İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOKÜTLE BİLEŞENLERİNİN BİYOKÜTLENİN TERMAL DAVRANIMINA ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Hümeyra ORAK YETER

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2005

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOKÜTLE BİLEŞENLERİNİN BİYOKÜTLENİN TERMAL DAVRANIMINA ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Hümeyra ORAK YETER
506021001

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Haziran 2005

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Serdar YAMAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Sibel ÖZDOĞAN (M.Ü.)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Bu çalışmada biyokütle bileşenlerinin biyokütlenin termal davranımına etkileri incelenmiştir. Böyle bir çalışmanın şekillenip ortaya çıkmasına kadar tüm aşamalarda desteğini, ilgisini ve özellikle zamanını esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Serdar Yaman'a, tezimin deneysel kısımlarını oluşturmamda zamanını ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Hanzade AÇMA'ya ve emeği geçen bütün hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen canım annem Hayriye ORAK'a, sevgili babam Doç. Dr. Hacı ORAK'a, kardeşlerim Hacer ve Hakan'a daima şükran ve minnet borçluyum.

En zor anlarımda yanımda olan ve desteğini eksik etmeyen sevgili eşim Barış YETER'e de sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2005 Hümeyra ORAK YETER

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **v**
ŞEKİL LİSTESİ **vi**
ÖZET **xi**
SUMMARY **xiii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı **1**

2. TANIMLAR **3**

2.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi **3**

2.2. Biyokütlenin Fotosentezi **4**

2.3. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri **9**

2.3.1. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri 10
2.3.1.1. Biyogaz üretimi 10
2.3.1.2. Etanol üretimi 14
2.3.1.3. Hidrojen eldesi 17
2.3.2. Termokimyasal dönüşüm süreçleri 18
2.3.2.1. Yanma 19
2.3.2.2. Piroliz 22
2.3.2.3. Sıvılaştırma 28
2.3.2.4. Gazlaştırma 36

2.4. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Önemli Organik Bileşenleri **46**

2.4.1. Selüloz 48
2.4.2. Hemiselüloz 49
2.4.3. Lignin 51
2.4.4. Ekstraktif maddeler 53

2.5. Türkiye'de Biyokütle Enerjisi **55**

2.5.1. Türkiye'nin Enerji İhtiyacı 55
2.5.2. Türkiye'nin Enerji Üretiminde Biyokütle Kaynaklarından Yararlanma Olanakları 56

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **61**

3.1. Kullanılan Biyokütle Numunelerinin Tanıtılması **61**

3.2. Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler **61**

3.3. Kullanılan Termogravimetrik Analiz Sisteminin Tanıtılması **63**

3.4. TG Deneylerinin Çalışma Koşulları **64**

4. SONUÇLAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ **65**

4.1. Biyokütle Numunelerini Tanıtıcı Analizlerin Sonuçları **65**

4.2. Biyokütle Numunelerinin Pirolizi **69**

4.3. Biyokütle Bileşenleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler **75**

4.3.1. Azot Atmosferinde Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları 75
4.3.1.1. Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelere Ait Deney Sonuçları 75
4.3.1.2. Biyokütle Numunelerinin Holoselüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları 79
4.3.1.3. Biyokütle Numunelerinin Lignin İçeriklerine Ait Deney Sonuçları 79
4.2.1.4. Biyokütle Numunelerinin α-Selüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları 83
4.3.2. Kuru Hava Atmosferinde Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları 84
4.3.2.1.Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelere Ait Deney Sonuçları 85
4.3.2.2. Biyokütle Numunelerinin Holoselüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları 88
4.3.2.3. Biyokütle Numunelerinin Lignin İçeriklerine Ait Deney Sonuçları 89
4.3.2.4. Biyokütle Numunelerinin α-Selüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları 92

4.4. Genel Sonuçlar **92**

KAYNAKLAR **97**

EKLER **101**

ÖZGEÇMİŞ **129**

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Etanol, benzin ve dizel yağının fiziksel özellikleri ……..…….15
Tablo 2.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması ……..18
Tablo 2.3. Piroliz teknolojileri özellikleri ……...25
Tablo 2.4. Selülozun pirolizindeki ekzotermik reaksiyonlar …..……26
Tablo 2.5. Düşük ısıtma hızında biyokütle pirolizinde meydana gelen olaylar …..28
Tablo 2.6. Selülozun gazlaşma reaksiyonları için stokiometri ve entalpi değişimleri …….39
Tablo 2.7. Bazı gazlaştırma proseslerinin çalıştırıldığı sıcaklık ve basınçlar ile tipik gaz ürünlerin ısıl değerleri ile bileşimlerinin karşılaştırılması …….42
Tablo 2.8. 2003 yılı genel enerji dengesi (Katı Yakıt B. Ton Petrol Eşdeğeri)…...55
Tablo 2.9. 2003 yılı genel enerji dengesi (Yakıt Bin Ton Petrol Eşdeğeri)…….56
Tablo 2.10. Kullanılan biyokütlelerin üretim ve ekili alan miktarı.....57
Tablo 2.11. Türkiye'de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kullanılan kojenerasyon tesisleri.....60
Tablo 3.1. Biyokütle numunelerinin yetiştiğiyöreler ve kodları.....61
Tablo 4.1. Biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları (%, Orijinal Temelde).....65
Tablo 4.2. Biyokütle numunelerinin ısıl değerleri [MJ/kg].....66
Tablo 4.3. Biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları (%, Kuru Temelde).....66
Tablo 4.4. Biyokütle numunelerinin kuru temelde yapısal analiz sonuçları (%, Kuru Temelde) 67
Tablo 4.5. Orijinal biyokütle numunelerinin pirolizine ait bazı sonuçlar 70
Tablo 4.6. Ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerinin pirolizine ait bazı Sonuçlar ……..…….…..76
Tablo 4.7. Holoselüloz numunelerinin pirolizine ait bazı sonuçlar ….....……...79
Tablo 4.8. Lignin numunelerinin pirolizine ait bazı sonuçlar ..……...……80
Tablo 4.9. α-Selüloz numunelerinin pirolizine ait bazı sonuçlar ……...…….83
Tablo 4.10. α-Selüloz numunelerinin yanmasına ait bazı sonuçlar …...……...……85
Tablo 4.11. Holoselüloz numunelerinin yanmasına ait bazı sonuçlar ..……88
Tablo 4.12. Lignin numunelerinin yanmasına ait bazı sonuçlar …...……..…….90
Tablo 4.13. α-Selüloz numunelerinin yanmasına ait bazı sonuçlar ...…...……92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. **:**Petrolün varil başına günlük fiyatları ($)……1
Şekil 1.2. **:**Petrolün varil başına yıllık fiyatları($) ……...2
Şekil 2.1. **:**Hücrede meydana gelen fotosentez reaksiyonları 7
Şekil 2.2. **:**Piroliz teknolojilerinin sınıflandırılması 24
Şekil 2.3. **:**Genelleştirilmiş sıvılaştırma prosesi 30
Şekil 2.4. **:**Mikro elyafların yapısı 47
Şekil 2.5. **:**Selülozun yapısı 49
Şekil 2.6. **:**Hemiselülozu oluşturan birimler 50
Şekil 2.7. **:**Hemiselülozun genel yapısı 51
Şekil 2.8. **:**Ligninin üç ana bileşeni 52
Şekil 2.9. **:**Ligninin genel yapısı 52
Şekil 3.1. **:**TG ünitesinin ana kesiti 63
Şekil 4.1. **:**Biyokütle numunelerinin lignin içeriklerinin karbon içeriklerine bağlı olarak değişimi 67
Şekil 4.2. **:**Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içeriklerinin küle bağlı olarak değişimi 68
Şekil 4.3. **:**Biyokütle numunelerinin holoselüloz içeriklerinin uçucu madde içeriklerine bağlı olarak değişimi 69
Şekil 4.4. **:**Biyokütle numunelerinin sabit karbon içerikleri ile en yüksek kütle kayıp hızları arasındaki ilişki 72
Şekil 4.5. **:**Biyokütle numunelerinin kül oranları ile en yüksek kütle kayıp hızı sıcaklıkları arasındaki ilişki ……73
Şekil 4.6. **:**Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ile en yüksek kütle kayip hizi sicakliklari arasindaki ilişki ……73
Şekil 4.7. **:**Biyokütle numunelerinin holoselüloz içerikleri ile nihai dönüşüm oranları arasındaki ilişki ……74
Şekil 4.8. **:**Biyokütle numunelerinin α-selüloz içerikleri ile en yüksek kütle kayıp hızları arasındaki ilişki ……75
Şekil 4.9. **:**Biyokütle numunelerinin sabit karbon içeriklerinin ekstraktif madde içerikleri giderilmiş numunelerin en yüksek kütle kayıp hızlarına etkisi……...77
Şekil 4.10. **:**Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ile ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerin en yüksek. kütle kayıp hızları arasındaki ilişki ……78

Şekil 4.11. **:**Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ile ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerin en yüksek kütle kayıp hızlarının meydana geldiği sıcaklıklar arasındaki ilişki ……...78
Şekil 4.12. **:**Biyokütle numunelerinin lignin içerikleri ile lignin numunelerinin en yüksek kütle kayıp hızlarının sıcaklıkları arasındaki ilişki ……..80
Şekil 4.13. **:**Biyokütle numunelerinin karbon içerikleri ile lignin numunelerinin en yüksek kütle kayıp hızlarının sıcaklıkları arasındaki ilişki ……..81
Şekil 4.14. **:**Biyokütle numunelerinin karbon içerikleri ile lignin numunelerinin nihai dönüşüm oranları arasındaki ilişki ……....82
Şekil 4.15. **:**Lignin numunelerinin nihai dönüşüm oranları ile en yüksek kütle kayıp hızlarının sıcaklıkları arasındaki ilişki ……....82
Şekil 4.16. **:**Biyokütle numunelerinin kuru temelde uçucu madde içerikleri ile α-selüloz numunelerinin nihai dönüşüm oranları arasındaki ilişki …....84
Şekil 4.17. **:**Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ile ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerin yanma hızları arasındaki ilişki ……..85
Şekil 4.18. **:**Biyokütlelerin kül oranları ile ekstraktif madde içeriği giderilmiş numunelerin en yüksek yanma hızları arasındaki ilişki 86
Şekil 4.19. **:**Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ile ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerin en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklıklar arasındaki ilişki 87
Şekil 4.20. **:**Biyokütlelerin α-selüloz içerikleri ile ekstraktif madde içeriği giderilmiş numunelerin en yüksek yanma hızları arasındaki ilişki 87
Şekil 4.21. **:**Biyokütle numunelerinin oksijen içerikleri ile holoselüloz numunelerinin en yüksek yanma hızları arasındaki ilişki 89
Şekil 4.22. **:**Biyokütle numunelerinin lignin içerikleri ile lignin numunelerinin en yüksek kütle kayıp hızlarının sıcaklıkları arasındaki ilişki 91
Şekil 4.23. **:**Biyokütle numunelerinin lignin içerikleri ile lignin numunelerinin yanma prosesindeki nihai dönüşümleri arasındaki ilişki 91
Şekil A.1. **:**Orijinal badem kabuğu numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 101
Şekil A.2. **:**Orijinal ceviz kabuğu numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 102
Şekil A.3. **:**Orijinal fındık kabuğu numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 102
Şekil A.4. Orijinal kolza numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 103
Şekil A.5. **:**Orijinal pirina numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 103
Şekil A.6. **:**Orijinal tütün numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi ….....104
Şekil B.1. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş badem kabuğu numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 105

Şekil B.2. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş ceviz kabuğu numunesinin N_2atmosferindeki DTG eğrisi 105
Şekil B.3. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş fındık kabuğu numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 106
Şekil B.4. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş kolza numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 106
Şekil B.5. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş pirina numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 107
Şekil B.6. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş tütün numunesinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 107
Şekil C.1. **:**Badem kabuğu numunesinin holoselüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 108
Şekil C.2. **:**Ceviz kabuğu numunesinin holoselüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi…….....108
Şekil C.3. **:**Fındık kabuğu numunesinin holoselüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 109
Şekil C.4. **:**Kolza numunesinin holoselüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 109
Şekil C.5. **:**Prina numunesinin holoselüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 110
Şekil C.6. **:**Tütün numunesinin holoselüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 110
Şekil D.1. **:**Badem kabuğu numunesinin lignin içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 111
Şekil D.2. **:**Ceviz kabuğu numunesinin lignin içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 111
Şekil D.3. **:**Fındık kabuğu numunesinin lignin içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 112
Şekil D.4. **:**Kolza numunesinin lignin içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 112
Şekil D.5. **:**Prina numunesinin lignin içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 113
Şekil D.6. **:**Tütün numunesinin lignin içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 113
Şekil E.1. **:**Badem kabuğu numunesinin α-selüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 114
Şekil E.2. **:**Ceviz kabuğu numunesinin α-selüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 114
Şekil E.3. **:**Fındık kabuğu numunesinin α-selüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğrisi 115
Şekil E.4. **:**Kolza numunesinin α-selüloz içeriğinin N_2 atmosferindeki DTG eğris 115
Şekil E.5. **:**Prina numunesinin α-selüloz içeriğinin N2 atmosferindeki DTG eğrisi 116

Şekil E.6. **:**Tütün numunesinin α-selüloz içeriğinin N2 atmosferindeki DTG eğrisi 116
Şekil F.1. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş badem kabuğu numunesinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 117
Şekil F.2. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş ceviz kabuğu numunesinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 117
Şekil F.3. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş fındık kabuğu numunesinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 118
Şekil F.4. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş kolza numunesinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 118
Şekil F.5. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş prina numunesinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 119
Şekil F.6. **:**Ekstraktif maddesi giderilmiş tütün numunesinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 119
Şekil G.1. **:**Badem kabuğu numunesinin holoselüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 120
Şekil G.2. **:**Ceviz kabuğu numunesinin holoselüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 120
Şekil G.3. **:**Fındık kabuğu numunesinin holoselüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 121
Şekil G.4. **:**Kolza numunesinin holoselüloz içeriğinin Kuru hava atmosferindeki DTG eğrisi 121
Şekil G.5. **:**Pirina numunesinin holoselüloz içeriğinin Kuru hava atmosferindeki DTG eğrisi 122
Şekil G.6. **:**Tütün numunesinin holoselüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 122
Şekil H.1. **:**Badem kabuğu numunesinin lignin içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 123
Şekil H.2. **:**Ceviz kabuğu numunesinin lignin içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 123
Şekil H.3. **:**Fındık kabuğu numunesinin lignin içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 124
Şekil H.4. **:**Kolza numunesinin lignin içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 124
Şekil H.5. **:**Pirina numunesinin lignin içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 125
Şekil H.6. **:**Tütün numunesinin lignin içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG Eğrisi 125
Şekil I.1. **:**Badem kabuğu numunesinin α-selüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 126
Şekil I.2. **:**Ceviz kabuğu numunesinin α-selüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 126
Şekil I.3. **:**Fındık kabuğu numunesinin α-selüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 127
Şekil I.4. **:**Kolza numunesinin α-selüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 127

Şekil I.5. **:**Pirina numunesinin α-selüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 128
Şekil I.6. **:**Tütün numunesinin α-selüloz içeriğinin Kuru Hava atmosferindeki DTG eğrisi 128

BİYOKÜTLE BİLEŞENLERİNİN BİYOKÜTLENİN TERMAL DAVRANIMINA ETKİLERİ

ÖZET

Dünyada artan nüfus ve gelişmekte olan teknolojiye paralel olarak, enerji gereksinimi sürekli olarak artmaktadır. Günümüzde kullanılan enerjinin büyük bir kısmı; petrol, doğal gaz ve kömür gibi yenilenemeyen birincil fosil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır.

Fosil enerji kaynakları sınırlı rezervlere sahiptir ve yakın bir gelecekte tükenecektir. Ayrıca, fosil enerji kaynaklarının büyük miktarlarda tüketilmesi, atmosferdeki karbon dioksit emisyonlarının yüksek konsantrasyonlara ulaşmasına yol açmakta, bu da başta sera etkisi ve global ısınma gibi önemli çevresel ve iklimsel sorunlara yol açmaktadır.

Başta petrol ve doğal gaz olmak üzere, önemli fosil enerji kaynakları belirli coğrafyalarda zengin rezervlere sahiptir. Fakat, Dünya genelinde bu enerji kaynaklarını ithal ederek enerji ihtiyacını karşılayan ülkelerin sayısı, enerji ihraç eden ülkelere kıyasla çok fazladır. Enerjide dışa bağımlılık, gerek sanayileşmiş gerek ise sanayileşmekte olan ülkeleri ekonomik ve siyasi açıdan olumsuz yönde etkilemektedir.

