bu da yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının daha fazla ve etkin kullanımının önemini artırmaktadır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada biyokütleden yenilenebilir sıvı yakıt elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için kestane kupulasına hızlı piroliz işlemi uygulanmış, çeşitli şartlarda daha verimli sıvı ürün elde etmek için farklı parametrelerle deneyler yapılmış ve elde edilen sıvı ürünün enerji içeriği laboratuvar şartlarında belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar, daha ileri düzey endüstriyel uygulamalarda kestane kupulasından sıvı yakıt eldesine önayak olabilir.

Ayrıca kestane kupulasından çeşitli kromatografik ve spektroskopik tekniklerle elde edilen verilere bakıldığında, yapısında bulunan çeşitli hidrokarbon türevlerinin kimyasal hammadde eldesi için de kullanılabilceği öngörülebilmektedir.

Sonuç olarak kestane kupulasından elde edilen sıvı yakıtın alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilceği ve bu biyokütleden çeşitli kimyasal hammaddeler elde edilebileceği düşünülmektedir.

Yapılan çalışmanın ileride daha farklı biyokütle kaynaklarıyla yapılan çalışmalara rehberlik edeceği, ayrıca daha farklı ve gelişmiş sistemlerle sıvı ürün veriminin çok daha iyi olacağı deneyler yapılabileceği anlaşılmaktadır.

Yapılan çalışmada elde edilen sıvı ürün verimini artırmak için çeşitli katalizörler kullanılabilir ya da iyileştirme teknikleri uygulanarak elde edilen sıvının verimi ve enerji içeriği yükseltilebilir.

İleriki çalışmalarda sıvı ürünlere ek olarak gaz ve katı ürünler üzerine de çalışmalar yapılarak içeriklerinin belirlenmesi ve bu alandaki kullanımlarına katkıda bulunulması düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Acaroğlu, M., 1998, Türkiye'de biyokütle enerjisinin mevcut durumu, araştırma ve geliştirme çabaları, politikaları ve alınması gereken önlemler, Özel rapor, Türkiye 1. Enerji Şurası, İstanbul, 25-35.
- Akmandor, I.S., Şekerci, E., El-Farra, M. ve Albasan, H.C., 2009. Türkiye'nin rüzgar enerjisi güç tahmini ve yerli türbin üretimi, 15. Uluslar arası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı, Mayıs, İstanbul, Bildiriler Kitabı, 120-124.
- Aksoy, A.Ş. ve Acarotlu, M., Biyomastan Enerji Eldesinde Yeni Bir Enerji Bitkisi ' Miscanthus Sinensis', Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 445-460, (1994).
- Altaş, M., Fikret, H., ve Çelebi, E., Türkiye enerji sektörünün gelişimi ve Arz Talep Projeksiyonlar! (1970-2010), Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 213, (1994).
- 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 for the production of bio-fuels and chemicals, Fuel, 85, 2202-2212.
- Ateş, F., Pütün, A. E. ve Pütün, E., 2005. Catalytic pyrolysis of perennial shrub, *Euphorbia rigida* in the water vapour atmosphere, 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.
- Barrier, J.W., ve Bulls, M.M., Feedstocks Availability of Biomass and Wastes, Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass, American Chemical Society, Washington D.C., 410-421, (1992)
- Barth, T., 1999, Similarities and differences in hydrolysis and source rocks, Organic Geochemistry, 30, 1495-1507.
- 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

- .Bilgen, S., Keles, S. ve Kaygusuz, K, 2007. The role of biomass in greenhouse gas mitigation, Energy Sources, Part A, 29, 1243-1256.
- Boyle, G., 1996. Renewable Energy; Power for a Sustainable Future, Oxford University Press, United Kingdom.
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A., 1991, A.V. Bridgwater (ed.), Pyrolysis liquids upgrading and utilization, Elsevier Applied Science, 12, 145-165.
- Bridgwater, A.V. and Cottam, L.M., 1992, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, Energy & Fuels, 6, 113-120.
- Bridgwater, A.V., 1990, Biomass pyrolysis technology, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (eds.), Elsevier Applied. Sci., London and New York, 2, 489-496.
- Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, Chemical Engineering Journal, 91, 87-102.
- 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, T., 2006. Review Biomass for Energy, Journal of the Science of Food and Agriculture, 86, 1755-1768.
- Çağlar, A. and Demirbaş, A. 2002. Hydrogen rich gas mixture from olive husk via pyrolysis. Energy Conversion and Management, 43, 109-117.
- Cambel, I., Biomass Catalysts and Liquid Fuels, Technomic Publishing Co.Inc., Pennsylvania, (1983).
- Can, M., Kırbıyık, M. ve Yamankaradeniz, R., Fosil ve Nükleer Yakıtı Bileşik Isı-Güç Sistemlerinin Enerji Ekonomisi ve Çevre Kirliliği Açısından incelenmesi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 238-234, (1994).
- Cliff, E.P., Prepared for the National Commission on Materials Policy, Timber: The Renewable Materials, 3-6, (1973).
- Colombo, V., Energy and The Future of Biomass, Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, Elsevier Science Publishers, London and New York, 21-37, (1990).
- Czernik, S. ve Bridgwater, A.V., 2004. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, Energy&Fuels, 18, 590-598.
- Demirbaş, A. 1996. Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. Energy Conversion and Management, 39, 685-690.