Fosil enerji kaynaklarının yakıt olarak değil, çeşitli kimyasal maddelerin elde edildiği bir hammadde olarak değerlendirilmesinin daha mantıklı olacağı görülmektedir.

Bu nedenlerden dolayı; temiz, kolay bulunabilir ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının kullanımı önemini giderek artırmaktadır. Atmosferdeki net karbon dioksit emisyonlarının artmasına katkısı olmayan, hemen her iklim ve coğrafyada bol miktarda bulunabilen, yenilenebilir bir enerji kaynağı biyokütledir. Karbon, hidrojen, azot gibi yanabilir bileşenlere sahip, bitkisel, hayvansal ve endüstriyel ürünler, yan ürünleri ile atıkları, kentsel katı atıklar ve biyokatılar başlıca biyokütle kaynakları olarak kabul edilmektedir. Biyokütle enerjisi yeterince değerlendirilebildiği takdirde, dünyadaki enerji gereksiniminin tamamına yakınını temin edebilecek bir potansiyele sahiptir.

Biyokütle doğrudan yakılarak enerji elde edilebilmektedir. Fakat, biyokütle kaynaklarının genel olarak yüksek oranda nem içermeleri ve yoğunluklarının düşük olmalarından ötürü; taşınmaları, depolanmaları ve konvansiyonel yakma sistemlerinde yakılmaları sırasında bazı sorunlar ile karşılaşılabilmektedir. Bu sorunların aşılabilmesi amacıyla, biyokütle kaynaklarının piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve karbonizasyon gibi termal dönüşüm süreçleri ile katı, sıvı ve gaz yakıtlar ile kimyasal ürünlere dönüştürülmesi ya da mikrobiyolojik faaliyetler yoluyla sıvı yakıtlara ve oksijen içeren sıvı ürünler ile alkole dönüştürülmesi konusunda yoğun çalışmalar yürütülmektedir.

Biyokütle kaynakları, genellikle bir çok bileşenin biraraya gelmesi sonucunda oluşmuş kompleks ve heterojen bir yapıya sahiptir. Hemiselüloz, selüloz, ekstraktif

madde, lignin gibi majör bileşenlerin dışında, pek çok organik ve inorganik bileşen biyokütle kaynaklarında farklı oranlarda bulunmaktadır. Bu bileşenlerin fiziksel ve kimyasal yapılarının farklılığı, biyokütlenin ikincil yakıtlar ile kimyasallara dönüştürüldüğü dönüşüm proseslerinde, bu bileşenlerin farklı şekillerde davranmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, biyokütle bileşenlerinin başta yakma ve piroliz proseleri olmak üzere dönüşüm proseslerindeki etkileri önemli bir konuyu teşkil etmektedir.

Bu çalışmada; badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kolza, pirina ve tütün gibi farklı özelliklere sahip biyokütle numunelerine ait holoselüloz, ekstraktif madde, lignin ve α-selüloz'dan oluşan yapısal bileşenlerin, azot atmosferi altında gerçekleştirilen piroliz prosesinde ve kuru hava atmosferinde yakılması sırasındaki termal davranımları incelenmiştir.

EFFECTS OF BIOMASS CONSTITUENTS ON THE THERMAL BEHAVIOR OF BIOMASS

SUMMARY

The need for energy has been increasing continuously as a result of the rapid increase of the world population, and the developing technology. At present, most of the energy need is met by some non-renewable primary fossil energy resources such as petroleum, natural gas and coal.

Fossil energy resources have limited reserves and they will be depleted in near future. Moreover, consumption of these fossil energy resources in great amounts causes to the high carbon dioxide emissions in atmosphere, leading to some serious environmental and climatic problems such as greenhouse effect and global warming.

Important fossil energy reserves especially petroleum and natural gas are usually located in some definite locations. However, the number of the energy importing countries is more than that of the energy exporting countries. This foreign dependency on energy negatively affects both industrialized and industrializing countries.

It is more logical to use the fossil energy resources as chemical feedstock instead of using as fuel.

For these reasons, the usage of clean, easy to find, and renewable alternative energy resources rapidly becomes more important. Biomass is a renewable energy resource, which has no any contribution to the net carbon dioxide emissions in atmosphere, and it is always present in almost all parts of the world in a great potential. Any combustible material with carbon, hydrogen, nitrogen etc. contents is considered as biomass. Vegetable-, animal-, forestry- and industrial- products, by-products and their wastes, municipal solid wastes and biosolids are the well-known biomass species. In case the biomass energy potential is evaluated properly, it is possible to meet almost all of the energy need in the world.

Energy can be obtained from the direct combustion of biomass. On the other hand, since biomass has usually high moisture content and low density, some problems are present in transportation, storing and combustion in conventional combustors. In order to overcome these problems, conversion of biomass into solid, liquid and gas fuels and chemical products by means of some thermal conversion processes such as pyrolysis, liquefaction, gasification, and carbonization are widely applied to biomass as well as some microbiological methods to obtain liquid fuels, oxygenated products, and alcohol.

Biomass species are always composed of a number of constituents, and therefore they have heterogeneous and complex structures. Some major constituents such as hemicellulose, cellulose, extractive matter, and lignin, and some organic and inorganic minor constituents are present in different ratios in different type of biomass species. The differences in the physical and chemical structures of these

constituents also bring about some different behaviors in the conversion processes. Hence, the effects of these constituents during pyrolysis and combustion processes form an important subject.

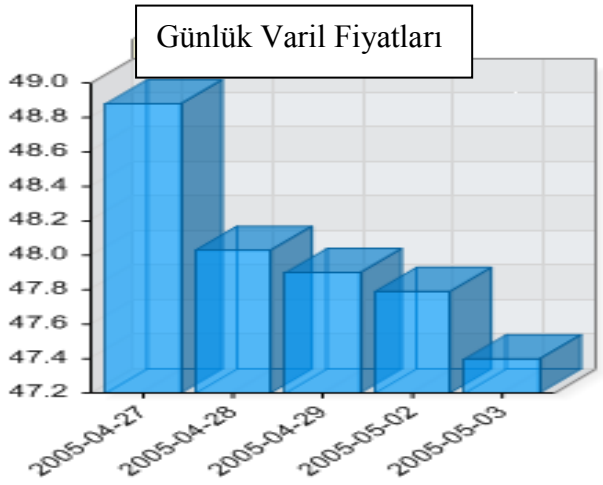
In this study, the thermal behavior of the holocellulose, extractive matter, lignin, and α-cellulose constituents of some different biomass species such as almond shell, walnut shell, hazelnut shell, rapeseed, olive refuse, and tobacco were investigated during pyrolysis and combustion processes.

1. GİRİŞ

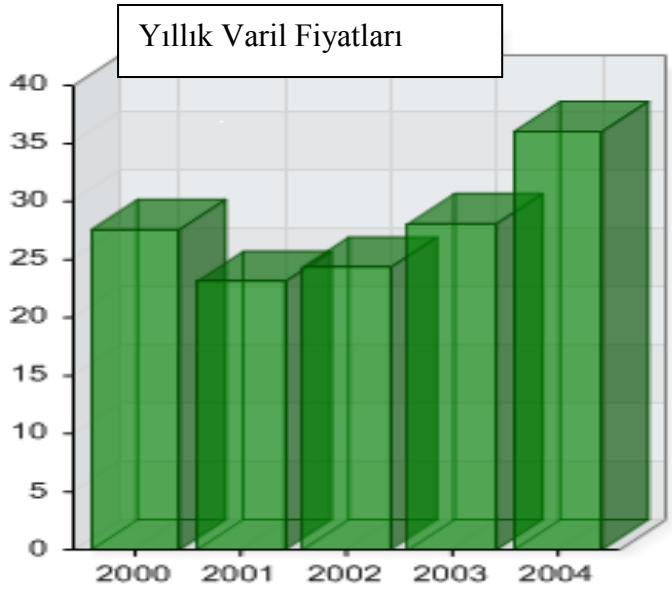
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Enerji, üzerinde yaşadığımız dünyanın vazgeçilmez unsurlarından birini oluşturmakta ve iyi bir yaşam için gerekli olan tüm gereksinimler enerji sayesinde sunulabilmektedir. Dünya'da artan nüfus ve gelişmekte olan teknolojiye bağlı olarak enerji gereksinimi sürekli artmaktadır. Günümüzde enerji hammadde kaynaklarının % 80'ini petrol, doğal gaz, kömür gibi birincil enerji kaynakları oluşturmaktadır. Bu enerji kaynaklarının rezervlerinin sınırlı ve yakın gelecekte tükenecek olması, sürdürülebilir gelişmenin sağlanmasını güçleştirmektedir. Ayrıca kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan CO_2 atmosferde sera etkisine ve küresel ısınmaya, bu da iklim değişikliği, buzulların erimesi, kıyı ovaların su altında kalması, yağış rejimlerinin değişmesi, kurak ve yarı kurak alanların oluşması, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması gibi sorunlara neden olmaktadır. Bu sorunlar fosil enerji kaynaklarının yerini alabilecek yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının önem kazanmasına yol açmıştır [1,2]

Şekil 1.1 ve şekil 1.2'de son bir kaç günün ve son beş yılın varil başına petrol fiyatları gösterilmiştir. Şekillerden, petrol fiyatlarının belirsizliği ve yüksekliğinin ülke ekonomisine verdiği zararlar açıkça görülebilir.



Şekil 1.1: Petrolün varil başına günlük fiyatları ($) [3]



Şekil1.2: Petrolün varil başına yıllık fiyatları($) [3]

Gelecekte enerji sistemleri, enerji üretiminde çevreye en az zarar verme, uzun vadede enerji açığını kapatma, ülkelerin enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtarma, etkin ve düşük maliyette olma gibi özelliklere sahip yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyacaktır.

Alternatif enerji kaynaklarından enerji üretmek için gerekli altyapının gelişmesi, araştırma-geliştirme çalışmaları ve teknolojik yatırımlarında gün geçtikçe artması sonucunda, temiz enerji kaynakları dünya genelinde ekonomik olarak kullanılabilirlilik ölçeğine girmiştir.

Fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, çevreyi daha az kirleten yenilenebilir enerji kaynakları arasında özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynaklarından birisi biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, yeryüzündeki pek çok bölgede yetiştirilebilmesi, sosyo-ekonomik gelişme sağlaması, çevrenin korunmasına katkıda bulunması ve büyük potansiyele sahip olması nedeniyle stratejik bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle, hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkeler için biyokütle enerjisi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, ülkemizde çok miktarda bulunan ve yeterince değerlendirilmeyen bir çok biyokütle türü seçilmiş, bu biyokütlleri meydana getiren önemli bileşenler birbirinden ayrılarak elde edilmiş ve her bir bileşenin termal özellikleri incelenmiştir.

2. TANIMLAR

Bu bölümde biyokütle, biyokütle enerjisi, fotosentez, biyokütle dönüşüm yöntemleri ve biyokütlenin bileşenleri anlatılmıştır.

2.1 Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Biyokütle; karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, ana bileşenleri karbonhidrat olan, yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen toprak üstü ve altında yaşayan bitkisel ve hayvansal maddeler ve tüm atık maddeler olarak tanımlanabilir. Bu kaynaklardan üretilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle düşük miktarda kükürt içerebilir. Bazı biyokütle çeşitlerinde önemli oranlarda anorganik maddeler bulunabilir. Bu anorganik maddelerden kaynaklanan külün miktarı yumuşak odunlarda % 1'den küçüktür; diğerlerinde ise % 15'e kadar değişebilmektedir [4,5].

Bitkisel biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucunda oluşur. Fotosentez, su ve karbondioksitin bir miktar enerjinin kullanımıyla oksijene ve organik maddelere dönüştürüldüğü kimyasal tepkimeyi içeren doğal bir olaydır. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmuş olacaktır. Bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez enerji kaynaklarıdır. Biyokütlenin toprak altında çok uzun süre kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, aslında yukarıda tanımlanan biyokütle ile başlangıçta aynı özellikleri taşımalarına karşılık yer altındaki sıcaklık ve basınçla değişime uğramaktadırlar. Ayrıca, milyonlarca yılda oluşan bu

birikimin kısa süre içinde yakılması atmosferdeki karbondioksit dengesinin bozulmasına yol açmış ve bunun sonucu olarak küresel ısınma başlamıştır [6].

Biyokütle enerji kaynakları klasik ve modern olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Klasik biyokütle kaynakları normal ormanlardan elde edilen yakacak odun ile bitkiler, bitki ve hayvan artıklarından oluşmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormanlarından elde edilen ürünler, enerji hammaddesi üretimi amacıyla yetiştirilen enerji bitkileri (kısa dönemli enerji ormanları), denizlerdeki algler olarak tanımlanmaktadır [2].

2.2 Biyokütlenin Fotosentezi

CO_2'nin alınmasını, su ve güneş enerjisinin bitkinin pigmentlerince absorplanmasını kapsayan fotokimyasal ve biyokimyasal dönüşümler fotosentez olarak adlandırılır ve monosakkaridlerin başlangıç organik ürünleri olduğu basit bir eşitlikle ifade edilir.

$$6CO_2 + 6\ H_2O + \text{ışık} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + O_2 \qquad (2.1)$$

Proseste CO_2 indirgenir ve su oksitlenir. CO_2 ve su gibi inorganik maddeler organik kimyasallara dönüşürken, oksijen açığa çıkar. Ortamdaki CO_2'nin fotosentez ile özümlenmesinde meydana gelen biyokimyasal reaksiyonların büyük bir grubunun başlangıç ürünleri şekerdir. Anahtar ürünlerden türeyen ikincil ürünler; polisakkaridler, lipidler, proteinler ve düşük molekül ağırlıklı basit organik kimyasallar (asitler, alkoller, aldehitler, eterler, esterler) gibi belirli bir biyokütle türünde üretilebilen veya üretilemeyen geniş bir aralıkta değişen organik bileşikleri ve kompleks alkaloidleri, nükleik asitleri, pirolleri, steroidleri, terpenleri, vaksları ve poliisoprenler gibi yüksek molekül ağırlıklı polimerleri içerirler. biyokütle yakıldığında, proses tersine döner ve fotosentezde absorplanmış olan enerji başlangıç reaktanları ile birlikte açığa çıkar [7].

Uygun bir çevreye ilaveten, fotosentezin gerçekleştiği dalga boyu aralığında (400-1100 nm) ışık absorplama özelliği gösteren uygun pigmentler, uyarılmış pigmentlerin elektron açığa çıkarttıkları bir reaksiyon merkezi ve

fotofosforilasyon ile yüksek enerjili fotofosforilasyonlama ajanı olan adenozin trifosfat (ATP) üreten bir elektron transfer zinciri, ortamdaki CO_2'nin indirgenmesi için gereklidir. Klorofil pigmenti ışığı absorplar ve bir elektronun uzaklaştırılması ile yükseltgenir. Bu elektron, ferredoksin (Fd) tarafından kabul edilerek ferrodoksin (Fd^{+2}) oluşturur ve bu yolla diğer elektron taşıyıcıları ATP ve orijinal yükseltgenmiş ferrodoksin (Fd^{+3}) üretirler. Klorofil hem bir ışık absorplayıcısı ve uyarılmış haldeki elektronların bir kaynağı olarak hem de başlangıç fotokimyasal reaksiyonunun ucu olarak davranır. Yardımcı pigmentler, ışık enerjisinin absorplanmasına ve klorofile transfer edilmesine çalışırlar [7].

Bu ışık reaksiyonlarında iki ayrı fotokimyasal sistem; fotosistem I (PS I) ve II (PS II) söz konusudur. PS II, uyarılmış pigmentin suyun fotolizinden serbest oksijenin, protonların ve elektronların açığa çıkarılmasında yer aldığı fotosentezin ışık fazında meydana gelen ilk reaksiyon serilerinden oluşmaktadır. PS I, fotosentezin ışık fazında meydana gelen ve CO_2 tarafından nihai kullanımı için indirgeyici gücün nikotinamid adenin dinükleotit fosfat'a (NADP) transferi ile sonuçlanan ikinci seri reaksiyonlardan oluşur. Işık reaksiyonları ATP'yi ve nikotinamid adenin dinükleotit fosfat'ın indirgenmiş formunu ($NADPH_2$) oluşturur ve bu her iki madde de şekeri oluşturan karanlık reaksiyonları kolaylaştırır. Hidrojen $NADPH_2$ ile transfer edilir. Düşük enerjili adenozin difosfat (ADP) ve NADP karanlık reaksiyonlar sonucunda üretilirler ve ışık reaksiyonlarında yeniden ATP'ye ve $NADPH_2$'ye dönüşürler [7].

Işık enerjisi bitki kloroplastlarındaki klorofil pigmentlerince absorplanır ve çevrimi olmayan (noncyclic) ve çevrimi olan (cyclic) fotofosforilasyon reaksiyonlarında üretilen ATP'deki yüksek enerji bağlarına transfer edilir. Çevrimi olmayan fotofosforilasyon ışık ortamında gerçekleşir; Fd katalizörü gerektirir; ATP ve oksijen açığa çıkarır. NADP daha sonra, ışık olmayan ortamda Fd^{+2} tarafından indirgenir;

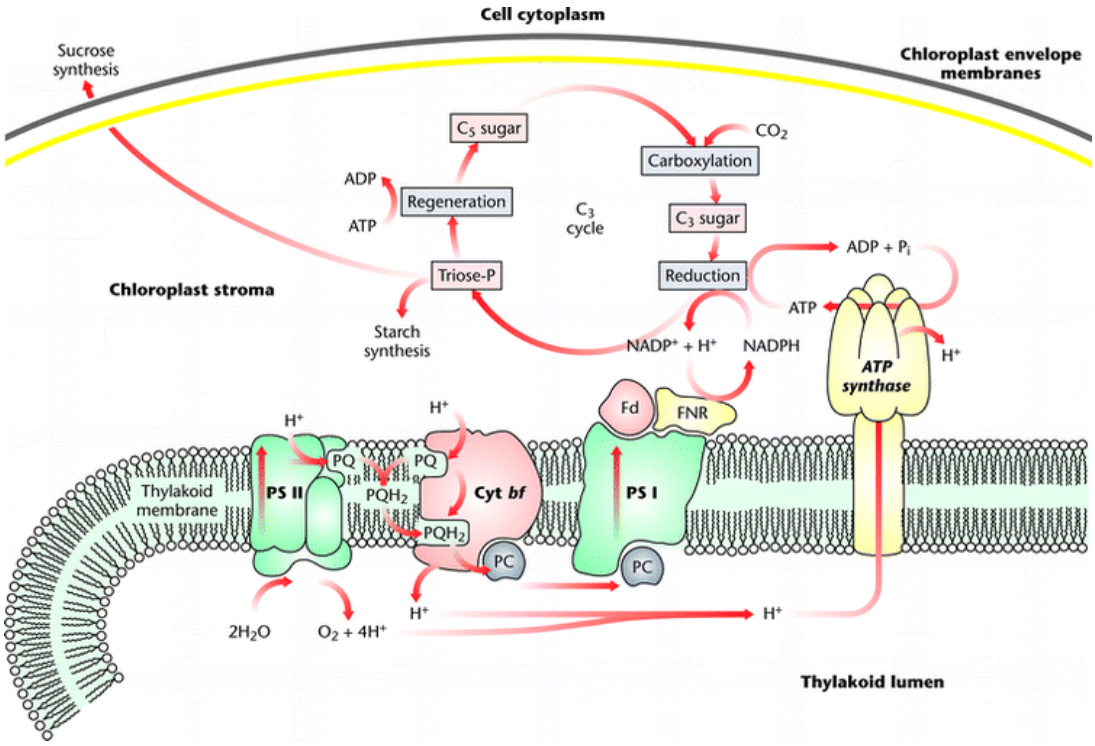
$$4Fd^{+3} + 2ADP + 2P_i + 2H_2O \rightarrow 4Fd^{+2} + 2ATP + O_2 + 4H^+ \qquad (2.2)$$

$$4Fd^{+2} + 2NADP + 4H^{+} \rightarrow 4Fd^{+3} + 2NADPH_2 \quad (2.3)$$

Açığa çıkan her bir oksijen molekülü için, ikişer mol ATP ve $NADPH_2$ oluşur. Çevrimi olan fotofosforilasyon, Fd katalizörü gerektirir ve sadece ATP'yi üretir.

Bu proses, bir CO_2 molekülünün asimilasyonu için gerekli olan ilave bir ATP molekülünü temin eder. PS I, döngüsü olan fotofosforilasyon üzerinden yürür ve ışığın dalga boyunun 700 nm'den daha uzun olması durumunda en iyi şekilde ilerler, oysa PS II, çevrimi olmayan fotofosforilasyon üzerinden yürür ve ışığın dalga boyunun 700 nm'den daha kısa olması durumunda en iyi şekilde ilerler. Buraya kadar anlatılanlar ışık reaksiyonlarıdır [7].

Fotosentezde, CO_2 genellikle biyokütlenin yapraklarına veya gövdesine, stoma adı verilen epidermdeki küçük hücreler arası açıklıklarından girer. Bu açıklıklar, hem fotosentezik gaz değişimi için hem de terlemedeki su buharı kaybı için ana yolu temin eder. CO_2'nin şekere indirgenmesi sırasında en az üç farklı biyokimyasal yol meydana gelebilmektedir. Bu yollardan biri Calvin veya Calvin-Benson çevrimi olarak adlandırılmıştır ve üç karbonlu 3-fosfogliserik asit içerir. Bazen indirgeyici pentoz fosfat çevrimi olarak da adlandırılan bu çevrim; ototropik fotokemolitotropik bakteriler, su yosunları ve yeşil bitkilertarafından kullanılır. Calvin-Benson çevrimini kullanan bitki biyokütlesi C3 bitkileri olarak adlandırılır. Bu çevrim bir çok meyvede, baklagilde, tanelerde ve sebzelerde yaygındır. C3 bitkileri ışığa doyduklarında, düşük ışık doygunluk noktalarında, oksijen derişimine hassasiyette, hızlı fotorespirasyonda ve yüksek CO_2 kompenzasyon noktalarında (yaklaşık 50 ppm) düşük fotosentez hızları gösterirler. CO_2 kompenzasyon noktası, belirli bir değerin altında olduğunda bitkinin fotosentez ile sabitlediği CO_2'den daha fazlasını tenefüs ettiği çevredeki CO_2 derişimidir. Tipik C3 biyokütle türleri alfalfa, arpa, pamuk, okaliptüs, yulaf, bezelye, patates, pirinç, soya fasülyesi, ıspanak, şeker pancarı, ayçiçeği ve buğday olarak sayılabilir [7].



Şekil 2.1: Hücrede meydana gelen fotosentez reaksiyonları [8]

İkinci yol C_4 çevrimi olarak adlandırılır. Bunun sebebi, CO_2'nin başlangıçta dört karbonlu dikarboksilik asitlere, malik veya aspartik asitlere dönüşmesidir. Fosfenolpirüvik asit bir molekül CO_2 ile tepkimeye girerek biyokütle mezofilindeki oksaloasetik asidi ve daha sonra da malik veya aspartik asitleri oluşturur. C_4 asidi bundle sheath hücrelerine transfer edilerek orada pirüvik asidi üretmek üzere dekarboksilasyona uğrar ve pirüvik asit yeni bir çevrimi başlatmak üzere mezofil hücrelerine geri döndürülür. Hücrelerde açığa çıkan CO_2, C_3 çevrimine girer. Bu nedenle C_4 çevriminde net CO_2 sabitlenmesi olmaz; CO_2'nin sabitlenmesi C_3 çevrimi ile kombinasyonundan kaynaklanır [7].

C3 ve C4 biyokütleleri arasındaki farklar şöyle sıralanabilir:

- C4 biyokütlesi C3'e göre daha yüksek verimde üretilir.
- C4 biyokütlesi daha yüksek fotosentez hızına sahiptir.
- C4 bitkisinin ışık doyma noktası yüksektir;

- C4 biyokütlesi mol olarak % 21'in altındaki atmosferik oksijen derişimlerine hassas değildir;
- C4 biyokütlelerinin solunum seviyeleri düşüktür.;
- C4 biyokütlesinin CO_2 kompenzasyon noktaları düşüktür
- C4 biyokütleleri suyu yüksek verimde kullanırlar.

Üçüncü yol CAM olarak adlandırılır. CAM, kloroplast içeren biyokütle dokusunun, fosfenolpirüvat karboksilazın karanlık reaksiyonları yoluyla serbest malik asidi sentezlemek üzere CO_2'yi tutma kapasitesini göstermektedir. Bu mekanizma, fosfenolpirüvik asitin bu enzim ile β-karboksilasyonunu ve bunu takiben oksaloasetik asitin malat dehidrojenaz ile indirgenmesini kapsamaktadır. CAM kategorisindeki biyokütle türleri tipik bir şekilde susuz ortamlara uyum gösterirler; düşük fotosentez hızlarına sahiptirler ve suyu kullanma verimleri yüksektir. Kaktüsler ve ananas bu gruba örnek olarak verilebilir [7].

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımındaki olumlu ve olumsuz yönleri aşağıdaki gibi sıralanabilir [6,9].

Olumlu Yönler:

- Hemen her yerde yetiştirilebilir.
- Üretim ve çevrim teknolojileri iyi bilinmektedir.
- Her ölçekteki enerji verimi için uygundur.
- Tutuşma sıcaklığı düşüktür; yakılması kolaydır.
- 5-35°C arasındaki geniş bir sıcaklık aralığında taze biyokütle gelişmesi meydana gelmektedir.
- Kırsal kesimin sosyo-ekonomik gelişmesinde önemlidir.
- Çöplerin uzaklaştırılması ve yok edilmesinde kullanılabilir.
- Çevre kirliliği oluşturmaz.
- Sera etkisi oluşturmaz.
- Asit yağmurlarına yol açmaz.

Olumsuz Yönler:

- Nem içeriği yüksektir.
- Düşük yoğunluğa sahiptir. Yüksek hacim nedeniyle taşıma ve depolama sorunlarına neden olur.
- Homojen bir yapıya sahip değildir.
- Enerji içerikleri oldukça düşüktür.
- Düşük çevrim verimine sahiptir.
- Tarım alanları için rekabet oluşturmaktadır.

Biyokütlenin sahip olduğu bu olumsuz özellikleri çeşitli dönüşüm yöntemleri ile gidermek mümkündür. Biyokütlenin enerji potansiyelini kullanmak için başvurulan önemli yöntemler biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm yöntemleridir. Dönüşüm yöntemleri ile, karbon ve hidrojence zengin, yüksek ısıl değerli, mevcut yakıtlara alternatif özelliklerde pek çok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Bu yöntemlerde en önemli amaç nemin uzaklaştırılmasıdır. Dönüşüm yöntemlerinin bir başka önemli amacı ise, biyokütlenin ısıl (yakıt) değerini arttırmaktır. Biyokütlenin nem ve oksijen içeriği yüksek olduğu için ısıl değeri düşüktür. Isıl değeri yükseltmek için oksijen, su formunda biyokütleden uzaklaştırılmalıdır. Bu ise bileşenlerin termal bozunması veya bazı moleküllerin oksitlenip bazılarının indirgendiği enzimatik süreçler sonucu meydana gelmektedir. Örneğin, bütün biyolojik dönüşümlerin temelini karbonun kısmen etil alkol ve metana indirgendiği, kalan karbonun da karbondioksite yükseltgendiği enzimatik süreçler oluşturur. İyi bilinen biyokimyasal yöntemler, biyokimyasal sıvılaştırma ve mikrobial gazlaştırma süreçleridir [5].

2.3 Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri başlıca biyokimyasal dönüşüm süreçleri ve termokimyasal dönüşüm süreçleri olmak üzere ikiye ayrılır.

2.3.1 Biyokimyasal dönüşüm süreçleri

Biyokimyasal dönüşüm süreçleri biyokütlenin biyolojik aktiviteyle alkole veya oksitlenmiş ürünlere dönüştürülmesine dayanır. Biyokütlenin anaerobik koşullar altında mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalanmasıyla çeşitli yakıtlar üretilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm süreçleri ile elde edilen en önemli yakıtlar, biyogaz, etanol ve hidrojendir.

Biyokütlenin anaerobik bir ortamda mikrobiyolojik olarak bozundurulması (biyometanlaştırma) ile biyogaz üretilmektedir. Biyogaz yaklaşık % 60-70 metan, % 30-40 kabondioksit ve çok düşük oranlarda hidrojen ve hidrojensülfür içerir. Biyogazın enerji içeriği 20-26 MJ/m^3 arasında değişen yanıcı gaz karışımından meydana gelir. Biyogaz bileşimi biyokütlenin özellikleri ve üretim koşullarına bağlı olarak değişir.

Anaerobik koşullarda fotosentetik olan ve olmayan bazı bakteriler yardımıyla biyokütle parçalandığında açığa çıkan ürünlerden biri de hidrojendir. Yüksek ısıl değere sahip, çevre dostu hidrojenin yakın gelecekte enerji alanında kullanımının yaygınlaşacağı, depolama ve taşımadaki sorunların çözüleceği ve özellikle taşıtlar için ideal bir yakıt olacağına inanılmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm süreci uygulamalarında, hidrojen ve metanın birlikte elde edildiği sistemler de bulunmaktadır.

Şekerli, nişastalı ve lignoselülozik biyokütle kaynaklarından anaerobik fermantasyon yöntemi ile etanol üretilmektedir. Şekerli ve nişastalı kaynaklardan etanol üretim teknolojisi çok gelişmiş olup, araştırma ve geliştirme çalışmaları, çeşitli yeni enerji bitkilerinin, orman ve tarım atık ve artıklarının lignoselülozik fermantasyonu ile yakıt alkolü üretimine yönelmiştir [4,10].

2.3.1.1 Biyogaz üretimi

Biyogaz, organik atıkların anaerobik koşullardaki fermantasyonu ile oluşur ve % 60-70 metan, % 30-40 karbondioksit (hidrojen ve hidrojen sülfür ile beraber) içeren yanıcı bir gazdır. Çevre kirliliğinin azaltılması ve taze ahır gübresinin

gübre değerinin yükseltilmesi amacıyla tarımsal atıklardan havasız ortamda fermantasyonla enerji kaynağı olan metan üretilir.

Metan gazı üretiminde kullanılacak hammaddenin organik madde içeriğinin yüksek olması, mikrobiyal ayrışmaya direnç göstermemesi istenir. Bu nedenle en uygun hammaddeler insan ve hayvan dışkıları yanısıra çiftlik atıklarıdır. Biyogaz üretimi üç aşamada gerçekleşir. Bunlar; sıvılaştırma evresi, asitleştirme evresi ve metan üreten bakteriler tarafından metan oluşumu şeklindedir. Organik maddeleri parçalayan asit bakterileri Lactabacillus, Peptococcus Anaerobus, Actinomyces, Corynebacterium sp., metan oluşturan bakteriler ise Methanobacteri, Methanobacillus, Methanococcus ve Methanosorcina'dır.

Biyogaz; ısıtma, pişirme, aydınlatma ve çift yakıtlı dizel motorlarda mekanik güç sağlamak amacıyla kullanılabilen bir enerji kaynağıdır. Biyogazın bileşimini etkileyen faktörler; sıcaklık, besin ortamı, inhibitör ve toksik maddeler, pH ve alkalinite ile yükleme hızıdır. Biyogazın yakıt değeri tamamiyle bileşimindeki yanıcı metan gazından ileri gelir. Saf metanın enerji içeriği 35 MJ/m^3'tür.

Anaerobik bozundurma süreci farklı türlerde mikroorganizmaların ortak etkisi ile gerçekleşebilir. Tek başına hiçbir bakteri türü, selüloz gibi bir biyokütle bileşenini parçalayarak metana dönüştüremez. Biyolojik dönüşüm süreçlerinin uygulandığı biokütle kaynaklarının ana bileşenleri; polisakkaritler, proteinler, yağlar, yanıcı yağ asitleri, tuzlar, lignin ve protein olmayan azot bileşikleridir. Lignin ve inorganik tuzların büyük bir kısmı, anaerobik koşullar altında mikrobiyolojik olarak parçalanamazlar. Biyolojik polimerlerin (polisakkarit, protein, yağ, vb.) metana dönüştürülmeden önce basit maddelere dönüştürülmesi gerekir, çünkü selüloz ve hemiselüloz gibi bazı polisakkaritlerin parçalanması, liflerdeki ligninin maddeyi enzimatik parçalanmaya karşı dayanıklı kılması nedeniyle çok zordur ve bu zorluk ancak birçok farklı bakteri türünün ortak etkisi ile ortadan kaldırılabilir [4,11].

Biyolojik polimerlerden elde edilen basit bileşikler önce asetik asit, laktik asit, bütirik asit gibi organik asitlere daha sonraki aşamada ise etil alkol ve hidrojene dönüşür. Bundan sonra metanojik bakteriler ya hidrojen ve karbondioksit

arasında bir tepkime başlatarak (metana bacterium formicum gibi), ya da asetik asitin dekarboksilasyonu ile (metana bacterium methanca gibi) metan oluşumunu sağlarlar.

Anaerobik bozundurma sürecini etkileyen en önemli faktör ortamda oksijenin bulunup bulunmamasıdır. Metanojik bakterilerin etkinliği ortamda bulunan oksijen miktarı ile azalır. Anaerobik bozundurma ortamında anaerobik türlerle beraber, hem oksijenli hem de oksijensiz ortamlarda etkinliğini koruyabilen bakteriler de mevcuttur. Bu bakteriler (facultative aerobs) oksijen derişimi çok fazla olmadığı sürece ortamda bulunan oksijeni tüketirler ve anaerobik koşulları sağlarlar [4,11].