- Demirbaş, A. 2001. Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples. Fuel, 80, 1885-1891.
- Demirbaş, A., 2004. Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, 803-815.
- Donald, L.D., Agricultural Waste, Crop Residue, Biomass Handbook, Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 142-147, (1989).
- Duffie, J.A., ve Beckman, W.A., Solar Engineering of Thermal Processes, John Walley and Sons Inc., (1991).
- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Enerji Raporu, Ankara, 74, (1993).
- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Enerji Raporu, Ankara, (2010).
- Durak, M., Yenilenebilir enerji kaynaklarına verilen teşvikler ve hedefler, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, 29-36 (2002).
- 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., 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., Ramiro, A. and Gonzales, 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.
- Energy Information Administration resmi Web sitesi. <http://www.eia.doe.gov.tr>. Erişim tarihi: 15.11.2005.
- Fagbemi, L., Khezami, L. ve Capart, R., 2001. Pyrolysis Products from Different Biomasses, Applied Energy, 69, 293-306.
- Fay, J.A. and Golomb, D.S, 2002, Energy and Environment, Oxford University Pres, New York, 143-183.
- Flavin, C. and Lenssen, N., 1996, Enerjide arayışlar, TEMA Vakfı Yayını, 12, 174-191.
- Gani, A. ve Naruse, I., 2007. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for severel types of biomass, Renewable Energy, 32, 649-661.
- 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 Appled 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.
- 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.
- Güneş, M., Fotovoltaik Sistem Sağladığı Elektrik Enerjisi ile Çalışan Bir Uygulama Sisteminin Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 127, (1999).
- Gürleyik, E., Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü., Eskişehir, 2006.
- URL-1, <http://www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/hidrojen/giris.html>
- URL-2, <http://www.tubitak.gov.tr>
- URL-3, <http://www.tusiad.org/turkish/rapor/enerji/html/sec/10:html>
- URL-4, <http://www.cmo.org.tr/yayin/basina/iklimdegis.php?altm=ikl>
- 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.
- Kaygusuz, K., Energy and water potential of Southeastern Anatolia project (GAP), Energy Sources, 21, 913-922 (1999).
- Keleş, S., Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü ., Trabzon, 2009.
- 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
- Kırk, O., Encyclopedia of Chemical Tech., 3rd Eds., John Wiley and Sons Inc., New York, Vol.11, 336 (1980).
- Kırk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons Inc., New York, 11, 995, (1980).
- Klass, D.L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, San Diego, USA.
- Klass, D.L., Energy From Biomass and Wastes, Institute of Gas Technology, Washington, D.C., 29-38, (1978).

- 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.
- Marvin, O.B., *New Crops for Chemicals and Materials*, Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 107-114, (1989).
- McKendry, P., 2002, Energy production from biomass II: Conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies, Bioresource Technology, 83, 47-54.
- Meier, D. and Rupp, M., 1991, Direct catalytic liquefaction technology of biomass: Status and review, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176.
- Meier, D. ve Faix, O., 1999. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review, Bioresource Technology, 68, 71-77.
- Meier, D., Faix, O., " State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials-a review", Bioresource Technology, 68, 71-77, 1999.
- 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.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., 1990, Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels, Fuel, 70, 713-719.
- 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.
- 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.
- Oktit, Ş., Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Güç Sistemleri Dünü Bugünü Yarını Türkiye 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi, **II** , Ankara, 47-62, (2000).
- Onay, O. ve Kockar, O.M., 2003. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed, Renewable Energy, 28, 2417-2433.
- 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.