Anaerobik bozundurma sürecini pH, sıcaklık, karıştırma ve ortamda inhibitörlerin bulunup bulunmaması etkiler. pH'ın 6.5-8 aralığında olması istenir. Optimum sıcaklık aralığı isemezofilik çalışma için 283-315 K, termofilik çalışma için 323-343 K'dir. Bu sıcaklık aralıklarında kullanılan bakteriler birbirinden oldukça farklıdır [12,13].

Ağaç dışı herhangi bir taze biyokütle kaynağı anaerobik bozunmaya uğratılabilir. Ancak üretilen gazın bileşimi, verimi ve süreç tasarımı biyokütle kaynağının cinsinden etkilenir. Biyokütlenin fiziksel şekli, sindirilmeye uygun olmayan madde içeriği ve sindirilebilir kısmın bileşimi önemli parametrelerdir. Biyokütlenin nem içeriği sindirici reaktör büyüklüğünü ve termal verimliliği etkiler. Eğer atık çok su içeriyorsa tepkimeyi devam ettirmek için fazla olan bu suyun çalışma sıcaklığına kadar ısıtılması gerekir. Bu durumda üretilen gazın ısıl içeriği yetersiz kalacağı için dışarıdan ısıtma gerekecektir, bu ise negatif verimliliktir [14].

Hayvan atıkları arasındaki en büyük farklılık domuz dışkısı ile sığır dışkısı arasındadır. Domuz dışkısı yüksek oranda sindirilebilir madde içerir. Sindiriciyi ısıtmak için gereken gaz da hesaba katılırsa, sindirim süreci sonunda biyokütlenin kullanılabilir enerji içeriğinin % 65'i biyogaz olarak elde edilir ve bunun ısıl değeri 26 MJ/m^3'tür. Diğer taraftan sığır dışkısı, yüksek oranda sindirimi güç olan lignin ile kaplanmış lifli maddeler içerir. Bu durumda

sindirime elverişli madde miktarı sınırlı olan bu biyokütle kaynağının gaz verimi, toplam enerji içeriğinin yaklaşık % 33'ü civarındadır; elde edilen biyogaz % 57.5 metan içerir ve ısıl değeri 23 MJ/m^3 değerine eşittir. Atıkların içerdiği çözünmeyen maddelerin oranı sindirici reaktör tasarımını etkiler. Çözünmeyen parçacıkların varlığı hidrolitik faz ardışık tepkimelerinin yavaşlamasına yol açar 10-60 gün gibi uzun bir bekleme süresi gerektirir [14].

Özellikle selüloz bileşenini sindiren bakteriler kendiliğinden katı taneciklerin üzerine yapışır. Bu olayın hızlandırılması çok kolay değildir; bunun için tanecik boyutunun küçültülerek yüzey alanının arttırılması gerekir. Bitki artıklarının sindirilmesi ile elde edilen gaz ürün verimi atıkların lifliliğine, içerdikleri sıvı miktarına ve kolay fermante olan madde içeriğine bağlı olarak değişir [14].

Anaerobik sindiricilerin tasarımı çok çeşitlidir. Bunların en yenisi ve çiftliklerde kullanımı uygun olanı, yüksek hızlı Slurry sindiricileridir. Bu temel tasarımın birçok değişik şekilleri vardır. Örneğin, "karıştırılamayan slurry sindiricileri" bu tasarımın kesikli şeklidir ve sürekli bir çalışma için uygun değildir. Bir diğeri kontakt sindiricilerdir; burada, sindiriciden çıkan kalıntılardan katı madde ayrılır, suyu uzaklaştırılır ve tekrar reaktöre beslenir [14].

Anaerobik bozundurma süreçlerinde, özellikleri birbirinden çok farklı olmayan atıkları karıştırarak kullanmak daha avantajlıdır; çünkü, tek tür bir atığın optimum C/N oranına sahip olması çok zordur. Optimum C/N oranı 10-30 arasında değişir. Hayvan atıkları düşük C/N oranına sahipken; saman, kağıt ve şehir atıklarında bu oran çok daha yüksektir. Hayvan atıkları, azot içeriği düşük organik maddelerle karıştırılarak gaz ürün verimi arttırılabilir. Serbest azot mikroorganizmalar tarafından yüksek oranda kullanıldığı için, kalıntıdaki azot daha çok mikrobiyal proteinler halindedir ve bu kalıntılar hayvan yemi olarak kullanılabilir.

Genellikle biyogaz kullanımı sırasında karışım içerisindeki karbondioksit gazı uzaklaştırılmaz. Karbondioksitin uzaklaştırılması maliyeti arttırdığı için, eğer gerekliyse basınçlı su ile yıkama, alkali ile yıkama, zeolit yüzeyinde adsorblama ve etanolamin gibi organik bir çözücü ile absorblama yöntemleri uygulanabilir.

Biyogazın ısıl değerini yükseltmek için karışımdan karbondioksitin uzaklaştırılması gereklidir. Hidrojen sülfür biyogazda çok küçük oranlarda bulunur. Bu oran biyokütle kaynağına bağlı olarak değişmekle beraber genellikle % 0.1 hacim yüzdesine eşittir. Hidrojen sülfür çok küçük derişimlerde bile zehirli bir gazdır ve yandığı zaman kükürtdioksit oluşur. Kükürtdioksit kullanılan ekipmanlarda korozyona sebep olur. Biyogaz içinde bulunan kükürt dioksit, basınç altında su ile yıkandıktan sonra demir parçacıkları üzerindan geçirilerek veya antrakinon disülfonik asitle oksitlenerek elementer kükürde dönüştürülebilir. Hidrojen, azot ve amonyak biyogaz içerisinde ara sıra rastlanan ve çok küçük derişimlerde bulunabilen gazlardır [11].

Biyogaz üretimindeki önemli ekonomik parametre, harcanan birim atık başına oluşan kullanılabilir yakıtın ısıl değeridir. Bir yakıt olarak biyogazın dezavantajı, nakledilmesi ve depolanmasının zor olmasıdır. Alçak ve yüksek basınçlarda biyogaz kullanım amacına göre depolanabilir. Biyogaz depolama ünitesi ile gaz kullanıcı alet arasına alev tuzağı konulması gereklidir. Ayrıca nem de biyogaz için istenmeyen bir durumdur. Boru hatlarında, özellikle alçak noktalarda su halinde birikerek tıkanmalara, soğuk günlerde donmalara neden olduğundan boru hattının alçak noktalarına musluk yerleştirilerek suyun birikimi önlenir. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak biyogaz kullanılacağı zaman karbondioksitin uzaklaştırılması gerekir. Karbondioksitin uzaklaştırılmasıyla biyogazın metan oranı artar ve ısıl değeri 18-24 MJ/m^3'ten 37.3 MJ/m^3'e kadar yükselebilir [11].

2.3.1.2 Etanol üretimi

Etanol üretimi için çok eski zamanlardan beri basit şekerlerden maya fermantasyonu yöntemi uygulanmaktadır. Alkol yakıtlar yakın geçmişte kullanılmaya başlanmıştır; ancak kimyasal olarak etanol çok eskiden beri üretilmektedir. Etanol şekerli maddelerden, nişastalı maddelerden ve selülozik maddelerden üretilebilmektedir [4,15].

Nişastalı, selülozik ve şekerli atıkların hidroliziyle elde edilen hidrolizatlardan anaerobik fermantasyonla etanol elde edilir. Son yıllarda petrol bunalımının baş

göstermesiyle etanol gerek yakıt, gerekse kimyasal maddelerin üretiminde temel madde olarak büyük önem kazanmıştır. Yakıt olarak etanolün ana özellikleri aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Etanol üretiminde kullanılan en önemli mikroorganizma Sacchramyces Cerevisia'dır. Etanol üretiminde kullanılan bazı maya türleri ise Schizosaccharomyces Pombe, Toralopsis Cremoris ve Candida Tropicalis'dir. Mayalar dışında Mucor, Rhizonus ve Asperfillus türü küf mantarları da fermantasyon sırasında bir yandan nişastayı hidroliz ederlerken diğer yandan hidroliz sonucu oluşan glikozu etanole dönüştürürler [11].

Sıcaklık, pH, çalkalama hızı, havalandırma ve saf kültür fermantasyonu fermantasyon sürecini etkileyen parametrelerdir. Fermantasyonda kullanılan maya ve bakterilerin aktifliklerini koruyabilmeleri için özel bir besi ortamı gerekmektedir [4].

Tablo 2.1: Etanol, Benzin ve Dizel Yağının Fiziksel Özellikleri

Özellik	Etanol	Benzin	Dizel Yakıt
Enerji İçeriği (MJ/l)	21.0	32.0	36.4
Özgül Ağırlık	0.79	0.73	0.85
Oktan Sayısı	89-100	71-79	-
Setan Sayısı	0-5	5-10	45-55

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 4C_2H_5OH + 4CO_2 + \text{ısı} \quad (2.4)$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + \text{ısı} \quad (2.5)$$

Fermantasyon ile etanol üretimi [2.4] ve [2.5] tepkimeleri uyarınca gerçekleşir. Katı sakkarozun, katı glikozun ve sıvı etanolün yakılması sonucu açığa çıkan ısı miktarları sırasıyla; 5.647, 2.816, 1.371 MJ/mol'dür. Yukarıdaki tepkimeler uyarınca 1 mol sakkarozdan 4 mol, 1 mol glikozdan ise 2 mol etanol üretilebilmektedir. Bu durumda; 5.647 MJ'lük enerji içeriğine sahip olan sakkarozdan 4*1.371=5.484 MJ'lük enerji içeriğine sahip etanol, 2.816 MJ'lük enerji içeriğine sahip glikozdan ise 2*1.371=2.742 MJ'lük enerji içeriğine sahip

etanol üretilmektedir. Her iki tepkimenin % 97 verimle gerçekleştiği görülmektedir. Pratikte ise şekerden üretilen etanolün verimi ağırlık olarak yaklaşık % 46 civarındadır [16].

Bu tepkimelerde açığa çıkan enerji, metabolizma tarafından kullanılabilir formdadır. Bu enerji, mayanın yaşamasını ve büyümesini sağlar. Kullanılan mayanın tepkimeyi sürdürebilmesi için ortamda besin maddelerinin bulunması gerekir. Bu besinler normalde biyokütlenin yapısında bulunmaktadır.

Fermantasyon süreci sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenmektedir; çünkü kullanılan maya belirli bir sıcaklık aralığında aktivitesini sürdürür. Genellikle 300-308 K sıcaklık aralığında çalışılmaktadır. 308 K'in üzerinde fermantasyon hızı düşer ve 316 K'in üzerinde ise fermantasyon tamamen durur [17].

Fermantasyon sonucu elde edilen ürün % 10'luk etanol-su karışımı'dır. Bu etanol-su karışımı çeşitli ısı değiştiricilerden geçirildikten sonra destilasyona tabi tutulur. Etanol-su sistemi düşük kaynama sıcaklığına sahip azeotrop bir karışımdır ve destilasyon sırasında önemli ölçüde enerji harcanır [16].

Destilasyonla bileşenleri birbirinden ayırmak için, dengede bulunan buhar ve sıvı fazların birbirinden farklı bileşimlere sahip olması gerekir. Azeotrop karışımlar destilasyonla saf bileşenlerine ayrılamazlar. Ancak, sistem üzerindeki toplu basınç değiştirilecek olursa, azeotrop karışımların bileşimi değişecektir. Atmosfer basıncında destillenemeyen azeotrop karışımlar basınç veya vakum altında destillenebilir. Üçüncü bir bileşeni karışıma ilave ederek de aynı sonuç elde edilebilir. Azeotrop etanol-su karışımı benzen ilave edilerek destilasyona tabi tutulur [18].

Günümüzde tarımsal ürünlerden etanol üretimi ve etanolün % 10 oranında benzinle karıştırılarak motor yakıtı olarak kullanılması gerçekleşmiştir. % 20 etanol içeren karışım benzinli motorlarda değişiklik yapılmaksızın başarılı bir şekilde kullanılabilmektedir [11].

2.3.1.3 Hidrojen eldesi

Anaerobik koşullarda fotosentetik olan ve olmayan bazı bakteri ve algler tarafından hidrojen gazı oluşturulur. Hidrojen gazının ısıl içeriği yüksektir, ayrıca yanma sırasında hava kirliliğine neden olmaması nedeniyle iyi bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Tablo 2.2'de hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması görülmektedir [19].

Elektrokimyasal, termokimyasal ve ışınlama yöntemleriyle sudan hidrojen elde edilebilir. Elektriğin bol ve ucuz olduğu bölgelerde elektrokimyasal yöntemler yaygın olarak uygulanır. Bu yüzden enerji krizinin gündemde olduğu bugünlerde biyolojik yoldan hidrojen üretilmesi önem kazanmıştır. Bakterilerin yanı sıra algler de hidrojen üretebilme özelliğine sahiptir.

Işıklı ve ışıksız ortamda H_2 ve CO_2 üretilmesi ilk kez Chlamydomonas Moeweusii alg türünden gerçekleştirilmiştir. Daha sonra fotokimyasal olarak mavi-yeşil algler (Chlorella, Scenedesmus, Chlamydomonas'ın diğer türleri) ve kırmızı algler tarafından hidrojen üretildiği saptanmıştır.

Anaerobik koşullarda azot atmosferinde hidrojenaz enzimi içeren Scenedesmus gibi tek hücreli alglerin aydınlıkta ürettiği hidrojen miktarının karanlıkta ürettiğinden on kat fazla olduğu gözlenmiştir. Yeşil bitkilerde ve alglerde güneş ışığı tarafından suyun yükseltgenmesiyle oksijen molekülleri salınır. Açığa çıkan elektronlar karbondioksitin dönüşümünde ve hidrojen oluşumunda kullanılır. Ayrıca mavi-yeşil alglerden üç kademeli bir tesiste enerji elde edilebilmektedir. İlk kademede üstü açık havuzlarda mavi-yeşil algler üretilmekte, daha sonra biyofotoliz reaktörlerinde hidrojen elde edilmektedir. Biyofotolize girmeyen algler anaerobik çürütücüye alınarak metan üretilir. Anaerobik çürütücünün altından alınan çamur yıkanarak ve inorganik tuzlarla karıştırılarak besin kaynağı olarak tekrar havuza gönderilir. Yıkama sonunda kalan kısım gübre olarak kullanılır.

Tablo 2.2: Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması

Yakıt	Yanma Isısı (cal/g 10^3)	K.N. (°C)
H_2	28.6	-253
NH_3	4.4	-33
N_2H_4	4.0	113
CH_3OH	4.8	65
CH_4	12.0	-162
C_2H_5OH	6.4	78
C_8H_{18}	10.6	125

2.3.2 Termokimyasal dönüşüm süreçleri

Biyokütleden türeyen fosil yakıtlar; biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasında karşılaşılan olumsuzlukları ortadan kaldıracak şekilde, jeolojik dönüşüm süreçlerine uğramışlardır. Bu termal süreçler, sıvı ve gaz yakıtlar üretmek amacıyla bir fosil yakıt olan kömüre de sıkça uygulanmaktadır.

Odunun havasız ortamda ısıtılmasıyla metanol, asetik asit ve aseton üretilmesi oldukça eski ve bilinen bir termokimyasal süreçtir. Bu sıcaklıkta (523 K) odun termal bozunmaya uğrar ve hidrojen, metan, karbondioksit ve bazı bileşenleri az miktarda içeren odun gazı, metanol, asetik asit ve aseton içeren sulu bir ürün, fenollü bileşiklerce zengin odun katranı, kül ve karbondan oluşmuş olan odun kömürü ürünleri oluşur [20].

Termokimyasal prosesler piroliz, yanma, sıvılaştırma, gazlaştırma ve süperkritik sıvı ekstraksiyonu yöntemlerini içerir. Termokimyasal proseslerin ürünleri; içerisinde gazların, buharların ve katranın bulunduğu buharlaşabilen ve kısmen yoğunlaşabilen bir fraksiyon ve karbon açısından zengin katı artıklar olarak ayrılır [5]. Termokimyasal dönüşüm süreçlerinin amacı, fosil yakıtlara alternatif, kararlı özelliklere sahip, kolayca depolanabilir ve taşınabilir yakıtları elde etmektir [21]. Esas olarak, termokimyasal dönüşüm teknolojileri biyokütleden enerji içeriği yüksek katı, sıvı ve gaz yakıtları üretmek amacıyla uygulanan süreçleri kapsar. Bu süreçler, özellikle, ısıl değeri düşük, nem içeriği yüksek

biyokütle kaynaklarından yüksek ısıl değerli yakıtlar eldesi amacıyla uygulanmaktadır. Termal dönüşüm süreçleri sonucu elde edilen yakıtların taşınması, dağıtımı ve yakılması biyokütle kaynağına kıyasla daha kolaydır; ayrıca, yüksek verimle, külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanmaları da diğer önemli üstünlükleridir [20].

Termokimyasal süreçlerden doğrudan elde edilen birincil ürünler, ham biyokütleden daha kolay kullanılabilir ve daha değerlidir. Birincil ürünler daha kullanışlı ve değerli ikincil yakıtlara veya kimyasal ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir [22].

2.3.2.1 Yanma

Biyokütlenin yakılarak ısı ve ışık elde edilmesi insanoğlunun bildiği en eski biyokütle termal dönüşüm proseslerinden biridir. Odunun yanmasının stokiyometrik eşitliği, selülozun ampirik formülü ile aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + 6nO_2 \rightarrow 6nCO_2 + 5n\ H_2O \qquad (2.6)$$

Biyokütlenin tamamen yakılması, biyokütle ile oksijenin hızlı bir kimyasal reaksiyona girerek enerjinin açığa çıkması, eşzamanlı olarak da organik maddenin nihai oksitlenme ürünleri olan suyun ve karbondioksitin meydana gelmesinden oluşmaktadır. Açığa çıkan kimyasal enerji genellikle radyant ve termal enerji halindedir. Bu enerjinin miktarı biyokütlenin yanma entalpisinin bir fonksiyonudur. İdeal durumda, biyokütlenin ve oksijenin stokiyometrik miktarları mevcuttur ve bunlar reaksiyona girerek öyle mükemmel bir yanma meydana getirirler ki, her bir reaktan tamamen tüketilir ve sadece karbondioksit ve su açığa çıkar. Normal koşullar altında ise, biyokütle de dahil olmak üzere, karbon içeren katı yakıtların çoğu için böyle bir yanma meydana gelmez.

Biyokütle, normal koşullar altında yakıldığında, oksijen yeterli miktarda ise, görünebilir radyasyon halinde bir alev meydana gelir. Termodinamik verilerin kullanılmasıyla, adyabatik ve reversibl koşullar altında yanma ürünlerinin oluştuğu teorik sıcaklık hesaplanabilmektedir. Yeşil odun arazide ağılıkça yaklaşık % 50 oranında nem içerir ve yanmanın tam olması amacıyla hava

fazlası kullanılır. Yüksek nem ve hava fazlası teorik alev sıcaklığını önemli ölçüde düşürmektedir. En yüksek alev sıcaklıklarına ulaşmak için yakıtın kuru olması ve hava fazlasının düşük tutulması gerekmektedir. Ancak, gerçek uygulamalarda, yanma olayı adyabatik değildir ve meydana delen reaksiyonlar irreversibildir. Bu nedenle gerçek alev sıcaklığı teorik değerden daha düşüktür.

Proseslerin mekanizmalarını ve kinetiklerini belirlemek amacıyla, fosil yakıtları, biyokütleyi ve inorganik katı yakıtları içeren katı yakıtların yanmalarıyla ilgili çok sayıda araştırma gerçekleştirilmiştir. Her bir kategorideki yakıt, dış çevresel faktörler ve katının çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri ile belirlenen farklı koşullar altında yanarlar. Yüksek bir sıcaklığın veya yeterli güçteki bir enerji kaynağının etkisi altında bulunan, katı biyokütledeki lignoselülozlar, gaz fazında alev çıkararak yanan piroliz ürünlerini meydana getirmek üzere dekompoze olurlar. Geriye kalan çar (char) yüzey oksidasyonuyla veya glowing (alev çıkarmadan ısı ve ışık saçarak) yanma yoluyla daha düşük bir hızda yanar. Selülozik maddeler, yanabilir uçuculara ve su ile karbondioksit'i içeren yanmayan uçuculara dönüşürler. Ligninler ise başlıca çar fraksiyonuna katkıda bulunurlar.

Alev içerisindeki sıcaklık; reaksiyon süresinin, yanma şiddetinin, alev hızının ve çevreye transfer olan enerjinin bir fonksiyonudur. Kontrol altında tutulan koşullarda asetilen, benzin, hidrojen ve doğal gazın hava ile yakılması sonucunda ölçülen alev sıcaklıkları sırasıyla 2319, 2310, 2045 ve 1880°C'dir. Biyokütlenin enerji yoğunluğunun düşük olması ve biyokütlenin yanma mekanizmasından dolayı, biyokütle yakıldığında bu sıcaklık seviyelerine ulaşılamaz. Yakma kamarasında tüm adımların aynı anda meydana gelmesine rağmen, katı biyokütlenin yanmasına ait mekanizmanın adım adım ilerleyen bir proses olduğu görülebilmektedir. Önce, yükselen sıcaklık kamaraya giren taze biyokütlenin kurumasını sağlar. Biyokütlenin fiziksel olarak içerdiği nem buharlaşır. 150-200°C'de katı biyokütlenin termal dekompozisyonu ve devolatizasyonu biyokütle yüzeyinden başlar ve yanma kamarasında yanan, gaz halindeki uçucu organik bileşikler açığa çıkar. Karbonlu kalıntıdaki geriye kalan yakıt bileşenleri, 400-800°C veya daha yüksek sıcaklıklarda oksijenin yüzeye

difüzyonu ile yanmaktadır. Bu sıcaklık aralığı; sıcak yanma gazlarından yakma kamarası yüzeylerinden radyant enerjinin absorplanması yoluyla sağlanmaktadır. Yakma kamarasına giren taze yakıtın kuru olması ve yakma prosesinin dikkatlice kontrol altında tutulması durumunda 1500°C gibi yüksek sıcaklıklar kaydedilmiştir. Biyokütlenin bir miktar nem içermesi durumunda bile, bazı sistemlerde ön ısıtılmış havanın kullanılması benzer sıcaklıklara ulaşabilmeyi sağlamaktadır.

Yakma sırasında, biyokütlenin çeşitli organik bileşenlerindeki kimyasal bağlı karbon ve hidrojen oksitlenmektedir. Eksik yanma, bazıları toksik özellik gösteren kısmen oksitlenmiş türevlerin ve partiküler maddenin aşırı miktarda emisyonlarına yol açabilmektedir. Biyokütlede bulunabilen kimyasal olarak bağlı azot ve kükürt oksitlenerek azot ve kükürt oksitlerini meydana getirmektedir. Bu oksitlerin büyük bir bölümünü SO_2 ve NO oluştururken, bir miktar da SO_3 ve NO_2 oluşmaktadır. Biyokütlenin yanması için gereken oksijenin kaynağı havadır. Havadaki azotun küçük bir miktarı, aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca, yanma sıcaklıklarında azot oksitlerine dönüşmektedir [7,23].

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2\ NO \qquad (2.7)$$

$$2\ NO + O_2 \rightarrow 2\ NO_2 \qquad (2.8)$$

NO'nun konsantrasyonu sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Kimyasal bağlı azot ve kükürdün konsantrasyonları çoğu odunsu biyokütle türlerinde sıfıra yakın düşük değerlerdedir; fakat, bazı biyokütle türleri bu elementleri relatif olarak yüksek miktarlarda içerebilir. Bazı biyokütlelerde relatif olarak yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen klor gibi elementler, odunsu biyokütlede oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunurlar ve bu elementler hidrojen klorür gibi klorlu bileşiklere dönüşürler. Klorlu türevlerin çoğu, kirleticiler olarak kabul edilmektedir. Karbon monoksit, asidik gazlar, yanmamış hidrokarbonlar, kısmen oksitlenmiş organik bileşikler, polisiklik aromatik türevler, iz metallerin oksitleri, azot ve kükürt oksitleri, klorlu türevler, partiküler karbon ve uçucu kül,

iyi kontrol edilmeyen sistemlerin baca gazlarında bulunmaktadır. Biyokütle yakıtının bileşimine bağlı olarak, biyokütledeki inorganik elementlerin oksidasyonu sonucu oluşan külün miktarı minör veya majör yanma ürünü olabilmektedir. Biyokütle yakma sistemleri; maksimum termal enerjiyi açığa çıkartmak, istenmeyen emisyonları en aza indirmek ve çevre yönetmeliklerine uygunluk sağlamak amacıyla, yanmanın kontrol altında tutulabilen koşullar altında tam olarak gerçekleşebileceği şekilde dizayn edilmelidir.

Oksijenin stokiyometrik miktarı, yakıtın tam olarak yakılabilmesi için gereken minimum miktarıdır. Yanmanın tam olarak gerçekleşmesini sağlamak için genellikle sınırlı miktarda oksijen fazlası kullanılmaktadır. Havanın mol olarak %79 oranında azot içermesinden ve genellikle oksijen kaynağı olarak havanın kullanılmasından dolayı, baca gazlarındaki en önemli bileşen azottur. Yakma kamarasında ulaşılan sıcaklık; açığa çıkan ısının miktarına, bu ısının dağıtılması ile transferine ve yanma gazlarının miktarına bağlıdır. Bu yüzden, yanma gazlarının seyreltici etkileri göz önünde bulundurulursa, hava kullanıldığında ulaşılan yanma sıcaklığındaki artış, saf oksijen kullanımına kıyasla daha düşüktür. Yanma hızını ve yanma gazlarının son sıcaklığını etkilemesinden dolayı havanın biyokütlenin kütlesine olan oranı önemli bir parametredir. Yanma sıcaklıklarını yükseltmek amacıyla oksijence zenginleştirilmiş havanın ve küçük yakıt tanecikleri ile tozlarının kullanımı üzerinde durulmaktadır [7,23].

2.3.2.2 Piroliz

Biyokütlenin pirolizi, oksijensiz ortamda biyokütledeki organik bileşenlerin doğrudan termal dekompozisyona uğrayarak sıvı ve katı türevleri ile gaz yakıtlardan oluşan bir dizi yararlı ürünü meydana getirmesidir. Sonuçta, piroliz prosesleri; geniş bir aralıkta değişen yakıtların, solventlerin, kimyasalların ve diğer ürünlerin biyokütle hammaddelerinden ticari olarak üretimi için uygulanmaktadır. Herhangi bir organik malzeme piroliz işlemine uğratılabilmektedir. Bu bağlamda, kömürün pirolizi, dünyanın birkaç yerinde uzun yıllardan beri ticari olarak uygulanarak gaz yakıtlar, kok ve kimyasallar üretilmektedir.

Biyokütle hammaddelerinin tipi ve bileşimi, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, bekleme süresi ve katalizör kullanımı gibi çeşitli parametrelerin etkileri ile ürün seçiciliğinin ve ürün verimlerinin değiştirilebilmesi, ileri biyokütle piroliz proseslerinin geliştirilmesine yol açmıştır.

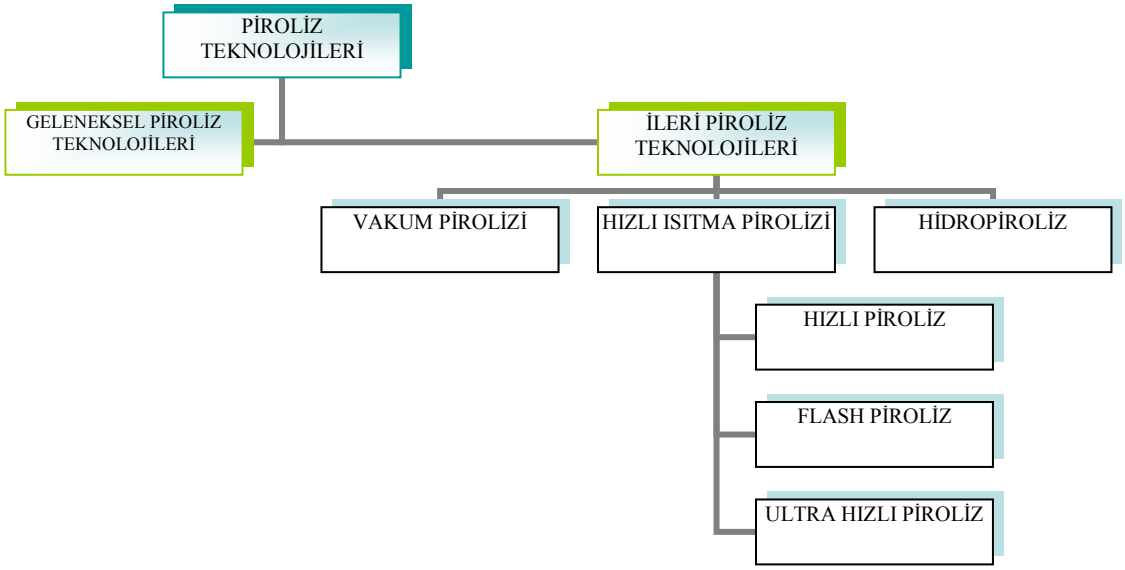
Piroliz süreçleri günümüzde çok gelişmiştir. Önceleri iri biyokütle taneleri için sabit yataklı ve gaz geri dönüşümlü süreçler; pulvarize taneli biyokütle için akışkan yatak ve döner fırın gibi sistemler kullanılıyordu. Daha sonraki süreçlerde ısı iletimi teknolojileri geliştirilerek, piroliz ürünlerinde farklılıklar oluşturma hedeflenmiştir. Piroliz teknolojilerini aşağıda gösterilen şekilde sınıflamak mümkündür.

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip sürekli sistemlerdir. Geleneksel piroliz ürünleri süreç şartlarına bağlı olarak farklı oranlarda elde edilen gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar gaz ürün için uygulanırken düşük sıcaklıklar sıvı ürün için uygulanmaktadır [24].

Vakum pirolizinde, biyokütle çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilir. Fırından çıkan buharların yoğuşturulması ve birincil sıvı ürünlerin ayrılması sağlanabilir. Pirolitik sıvı ısıtma amacı ile yakıt veya özel kimyasallar olarak değerlendirilebilir. Uçucu bileşenleri yoğuşturmak için kullanılan soğutucularda su fazı ve yağ fazı ayrıştırılmaktadır [25].

Hızlı piroliz çeşitli ısıtma hızlarında uygulanmakta ve değişik isimlerle anılmaktadır. Hızlı piroliz sistemleri olarak kategorize edilen prosesler, genellikle 400-650°C aralığında ve birkaç saniyeden saniyenin bir fraksiyonuna kadar değişen bekleme süreleri ile sürekli modda çalıştırılmaktadır. Bu parametrelerin manipulasyonu, konvansiyonel piroliz sistemlerinden elde edilen ürün verimlerinin geniş bir aralıkta değiştirilebilmesine imkan tanımaktadır; ancak, ürünler yine çar, sıvılar ve gazlar ile sudur. Hızlı piroliz, yüksek ısıtma hızları ile sıvı ürünlerin piroliz reaktöründe yeniden dönüşüme uğramasını önlemek için quenching'i ile karakterize edilmektedir. Spesifik kimyasallar için seçicilik genellikle düşüktür. Biyokütlenin çok hızlı bir şekilde ısıtılması sonucu

polimerik bileşenlerin parçaları (fragmentasyonu) oluşur. Polimer parçaları (fragmentleri) ve oksijenlenmiş (oxygenated) monomerlerden oluşan ağırlıkça % 60-70 oranında primer buhar ürünleri meydana gelir. Bu ürünlerin hızlı ve etkin bir şekilde ortamdan uzaklaştırılması ve kısa bekleme süreleri ürün bileşimlerini dondurma eğilimi gösterir. Böylece bu ürünler piroliz başlangıcında oluşan kimyasal ürünlere daha yakındır [7].



Şekil 2.2: Piroliz teknolojilerinin sınıflandırılması

Flaş (flash) piroliz, biyokütleden hidrokarbonların eldesi açısından etkin bir yöntemdir. Flaş pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran özelliği ısıtma hızı ve biyokütlenin piroliz ortamında kalma süresidir. Flaş pirolizde ısıtma hızı 10^{2}°C/saniye'nin üzerinde ve kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir. Böylece yoğun ısıtma sağlamak mümkündür. Flaş pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi de, elde edilen uçucu ürün veriminin daha yüksek olmasıdır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresi yavaş pirolizde oluşan uçucu ürün verimini azaltan bir faktördür. Bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanabilmesi ise flaş pirolizin bir başka avantajıdır. Yavaş ısıtma koşullarında bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup ikincil reaksiyon ürünleri oluşmaktadır. Flaş piroliz ile sıvı üretimi yüksek ısıtma

hızlarında elde edilir. Elde edilen sıvı ürün iyileştirme işlemleri sonucunda benzin ve motorin gibi ürünlere dönüştürülmektedir.