- Özbay, N., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yields and compositions, Int. J. Energy Res., 30, 501-510.
- Özdamar, A., 2001, Rüzgar enerjisi ve rüzgar türbinlerine genel bakış, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, İzmir, 242-254.
- Özer, Z., Bitkilerdeki Gizli Güç Biyokütle Enerjisi, Bilim ve Teknik, **342**, 56-61, (1996).
- Probstein, R.F and Hicks, R.E., 1982, Synthetic fuels, McGraw-Hill Company, New York, 490-495.
- Probstein, R.F and Hicks, R.E., 1982, Synthetic fuels, McGraw-Hill Company, New York, 490-495.
- Probstein, R.F., ve Hicks, E.R., Synthetic Fuels, Mc Graw Hill Book Company, 490, (1982).
- Pütün, A.E., Özbay, N., Önal, E.P. ve Pütün, E., 2005. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, Fuel Processing Technology, 86, 1207-1219.
- Pütün, A.E., Ozcan, A., Gercel, 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., Uzun, B.B., Apaydin, E. ve Pütün, E., 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: Pyrolysis of olive residue under different conditions, Fuel Processing 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. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, Energy Conversion and Management, 48, 87-92.
- Sampath, S.S., Babu, B.V., " Energy and useful products from waste using pyrolysis: A state of the art review", Proceedings of International Symposium & 58th Annual Session of IChE in association with international Partners (CHEMCON-2005) New Delhi, 2005.
- Semadeni, M., 2003, Energy storage as an essential part of sustainable energy systems: A review on applied energy storage Technologies, CPE Working Paper, No:24, Zurich, Swiss, 40-46.

- 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.
- 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.
- Sharma, R.K., ve Bakshi, N.N., Catalytic Upgrading of Biomass-Derived Oils to Transportation Fuels and Chemicals, The Canadian Journal of Chemical Engineering, **69**, 1071-1081, (1991).
- Shuangning, X., Weining, 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 Sakellariopoulos, G., 2006. Pyrolysis and combustion characteristics of biomass and waste-derived feedstock, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 3791-3799.
- Sofer, S.S., ve Zaborsky, O.R., Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels, Plenum Press, Newyork and London, 411, (1981).
- Stouth, B.A., Biomass Energy Profiles, FAO Agricultural Services, Bulletin 54, (1983).
- Strehler, A. ve Stützele, W., Biomass Residues, Biomass-Regenable Energy, D.O., Hall and R.P., Overend (Eds.), John Wiley Sons, (1987).
- 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.
- Tiftik, B.E., Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü., Ankara, 2006.
- 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.
- Tuncel, G. ve Eskibalci, M.F., Türkiye'nin enerji hammaddeleri potansiyelinin değerlendirilebilirliği, İstanbul Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Yerbilimleri Dergisi, **16**, 81-92 (2003).

- Türe, S., 2001, Biyokütle enerjisi, Temiz Enerji Vakfı, Ankara, 28-30.
- Ültanır, M.Ö., 1997, Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi, Türkiye VII. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları (3), Ankara, 193-211.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E. ve Pütün, E., 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions, Bioresource Technology, 97, 569-576.
- Veringa, H.J., 2005, Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, ECN Biomass, 1-7.
- Veziroğlu, T.N. 2000. “Enerji, Eğitim ve Türkiye’nin Ekonomik Kalkınması”, Konferans Raporu, Ankara.
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M., Gallo, M.G., 2001, Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: Behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles, Fuel, 80, 17-26.
- Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G. ve Politi, L., 1999. Catalytic upgrading of Pyrolytic oils to fuel over different zeolites, Fuel, 78, 1147- 1159.
- Wereko-Brobby, C.Y. and Hagan, E.B., 1996, Biomass Conversion and Technology, John Wiley and Sons, Sussex, 203
- Williams, P. and Nugranad, N., 2000, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husk, Energy, 25, 493-513.
- Williams, P.T. ve Nugranad, N., 2000. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic of rice husks, Energy, 25, 493-513.
- Yamaguchi, Y., Fushimi, C., Tasaka, K., Furusawa, T. ve Tusutsumi, A., 2006. Kinetik study on the pyrolysis of cellulose using the novel continuous cross-flow moving bed type differential 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. Influence of mineral matter 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 Processing 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. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biomass&Bioenergy, 23, 357-366.
- Zerbe, J., Forest Residuals, The Universal Energy Source, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA, (1988).
- 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,
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul' da doğdu, ilköğrenimini Rize İstiklal İlkokulu, orta öğrenimini Rize Mehmet Akif Ersoy Ortaokulu ve lise öğrenimini Rize Anadolu Lisesi' nde tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilimdalı' nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne bağlı Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak görev yapmakta ve iyi derecede İngilizce bilmektedir