Tablo 2.3: Piroliz teknolojileri özellikleri [24]

Teknolojiler	Bekleme Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Ana Ürün
Geleneksel	5-30 dakika	Düşük	600	Sıvı, Katı, Gaz Yakıt
Hızlı	0.5-5 saniye	Yüksek	650	Sıvı Yakıt
Flaş Sıvı				
Sıvı	<1 saniye	Yüksek	<650	Sıvı Yakıt
Gaz	+1 saniye	Yüksek	+650	Kimyasallar ve Gaz Yakıt
Ultra	<0.5 saniye	Çok	1000	Kimyasallar ve Gaz
Vakum	2-30 saniye	Orta	400	Sıvı Yakıt
Hidropiroliz	+ 10 saniye	Yüksek	+500	Sıvı Yakıt ve Kimyasallar

Biyokütle hammaddelerinin pirolizi, reaktanların sıcaklıklarına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Yüksek oranda oksijenli hemiselülozikleri ve selülozikleri içeren biyokütlenin pirolizi, 400'den 450°C'ye kadar olan sıcaklıklarda endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise ekzotermiktir. İyi dizayn edilmiş bir sistemde gerekli sıcaklığa ulaşıldıktan sonra, bu prosesi sürdürmek için harici bir ısı ya az miktarda gerekmekte ya da hiç gerekmemektedir. Biyokütle pirolizi sırasında gaz ve katı fazlarda oluşan başlıca reaksiyonlar Tablo 2.4'te görülmektedir.

Bu reaksiyonlar, karbon oksitlerinin metana ve metanole indirgenmesini, su gaz shift reaksiyonunu ve selülozun karbonizasyonunu kapsamaktadır. Önemli miktarda hidrojen, karbon oksitlerinin metana ve metanole indirgenmesi için gereklidir; fakat, hidrojenin açığa çıktığı su gaz shift'i için hidrojen gerekli değildir. Karbon oksitlerinin indirgenmesi için gerekli olan hidrojenin üretilebilmesi için piroliz sıcaklığı yeterince yüksek olmalıdır. Biyokütlenin pirolizi sonucu oluşan su ve taze biyokütlenin içerdiği nemin fiziksel olarak

buharlaşması, su gaz shift reaksiyonuna katılabilir. Selülozun karbonizasyonunun ekzotermikliğinin $C_6H_{12}O_5$ monomerik birimi başına oldukça yüksek olması ilginçtir. Konvansiyonel biyokütle pirolizinde çar veriminin ağırlıkça % 35'e varan değerlerde olması ve çarın sabit karbon içeriğinin yüksek olmasından dolayı çarın oluşumunun, az miktarda hidrojenin oluştuğu autogenous pirolizin başladığı düşük sıcaklıklarda biyokütle pirolizi için bir dominant sürücü güç olduğu sanılmaktadır. Bu sıcaklıklarda, piroliz genellikle reaksiyon hızınca kontrol edilir, daha yüksek sıcaklıklarda ise, bu proses kütle transfer kontrollü hale gelmektedir. Biyokütlenin pirolizini başlatmak için gereken enerji, harici bir ısı kaynağından veya çar ve düşük enerjili gaz gibi bir miktar piroliz ürününden temin edilebilmektedir.

Tablo 2.4: Selülozun Pirolizindeki Ekzotermik Reaksiyonlar

Proses	Reaksiyon	Entalpi, kJ/gmol Karbonun dönüştüğü sıcaklık	
		300 K	1000 K
Metanasyon	$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	-205	-226
	$CO_2 + 4\,H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-167	-192
Metanol Oluşumu	$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3\,OH$	-92	-105
	$CO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3OH + H_2O$	-50	-71
Char oluşumu	$0.17C_6H_{10}O_5 \longrightarrow C + 0.85H_2O$	-81	-80
Su gaz Shifti	$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$	-42	-33

Piroliz süreçlerini birbirinden ayıran en önemli noktalardan biri de reaktör tipidir. Reaktör tipinin değişmesi, çalışma koşulları, başlangıç maddesinin tane büyüklüğü gibi değişkenleri de etkiler ve farklı ürün bileşimlerine ulaşılır. Pirolizde sabit yataklı, hareketli yataklı, asma yataklı, akışkan yataklı, köpük beslemeli, sabit ve dik şaftlı, taşınımlı yataklı reaktörler ve eğimli döner fırınlar, yatay şaftlı fırınlar, gaz ceketi duvarlı elektrikle ısıtılan yüksek sıcaklık reaktörleri (1000°C'den 3000°C'ye kadar) ve tek veya çok ocaklı reaktörler kullanılabilir. En iyi sıvı ürün verimine düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı kısa

bekleme süresi koşullarında taşınımlı yataklı reaktörlerde erişildiği belirtilmektedir [7,21].

Piroliz esnasında birçok dehidrasyon, kraking, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatizasyon, koklaşma ve kondenzasyon reaksiyonları ile yeniden düzenlenmeler meydana gelmektedir. Biyokütle pirolizinin gerçek mekanizmaları ne olursa olsun, birçok ürün (su, karbon oksitleri, diğer gazlar, mangal kömürü, organik bileşikler [başlangıç maddelerinin moleküler ağırlıklarından daha düşük molekül ağırlıklı], katran ve polimerler) oluşur. Eski biyokütle piroliz prosesleri, çar üretmek için, uzunca bir süre kesikli modda gerçekleştirilmiştir. Teknoloji geliştikçe, daha kısa bekleme süreli ve daha yüksek sıcaklıklarda kesikli veya sürekli modda çalışmak üzere diğer prosesler dizayn edilmiştir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak, çar fraksiyonu; çeşitli derecelerde kül haline gelmiş inorganik maddeleri, dönüşüme uğramamış organik katıları ve organik bileşenlerin termal bozunumu sonucunda oluşan karbonlu kalıntıları içermektedir. Sıvı fraksiyon, besleme hammaddesindeki bileşenlere göre daha düşük ortalama molekül ağırlığına sahip organik kimyasalların ve suyun kompleks bir karışımıdır. Yüksek oranda selülozik yapıya sahip biyokütle hammaddeleri için, sıvı fraksiyon genellikle asitleri, alkolleri, aldehitleri, ketonları, esterleri, heterosiklik türevleri ve fenolik bileşikleri içermektedir. Katran ise, bazı reçineleri, ara karbonhidratları, fenolleri, aromatikleri, aldehitleri ve bunların kondenzasyon ürünleri ile diğer türevleri içermektedir. Piroliz gazı, ısıl değeri 3.9-15.7 MJ/m^3 arasında değişen düşük ve orta enerjili bir gazdır. Karbondioksit, karbon monoksiti, metan, hidrojen, etan, etilen, az miktarda yüksek molekül ağırlıklı gaz halindeki organikler ve su buharını içermektedir [7].

Biyokütle pirolizinde ilk önce 200-260°C aralığında hemiselüloz, ardından 240-350°C aralığında selüloz ve son olarak 250-500°C aralığında ise lignin bozunur [26].

T. Milne'ye göre; hemiselüloz selülozdan daha düşük katran verimi ile bozunur. Ligninin ısıl bozunum ürünleri, selüloz ve hemiselüloz ürünlerine göre

aromatiklerce daha zengindir. Hemiselüloz bozunum ürünleri olan formik asit ve asetik asit lignin ve selülozun pirolizini etkilemektedir [27].

Tablo 2.5'de biyokütlenin düşük ısıtma hızındaki pirolizinde meydana gelen olaylar gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Düşük ısıtma hızında biyokütle pirolizinde meydana gelen olaylar [7].

Proses	Sıcaklık (°C)	H_2 (mol %)	CO (mol %)	CO_2 (mol %)	HCs (mol %)
Suyun Uzaklaşması	155-200	0	30.5	68.0	2.0
Karbon Oksitlerinin Çıkışı	200-280	0.2	30.5	66.5	3.3
Hidrokarbon Çıkışının Başlaması	280-380	5.5	20.5	35.5	36.6
Hidrokarbonların Çıkması	380-500	7.5	12.3	31.5	48.7
Dissociation	500-700	48.7	24.5	12.2	20.4
Hidrojenin Çıkması	700-900	80.7	9.6	0.4	8.7

Başlangıçta, az miktarda hidrojen ve hidrokarbon gazları ile büyük miktarda karbon oksitleri açığa çıkmaktadır. Gaz üründeki hidrokarbonlar, hidrojenin ana ürün haline gelmesine kadar, sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır. Karbon oksitleri ve diğer ürünlerin çoğu ikincil ve daha ileri reaksiyonları oluştururlar [7].

2.3.2.3 Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesinin belirli bir amacı vardır. Bunlar:

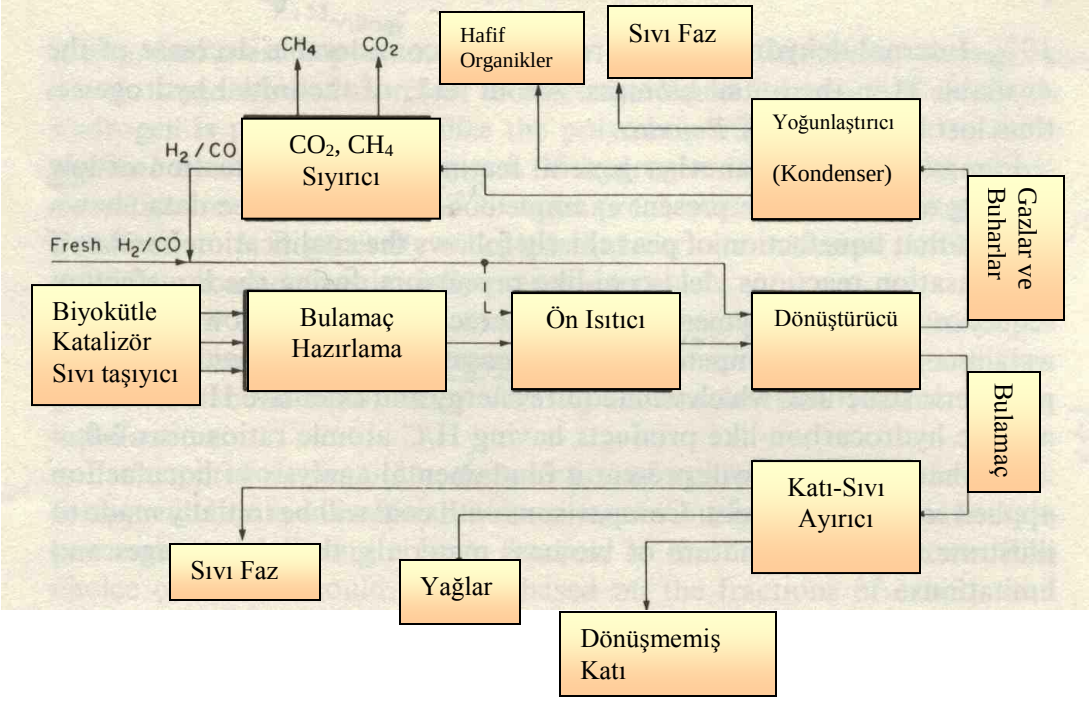
- Esasen kullanımı güç olan, hacimli (çok yer kaplayan) ve düşük enerji içeriklerine sahip karbonlu katı maddelerin; depolanabilmesine, pompalanabilmesine ve doğrudan yanma fırınlarında veya spesifik yakıtların ve kimyasalların eldesi için besleme maddesi olarak (feedstocks) ilerki kullanımlarına imkan veren fizikokimyasal karakteristiklere sahip pompalanabilir yağlara dönüştürmektir.

Yukarıdaki tanımlama kömür, linyit ve turba için uygulanabilir. Birincil ürün sıvı olduğundan beri sıvılaştırma kelimesi böyle bir dönüşüm yolunu tanımlamak için kabul edilmiştir.

Mühendislik terimlerinde, genelleştirilmiş kavramsal sıvılaştırma prosesi şekil 2.3'de gösterilmiştir. Şeklin içerikleri:

- ✓ beslemeyi uygun nem içeriğinde ve tane boyutunu <0.5mm olacak şekilde hazırlamak;
- ✓ beslemeyi bir sıvı taşıyıcı ortam kullanarak bulamaç haline getirmek;
- ✓ sıcaklığın reaksiyon koşulları civarına hızla yükseldiği bir ısı değiştiriciye bu bulamacı pompalamak;
- ✓ indirgeyici gazlarla (H_2 veya H_2/CO, ≤30 M Pa'da) eklenen gaz fraksiyonunun ön ısıtıcıya ilave edilmesi;
- ✓ ana reaksiyonun tamamlanması;
- ✓ yoğunlaşamayan gazlardan hafif, orta ve ağır kondensatların ayrılması için normalde buhar-sıvı dengesinin kullanıldığı çok kademeli ayırıcılarda ürünlerin ayrılması;
- ✓ katı-sıvı ayrımı besleme olarak ağır kondensat ile yürütülür, bu adım normalde destilasyon, santrifüj ve/veya ekstraksiyonu içerir;
- ✓ belirli bir fraksiyonun veya spesifik çözücünün geri kazanılmasında organik sıvı taşıyıcıların ortamda bulunması durumunda geri dönüşüm döngüsünü tamamlamaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Pek çok sıvılaştırma çalışmasında (approaches) katalizörler ve/veya ilavelerden biri başlangıçta bulamaca eklenebilir veya onlar akıcı şekilde değiştiricide eklenebilir. Katalizörlerin çeşitli fonksiyonları olabilir. En çok bilinenleri depolimerizasyon, kraking, hidrojenoliz (hydrogenolysis), hidrojenasyon ve deoksijenasyondur [28].



Şekil 2.3: Genelleştirilmiş sıvılaştırma prosesi [28].

Karbonlu maddelerin sıvılaştırılmasında başından sonuna kadar kompleks ardışık fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Bunlar:

- solvolysis benzeri temelde sonuçlanır;
- küçük ve çözünebilir moleküllere depolimerizasyon,
- dehidrasyon, dekarboksilasyon vasıtasıyla yeni moleküllerin yeniden düzenlenmesine yol gösteren termal bozunma, C-O ve C-C bağ kırılmaları,
- hazır bulunan hidrojenin hidrojenolizi,
- fonksiyonel grupların hidrojenasyonunu içerir.

Yukarıdaki reaksiyonların kapsamı orijinal maddeye uygulanan sıvılaştırma koşullarının şiddeti ile çözücü ve katalizörlerin birbirini etkileme durumuna göre değişecektir. Kömür sıvılaştırma konusundaki mevcut veriler organik çözücülerin bulunduğu ayırma adımının hızlı meydana geldiğini göstermektedir.

Sıvılaştırmanın ana amacı sıvı ürününde H/C oranını orijinal beslemedekine kıyasla attırmaktır. Hidrokarbon benzeri ürünler için O/C oranında bir azalma

gereklidir. H_2 ilavesi H/C oranını arttırmak ve oksijeni H_2O formunda uzaklaştırarak azaltmak için gereklidir. Biyokütlede oksijenin yerinin değiştirilmesi, dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarınca, pirolitik evreler sırasında meydana gelir [28].

Dehidrasyon, "Populus tremuloides"'ın başlangıçtaki oksijen içeriğinin % 46'sının yerini değiştirmesine katkıda bulunur; dekarboksilasyon ise % 10'luk bir ilave katkıda bulunur. Internal dehidrasyon, başlangıç biyokütlesindeki kullanılabilir H içeriğinde önemli bir azalmaya neden olur. Populus'da başlangıçtaki hidrojenin % 43'ü kaybedilmiştir [28].

Turbalar konusunda yapılan çalışmalar, turbaların sıvılaştırılmasının kondenzasyon reaksiyonlarınca yakından takip edildiğini göstermektedir. Böylece düşük molekül ağırlıklı bileşenlere doğru depolimerizasyon ve kraking, H/C atomik oranı 2'ye yakın olan hidrokarbon benzeri ürünleri oluşturabilmek için enerjiye ve yeterince hidrojen ilavesine ihtiyaç duyan ve yeni polimerik yapılara yol gösteren kondenzasyon reaksiyonlarıyla rekabet eder [28].

Selülozik malzemelerin sulu sistemde ısıtılarak doğrudan sıvılara dönüştürülmesi 100 yıldan daha uzun bir süredir bilinmektedir. Saf selüloz 300°C'de veya daha düşük sıcaklıklarda, 19.3 MPa basınçta 1 saatten saha kısa sürede sodyum karbonat katalizörü kullanılmadan veya ortamda % 0.8 konsantrasyonuna kadar sodyum karbonat katalizörü kullanılarak sıvılaştırılmaktadır. Alifatik ve aromatik alkollerin, fenollerin, hidrokarbonların, sübstitüe furanların ve alisiklik bileşiklerin geniş bir yelpazesi oluşmaktadır. Karbon monoksit atmosferinin olması veya olmaması sonuçlarda herhangi bir etkiye sahip değildir. Deneysel sonuçlar, asetonu, acrolein'i ve alkali koşullar altında yeniden kondanse olarak gözlemlenen ürünleri oluşturan acetoin ara ürünlerini (intermediate) oluşturan bozunma mekanizmalarını desteklemektedir. Model bileşiklerin kullanıldığı deneyler, ketonların ve furanların, karbonil ara ürünlerinin aldol kondenzasyonları ve Michael reaksiyonları sonucunda oluştuklarını göstermiştir. Bu koşullar altında, bu moleküllerden aromatik hidrokarbonların ve fenolün oluşması, aldol kondenzasyonunun değişik bir

biçimini kapsamasına benzemektedir. 268-407°C'deki sıcaklıklarda, 21-35 MPa basınç altında ve 20-60 dakikalık reaksiyon süreleriyle gerçekleştirilen diğer deneylerde, ortalama sıvı verimi selülozun ağırlıkça % 25'i kadardır. Gaz halindeki yan ürünlere ilave olarak ağırlıkça yaklaşık % 10 mangal kömürü üretilmiştir [7].

Kavak odunu yongalarının bir otoklavda sadece su ile 330°C'de ısıtılması, yaklaşık % 20-35 oranında oksijen içeren asetonda çözünen sıvı yağların besleme maddesinin ağırlıkça % 50'sine varan verimlerle oluşmasını sağlamıştır. Ya çok az char oluşmuştur ya da hiç oluşmamıştır ve yongaların fiziksel olarak parçalanmasının suyun absorplanması, şişme ile matrisin dağılması ve sıvılaşması yoluyla gerçekleştiğine inanılmaktadır ve absorplanmış su bu şekilde rejenere olmaktadır. Kavak yongaları kullanıldığında, yağın yaklaşık yarısı fenoliktir ve dörtte biri fenoldür. Fenol verimi, kuru odun bazında ağırlıkça % 6.5'dir veya lignin içeriği baz alındığında ağırlıkça % 25'dir. Alkali koşullar altında göreceli olarak daha yüksek verimde fenol elde edilmiştir. Bu proseste oluşan buharın kendisinin 15.9 MPa basınç oluşturmasının, yongaların parçalanmasında etkili olduğu sonucu çıkarılmıştır. Aşağıya doğru akışın olduğu reaktöre 350°C'deki buharın enjekte edildiği sonraki deneylerde, kavak odun yongalarından elde edilen yağ verimlerinin % 40 oranında yüksek olduğu görülmüştür. Bu yağlar, 100°C'nin hemen üzerinde yumuşar ve akıcılaşır ve oksijen içerikleri % 20 civarındadır [7].

Diğer bir ilgi çekici katalitik sıvılaştırma yöntemi, biyokütle-su bulamaçlarının (LBL prosesi) veya biyokütle-recycle bulamaçlarının (PERC prosesi) yüksek sıcaklık ve basınçlarda, ağır sıvı yakıtları oluşturmak üzere sodyum karbonat ve karbon monoksit gazı ile reaksiyonunu kapsamaktadır. Biyokütle ve atıkların yanabilen fraksiyonu 250-425°C ve 10-28 MPa koşulları altında ağırlıkça % 40-60 verimle dönüştürülmüştür. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında genellikle düşük viskoziteli ürünler elde edilmiştir; katı veya yarı katı ürünler reaksiyon sıcaklığı 300°C'nin altında olduğunda elde edilmektedir. Ancak, sıvı ürünlerin yüksek azot ve oksijen içerikleri ile kaynama karakteristikleri ve yüksek viskozite aralığı, bu sıvı ürünlerin petrolün yerine geçmesini güçleştirmektedir. Diğer

prosesler ile bu özellikleri iyileştirilmek zorundadır. Orijinal PERC prosesi şu ardışık adımlardan meydana gelmektedir :

- Odun yongalarının ince toz haline gelmeleri için kurutulması ve öğütülmesi,
- bu tozun sistemde sirküle eden ürün yağı ile karışması (% 90 recycle yağına % 10 odun tozu),
- bu karışımın sodyum karbonat içeren su ile harmanlanması,
- bulamaçın 27,5 MPa ve 370°C'de sentez gazı ile işlem görmesidir.

Modifiye edilmiş LBL prosesi, seyreltik sülfürik asitte odunun kısmen hidrolizinden ve çözünmüş şekerleri ve yaklaşık % 20 oranında katıları içeren sulu bulamacın 27579 kPa'da ve 370°C'de sentez gazı ve sodyum karbonat ile işlenmesinden oluşmaktadır. Oluşan yağ ürün yaklaşık 1 varil ham petrol/400 kg yonga verimindedir ve yaklaşık olarak 6 no.lu boiler yakıtına eşdeğerdir. Yaklaşık olarak % 50 oranında fenolikler, % 18 yüksek kaynama sıcaklıklı alkoller, % 18 hidrokarbonlar ve % 10 su içermektedir [7].

Odun-su bulamaçlarının LBL prosesi yoluyla basınçlı odun-bulamaç sıvılaştırmasının değerlendirilmesi, başlıca küçük ölçekli ekipmanlarda gerçekleştirilmektedir. Yağlar, PERC prosesi ile üretilen yağlara benzerdir; fakat, daha düşük verime sahiptir. 1970'lerin sonunda ve 1980'lerin başında, PERC prosesi bir PDU'da değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, biyokütlenin doğrudan, sürekli, termokimyasal olarak sıvılaştırılmasını ispat etmektedir. Bu proseste, bir sentez gazı karışımı 20.7 MPa basınç altında, yaklaşık 270°C'de, 1-1.5 saat süreyle, % 5 oranında sodyum karbonat bulunan ortamda recycle yağındaki odun bulamacı ile reaksiyona sokulmaktadır. Bu prosesi geliştiren bilimadamları, karbon monoksitin, sulu ortamda sodum karbonat ile reaksiyona girerek, yağı oluşturmak üzere biyokütle hammaddesini deoksijene eden sodyum formate'yi oluşturduğunu ileri sürmüşlerdir [7].

Bu kompleks indirgenme-sıvılaştırma prosesinin mekanizmasının incelenmesi şu fikrin ileri sürülmesine yol açmıştır; mekanizmanın bir kısmı karbonattan

formate üretimini, enol'ler yoluyla selülozik hammaddedeki komşu hidroksil gruplarının dehidrasyonu sonucunda karbonil bileşiklerinin oluşmasını, formate ve su ile karbonil gruplarının bir alkole indirgenmesini ve formate'nin rejenerasyonunu kapsamaktadır. Aşağıdaki reaksiyonlar önerilmiştir [7]:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO \rightarrow 2\ HCO_2Na + CO_2 \quad (2.9)$$

$$C_6H_{10}O_5 + HCO_2Na \rightarrow C_6H_{10}O_4 + NaHCO_3 \quad (2.10)$$
(odun)

$$NaHCO_3 + CO \rightarrow HCO_2Na + CO_2 \quad (2.11)$$

$$HCO_2Na + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + H_2 \quad (2.12)$$

$$H_2 + C_6H_{10}O_5 \rightarrow C_6H_{10}O_4 + H_2O \quad (2.13)$$

Bu prosesin yaklaşık stokiometrisi şöyledir :

$$C_6H_{9.84}O_{4.14} + 3.55\ CO + 2.14\ H_2 \rightarrow 0.877\ C_6H_{7.62}O_{0.66} + 3.99\ CO_2 + 0.22\ CO + 4.36\ H_2 \quad (2.14)$$

Reaktanların ve ürünlerin kompleks doğası dikkate alınırsa, ayrıntılı çalışmalar yapılmadan, PERC prosesinde meydana gelen kimyasal reaksiyonların tam olarak anlaşılması mümkün değildir

Biyokütlenin düşük sıcaklıkta, düşük basınç altında, su içerisinde doğrudan sıvılaştırıldığı termokimyasal tekniklerin yenilerinden biri olan doğrudan kimyasal olarak sıvılaştırma, ağırlıkça % 57'lik sulu iyodür asidinden (HI) ve 127°C'de azeotropik kaynamadan yararlanmaktadır. Tamamen indirgenme için gerekli olan miktarın 1.6-3.8 stokiometrik oran fazlasında azeotrop ile 127°C'de işlem gördüğünde, selüloz hızla hidroliz olur ve hidrokarbon yapılı moleküllere dönüşür. Verim değerleri 0.5 dakika gibi kısa süreli reaksiyonda % 60-70'e ulaşmaktadır. Laboratuvar verileri, HI'nın etkiyerek alkil iyodür ara maddelerini oluşturduğu ve bu ara maddelerin de HI ile yeniden reaksiyona girerek hidrokarbonlara ve moleküler iyota dönüştüğü kimya bilgisi ile uygunluk göstermektedir. Deneysel verilerden ele geçen stokiometri selüloz için şöyledir :

$$C_6H_{10}O_5 + 8.28HI \rightarrow C_6H_{9.12}I_{0.18}O_{0.40} + 4.52H_2O + 4.08I_2 \quad (2.15)$$

Bir dakika sonunda % 50 deoksijenasyona karşılık gelen ürünler, 30 dakika sonunda % 75 ve 24 saat sonunda % 92 deoksijenasyona karşılık gelmiştir ve mangal kömürü oluşmamıştır. Reaksiyona giren HI'nın % 98'e varan kısmı moleküler iyot olarak görülmüştür. Eter ekstraksiyonu sonucunda H/C ve I/C oranları 1.52 ve 0.03 olan bir madde ele geçmiştir ve O/C oranı % 90 oranında azalmıştır [7].

İyodür asidi benzenin siklohekzana dönüşümü için bile kullanılabilen güçlü bir indirgeyicidir. HI ile reaksiyona girerek alkollerin alkil iyodürlere ve alkil iyodürlerin de HI ile reaksiyona girerek hidrokarbonlara dönüşebildiği bilinmektedir. Selüloz kullanılarak elde edilen deneysel verilerin HI'nın büyük bölümünün tamamen moleküler iyota dönüştüğünü göstermesinden dolayı, HI'nın rejenere edildiği bir cyclic proses kavramı ortaya çıkmaktadır [7].

Bir mekanizmaya göre HI'nın rejenere edilmesi için hidrojen sülfür kullanılabileceği belirtilirken, diğer mekanizmaya göre ise, hidrojen kullanılabilmektedir. Söz konusu reaksiyonlar şunlardır:

$$ROH + HI \rightarrow RI + H_2O \quad (2.16)$$

$$ROH + HI \rightarrow RI + H_2O \quad (2.17)$$

$$I_2 + H_2S \rightarrow 2HI + S \quad (2.18)$$

$$I_2 + H_2 \rightarrow 2HI \quad (2.19)$$

HI kimyası ile ilgili olarak daha ileri düzeyde araştırmaların gerçekleştirilmesi, yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda çalıştırılmalarından dolayı ekonomik olmayan proseslerin yerine, biyokütlenin hidrokarbonlara doğrudan dönüştürüldüğü uygun proseslere yol açabilir. Bu tür bir gelişmenin sağlanması için gerekli kritik nokta HI'nın recycle (tekrar elde) edilebilme yeteneğinde saklıdır. Reaksiyona giren HI'nın çok az bir miktarının bile kaybolmasının, prosesi ekonomik olmaktan çıkaracağına dikkat edilmelidir [7].

2.3.2.4 Gazlaştırma

Biyokütle gazlaştırma prosesleri genellikle, düşük ve orta enerji içerikli gaz yakıtların ve kimyasalların üretimi için sentez gazının üretilmesi veya hidrojenin elde edilmesi amacıyla dizayn edilmektedir. II. Dünya Savaşı sırasında, düşük enerji içerikli gaz ile buhar ve elektrik enerjisi üretmek amacıyla, sayısı bir milyonu aşan küçük ölçekli gazlaştırıcılar inşa edilmişti. Bu birimler çeşitli şekillerde dizayn edilmişti. Binlercesi taşıtların üzerine monte edilmişti ve birçoğu gaz yakan fırınları beslemişti. 1945'in ortalarında sadece İsveç'te, 70,000'in üzerinde "GENGAS" kamyonu, otobüsü ve otomobili çalışmaktaydı. İleri biyokütle gazlaştırma proseslerini geliştirmek amacıyla, Kuzey Amerika'da araştırmalar devam etmektedir; Avrupa ve Asya'da da önemli miktarda inceleme gerçekleştirilmiştir. İsveçli otomobil üreticileri olan Volvo ve Saab, araçlar için seri üretime uygun olan standart bir gazlaştırıcı dizaynı geliştirmek için devam eden programlara sahiptirler. Amerika Birleşik Devletleri'nde, 1970'lerin başından bu yana, biyokütle gazlaştırma teknolojilerini ticari hale getirmek için yoğun çaba sarfedilmektedir. Önemli sayıda biyokütle gazlaştırma tesisi oluşturulmuş; fakat, bunların bir çoğu kapatılmış ve sökülmüştür.

Kömür gazlaştırma proseslerinin bazıları, biyokütle hammaddeleri için de uygundur. Kömürün gazlaştırılması için gereken koşullar, biyokütlenin gazlaştırılması için gereken koşullardan daha ağır olduğundan, bazı kömür gazlaştırıcıları, biyokütle ile veya biyokütle-kömür harmanları ile çalıştırılabilmektedir. Bu nedenle, başlangıçta kömür gazlaştırmak için dizayn edilmiş bazı gazlaştırıcılar, bu gün biyokütle hammaddeleri ile ticari olarak kullanılmaktadır [7].

Su buharı-karbon kimyası açısından kömürün ve biyokütlenin gazlaştırılması birbirine oldukça benzerdir ve gazlaştırma prosesinin belirli bir noktaya ilerlemesinden sonra esasen birbirleri ile aynıdır. Ancak, dikkat edilmesi gereken nokta, biyokütlenin çoğu kömürden daha reaktif olduğudur.

Biyokütle kömüre göre daha fazla uçucu maddeye sahiptir ve biyokütleden elde edilen pirolitik çar, pirolitik kömür çarlarından daha reaktiftir.

Temel olarak, üç tip biyokütle gazlaştırma prosesi vardır. Bu prosesler şunlardır: Piroliz, kısmi oksitleme ve reformlama. Eğer sıcaklık yeterince yüksekse, pirolizin başlıca ürünleri gazlardır. Yüksek sıcaklıklarda, çar ve sıvılar ya minör ürünlerdir ya da ürün karışımında yer almazlar. Kısmi oksitleme prosesleri (doğrudan oksitleme, eksik hava veya eksik oksijen ile yakma), tam yanma için gereken oksijenin stokiometrik miktarından daha az oksijen kullanırlar ve bu yüzden kısmen oksitlenmiş ürünler oluşur. "Reformlama" terimi, yüksek oktan sayılı ve daha uçucu ürünleri elde etmek amacıyla petrol fraksiyonlarının termal dönüşümünü tanımlamak için kullanılmaktadır ve kraking, dehidrojenasyon ve izomerizasyon gibi birçok simultane reaksiyonun toplam etkisini temsil etmektedir. Örnekleri, hidrojen ortamında prosesin gerçekleştirildiği "hydroforming" ve "katalitik reformlama"dır. Reformlama aynı zamanda hidrokarbon gazlarının ve organik bileşik buharlarının, karbonmonoksitin ve hidrojenin bir karışımı olan sentez gazı gibi hidrojen içeren gazlara dönüşmesi için de kullanılmaktadır. Sentez gazı, su buharı ortamında doğal gazın reformlanması (su buharı ile reformlama) sonucunda elde edilmektedir. Biyokütle hammaddeleri için reformlama, başka bir reaktanın bulunduğu ortamda gazlaştırma anlamındadır. Refromlama yoluyla biyokütlenin gazlaştırılmasının örnekleri su buharıyla reformlama (su buharıyla gazlaştırma, su buharı ile piroliz) ve su buharı-oksijen ve su buharı-hava ile reformlamadır. Su buharı ile reformlama prosesi, biyokütle ile su buharının reaksiyonlarını ve biyokütle ile su buharından oluşan ikincil ürünlerin reaksiyonlarını kapsamaktadır. Biyokütlenin su buharı-oksijen veya su buharı-hava ortamında gazlaştırılması, gazlaştırıcıdan açığa çıkan kalıntı çarın, gaz ürünlerin bir bölümünün veya biyokütle hammaddesinin bir kısmının, ısı temini için yanmasını içermektedir. Bu prosesler katalizör kullanılarak veya katalizör kullanılmadan gerçekleştirilebilmektedir [7,16,29].

İdeal koşullar altında, biyokütlenin piroliz, kısmi oksitleme veya reformlama yoluyla gazlaştırılmasının başlıca ürünleri esasen aynıdır. Karbon oksitleri ve hidrojen oluşmaktadır. Belirli koşullar altında, metan ve hafif hidrokarbon

gazları da açığa çıkmaktadır. Temsili bir hammadde olarak selüloz kullanılırsa, bazı stokiometri örnekleri aşağıdaki eşitliklerle gösterilebilir:

Piroliz : $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5\ CO + 5\ H_2 + C$ (2.20)

Kısmi Oksitleme : $C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5\ CO + CO_2 + 5\ H_2$ (2.21)

Su Buharı ile Reformlama : $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6\ CO + 6\ H_2$ (2.22)

Biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünün enerji içeriği değiştirilebilmektedir. Düşük enerji içerikli gazlar (3.92-11.78 MJ/m^3), biyokütle hammaddesi ile hava doğrudan temas ettiğinde oluşmaktadır. Bu durum, gazlaştırma prosesi sırasında havadan gelen azot ile gaz ürünün seyrelmesinden kaynaklanmaktadır. Orta seviyede enerji içeren gazlar (11.78-27.48 MJ/m^3), doğrudan ısıtılan biyokütle gazlaştırıcılarında oksijen kullanıldığında ve ısı transferinin inert bir katı ortam yoluyla gerçekleştiği dolaylı olarak ısıtılan biyokütle gazlaştırıcılarında hava kullanıldığında elde edilebilmektedir. Gazlaştırıcının dolaylı olarak ısıtılması, gaz ürünün havadaki azot ile seyrelmesini ortadan kaldırır ve onu gazlaştırma ürünlerinden ayrı tutar. Yüksek enerji içerikli gaz ürünler (27.48-39.26 MJ/m^3), gazlaştırma koşulları, metan ve diğer hafif hidrokarbonların oluşumunu arttıracak şekilde seçildiğinde veya bu yakıt bileşenlerinin gaz üründeki konsantrasyonlarını arttırmak amacıyla, gazlaştırmadan hemen sonra bir saflaştırma işlemi uygulandığında üretilebilmektedir. Doğal gazdaki baskın yakıt bileşeni metandır ve üst ısıl değeri 39.73 MJ/m^3 değerindedir [7].

Selüloz, temsili bir hammadde bileşimi olarak seçilirse, biyokütlenin gazlaştırılması sırasında meydana gelen başlıca reaksiyonların bazıları için etalpi değişimleri Tablo 2.6'da görülmektedir.

Tablodan görüldüğü gibi, bir çok stokiometrinin mümkün olmasına rağmen, varsayıma dayanan su buharı ile gazlaştırma için listelenen reaksiyonların çoğu 300 ve 1000 K'de endotermiktir. CO_2'nin aynı anda oluşumu ile birlikte metan da oluşursa, proses ilerledikçe daha ekzotermik hale gelmektedir. Kısmi

oksitleme reaksiyonları, düşük oksijen seviyeleri hariç tutulursa ekzotermiktir. Piroliz reaksiyonlarının endotermikliğinin ve ekzotermikliğinin derecesi ürün dağılımına bağlıdır. Karbon monoksit oluşumu düşerken ve metan ile karbonun oluşumu artarken eğilim ekzotermik proses yönünde ilerlemektedir.

Tablo 2.6: Selülozun Gazlaşma Reaksiyonları için Stokiometri ve Entalpi Değişimleri

Proses	Stokiometri	Sıcaklık (K)	Entalpi (kJ)
Piroliz	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5\ CO + 5\ H_2 + C$	300	180
		1000	209
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5\ CO + CH_4 + 3\ H_2$	300	105
		1000	120
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 4\ CO + CH_4 + C + 2\ H_2 + H_2O$	300	-26
		1000	-16
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3\ CO + CO_2 + 2\ CH_4 + H_2$	300	-142
		1000	-140
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 3\ CO + CH_4 + 2\ C + H_2 + 2\ H_2O$	300	-158
		1000	-152
	$C_6H_{10}O_5 \rightarrow 2\ CO + CO_2 + 2\ CH_4 + C + H_2O$	300	-274
		1000	-276
Kısmi Oksitleme	$C_6H_{10}O_5 + 0.5\ O_2 \rightarrow 6\ CO + 5\ H_2$	300	71
		1000	96
	$C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 6\ CO + 4\ H_2 + H_2O$	300	-172
		1000	-142
	$C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5\ CO + CO_2 + 5\ H_2$	300	-213
		1000	-180
	$C_6H_{10}O_5 + 1.5\ O_2 \rightarrow 6\ CO + 3\ H_2 + 2\ H_2O$	300	-414
		1000	-389
	$C_6H_{10}O_5 + 1.5\ O_2 \rightarrow 4\ CO + 2CO_2 + 5\ H_2$	300	-498
		1000	-464
	$C_6H_{10}O_5 + 2\ O_2 \rightarrow 3\ CO + 3\ CO_2 + 5\ H_2$	300	-778
		1000	-745
Su Buharı ile Gazlaştırma	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6\ CO + 6\ H_2$	300	310
		1000	322
	$C_6H_{10}O_5 + 2\ H_2O \rightarrow 5\ CO + CO_2 + 7\ H_2$	300	272
		1000	310
	$C_6H_{10}O_5 + 3\ H_2O \rightarrow 4\ CO + 2\ CO_2 + 8\ H_2$	300	230
		1000	276
	$C_6H_{10}O_5 + 7\ H_2O \rightarrow 6\ CO_2 + 12\ H_2$	300	64
		1000	137
	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 4\ CO + CO_2 + CH_4 + 4\ H_2$	300	64
		1000	85
	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 2\ CO + 2CO_2 + 2CH_4 + 2\ H_2$	300	-184
		1000	-175

Yüksek enerji içerikli gazlar elde edilmek istenirse, ısıl değerleri diğer yakıt bileşenlerinden, karbon monoksitten ve hidrojenden önemli ölçüde yüksek olan metanın ve diğer hafif hidrokarbonların oluşumunu arttıracak şekilde

gazlaştırma prosesi çalıştırılmalıdır. Daha sonra gösterileceği gibi, biyokütlenin pirolizi ve su buharı ile gazlaştırılması belli koşullar altında kendilerini sürdürebilmektedir. Bu dönüşüm tiplerinin herbiri büyük tesislerde ispatlanmıştır.

Biyokütlenin gazlaştırılmasının daha ayrıntılı olarak anlaşılabilmesi için, öncelikle kömürün gazlaştırılmasından bahsetmek gereklidir. Kimyasal ürünler ve kimyasal ara maddeler gibi çeşitli uygulamalar için kömürün gazlaştırılarak, gazın üretilmesi uzun yıllardır bilinmektedir. Bu güne kadar kömürün gazlaştırılmasının en büyük uygulamaları, piroliz ve kısmi oksitleme prosesleri ile, başlıca yakıt bileşenlerini hidrojenin, karbon monoksitin ve metanın oluşturduğu gaz yakıtın üretilmesi oluşturmaktadır [7].

Kömürün gazlaştırılma kimyasının genellikle, karbon, oksijen ve su buharının aşağıdaki reaksiyonlarını kapsadığı görülmektedir. 298 K'de her bir reaksiyon için standart entalpi değişimi şöyledir:

Gazlaştırma:	(1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.5 kJ	(2.23)
	(2) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131.3 kJ	(2.24)
	(3) $C + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	+90.2 kJ	(2.25)
	(4) $C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$	+172.4 kJ	(2.26)
Kısmi Oksitleme:	(5) $C + 0.5\ O_2 \rightarrow CO$	-110.5 kJ	(2.27)
Su Gaz Şifti:	(6) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41.1 kJ	(2.28)
Metan Oluşumu:	(7) $2\ CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247.3 kJ	(2.29)
	(8) $CO + 3\ H2 \rightarrow CH4 + H2O$	-206.1 kJ	(2.30)
	(9) $CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-165.0 kJ	(2.31)
	(10) $C + 2\ H_2 \rightarrow CH_4$	-74.8 kJ	(2.32)

Teoride, gazlaştırma prosesleri o şekilde tasarlanır ki, ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar termal açıdan denge halinde olur. Buna örnek olarak, (2) ve (5) no'lu reaksiyonlar dikkate alındığında, besleme hızları, açığa çıkan ısı gerekli olan ısıya eşit olacak şekilde kontrol edilebilir. Bu varsayım durumunda, gerekli olan oksijen, karbonun molü başına 0.27 mol'dür; gerekli olan su buharı ise, karbonun molü başına 0.45 mol'dür ve oksijenin su buharına molar oranı 0.6'dır.

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad +131.3\ kJ \tag{2.33}$$

$$1.2\ C + 0.6\ O_2 \rightarrow 1.2\ CO \qquad -131.3\ kJ \tag{2.34}$$

$$\text{Net}: 2.2\ C + H_2O + 0.6\ O_2 \rightarrow 2.2\ CO + H_2 \tag{2.35}$$

Kömür gazlaştırma sistemlerinde çok sayıda reaksiyon aynı anda meydana gelir ve bu prosesi burada belirtildiği gibi tam olarak kontrol etmek mümkün değildir. Fakat, sıcaklığın, basıncın, reaktanların ve recycle ürünlerinin besleme hızları, reaksiyon süreleri ve oksijenin su buharına oranının dikkatli şekilde seçilmesiyle istenen belirli ürünlerin arttırılması genellikle mümkündür. İstenen ürün, yüksek enerjili gaz yakıt olduğunda, yüksek basıncın, düşük sıcaklığın ve recycle edilen hidrojenin seçimli olarak kullanılması, net gaz yakıt üretiminin tümünün metan formunda olmasıyla sonuçlanabilmektedir.

Kömür gazlaştırıcılarının dizaynları, birbirlerinden çok farklı olabilmektedir. Modern kömür gazlaştırma prosesleri bir seri operasyondan oluşur. Bunlar :

- kömürün kırılması, öğütme, kurutma ve gerekliyse ön işlem;
- kömürün gazlaştırıcıya beslenmesi,
- kömürün gazlaştırıcıda gerekli sıcaklık ve basınçta yeterli süreyle reaktif gazlar ile temas etmesi;
- katı, sıvı ve gaz ürünlerin uzaklaştırılması ve ayrılması;
- Alt akım ürünlerinin iyileştirilmesi ve stabilize edilmesi
- katı ve sıvı atıkların, tozların, ince parçaların ve emisyonların uzaklaştırılmasıdır.

Gazlaştırıcı çalışma sıcaklıkları 500-1650°C arasında değişir, basınç ise atmosferik basınçtan 7.6 MPa'a kadar değişmektedir. Besleme hammaddesi lump (parça) kömür veya pulverize kömürdür [7].

Bazı kömür gazlaştırma proseslerinden elde edilen ham gaz ürünlerin ısıl değerlerinin ve bileşimlerinin karşılaştırılması Tablo 2.7'te görülmektedir.

İleri biyokütle gazlaştırma sistemlerinin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesi çabaları, kömürün gazlaştırılması için harcanan çabalar kadar yaygın değildir. Ancak, gaz yakıtların üretilmesi için biyokütlenin gazlaştırılması ile ilgili olarak önemli miktarda araştırma ve pilot tesis çalışmaları 1970'den itibaren gerçekleştirilmektedir. Birkaç proses ticari hale gelmiştir.

Tablo 2.7: Bazı Gazlaştırma Proseslerinin Çalıştırıldığı Sıcaklık ve Basınçlar ile Tipik Gaz Ürünlerin Isıl Değerleri ile Bileşimlerinin Karşılaştırılması

Proses Tipi	Proses	Şartlar		Üst Isıl Değer (MJ/m^3)		Ham Gaz Bileşimi, kuru mol %					
		(°C)	(MPa)	Su Buh. - O_2	Su Buh.- Hava	H_2	CO	CH_4	CO_2	N_2	Diğer
Sabit Yatak	Lurgi (Kuru Kül)	621-760	2.43-3.14	11.86	---	40	21	10	28	---	1
	Lurgi (Kuru Kül)	621-760	2.43-3.14	---	7.08	25	16	5	14	39	1
	Lurgi (Cüruflaştırıcı)	1296-1371	2.53	14.25	---	28	61	8	2	2	---
	Ruhr 100	1927	10.13	13.31	---	32	22	16	28	2	---
	Wellman-Galusha	1315	30.40	---	6.60	15	29	3	3	50	---
Akışkan Yatak	Winkler	816-982	0.10-0.61	10.80	---	42	33	3	21	1	0.3
	Winkler	816-982	0.10-0.61	---	4.63	13	21	1	7	58	0.2
	Synthane	982	3.55-7.09	15.90	---	28	17	24	29	0.8	1.3
	CO_2 Acceptor	871	1.01-1.52	17.28	---	54	17	21	7	0.2	1.4
	U-Gas	1038	2.43	---	5.89	13	19	5	10	52	0.7
Entrained	Bi-Gas	927-1482	2.03	14.92	---	24	44	16	14	0.6	1.4
	Koppers-Totzek	1816	0.10	11.78	---	37	56	0	6	1.1	0.3
	Texaco	1093-1371	2.74	11.78	---	45	45	1	9	---	---
	Shell Oil co.	1482	Yüksek	11.78	---	31	67	---	2	---	---
Ergimiş Banyo	ATGAS	1427	---	17.94	---	10	70	20	---	0.7	---
	Molten Salt	649-982	---	12.92	---	45	34	7	13	0.4	0.3
	Molten Salt	982	---	---	5.65	(10)	18	(10)	7	64	1.3

Biyokütlenin gazlaştırılmasının kimyası, kömürün gazlaştırılma kimyasına oldukça benzemektedir. Her iki katının da termal bozunması sonucunda esasen aynı gazların bir karışımı oluşmaktadır. Ancak biyokütle, kömürlerin çoğundan daha reaktiftir. Biyokütle, kömürden daha fazla organik madde içermektedir; biyokütlenin gazlaştırılması, kömürün gazlaştırılmasına göre daha ılımlı koşullar altında gerçekleştirilmektedir ve biyokütleden elde edilen pirolitik çarlar, pirolitik kömür çarlarına göre daha reaktiftir. Karışımdaki spesifik gazların termodinamik denge konsantrasyonları; karbon, hidrojen ve oksijen miktarına,

sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Kömür hammaddeleri ile çalışıldığında, basıncın artması, hidrojenin ve karbon monoksitin denge konsantrasyonlarının düşmesine, metanın ve karbondioksitin konsantrasyonlarının artmasına yol açmaktadır. Bunun yanısıra, kömür ile çalışıldığında, metan oluşumu düşük sıcaklıklarda kolaylaşır; yüksek sıcaklıklarda ise, karbon monoksit ve hidrojen dominanttır. Biyokütlenin ana bileşenleri olan yüksek oksijen içerikli selülozlar ve hemiselülozların, kömürdeki oksijence fakir karbonlu maddelere göre daha yüksek reaktiviteye sahip olmalarından dolayı, biyokütle, kömüre göre daha düşük sıcaklıklarda gazlaşmaktadır. Oksijen ve su buharı gibi koreaktanların biyokütle sisteminde bolca bulunması; reaksiyon hızlarında, gaz ürünlerin bileşimlerinde, verimlerinde ve seçicilikte önemli değişimlere neden olmaktadır.

Biyokütle hammaddeleri yüksek oranda uçucu madde içermektedir. Örneğin tipik bir kömürün uçucu madde içeriği % 30-45 arasında iken, bu değer odunda % 70-90'dır. Çoğu biyokütle hammaddelerinin relatif olarak büyük bir fraksiyonu düşük ve orta sıcaklıklarda kolayca uçucu hale gelmektedir ve bu organik uçucular hemen gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir. Çoğu biyokütle hammaddesinin pirolitik gazlaştırılması sonucunda oluşan çarlar yüksek reaktiviteye sahiptir ve hızla gazlaşmaktadır. Piroliz için gereken ısı, genellikle bir gaz yakıtın yakılmasıyla üretilmektedir. Özellikle besleme hammaddesine, ısıtma hızına, piroliz sıcaklığına ve reaktörde bekleme süresine bağlı olarak değişen miktarda çar, katran, yağlı sıvılar, gazlar ve su buharı oluşmaktadır. Biyokütle ve atık biyokütle için su buharı gazlaştırması genellikle 300-375°C civarında başlamaktadır [7,30].

Biyokütlenin termal gazlaştırılmasından oluşan istenmeyen emisyonlar ve yan ürünler; partiküler maddeyi, alkali ve ağır metalleri, yağları, katranı ve sulu kondensatları içerebilmektedir. Yüksek öncelikli araştırma konularının biri, gazlaştırıcıyı terk ettikten sonra gazı soğutmaya gerek kalmadan, gaz türbinlerini çalıştıran ileri güç çevrimleri için uygun gaz yakıtı temin etmek için, biyokütle gazlaştırmaya izin veren sıcak gaz arıtma yöntemlerinin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Mevcut olabilen istenmeyen partiküler maddenin uzaklaştırılmasıyla gaz türbinlerinin kanatçıklarında erozyon ve korozyonun

ortadan kaldırılması önemlidir. Katranların ve kondanse olabilen maddelerin uzaklaştırılması da gerekli olabilmektedir. Ayrıca, gaz üründeki duyulur ısının kullanılması, toplam termal verimi yükseltmektedir. Belirli alt akım kimyasal sentezleri ve yakıt olarak kullanım gibi, türbin içermeyen gaz uygulamaları da, temiz, basınçlı sıcak gazları temin eden proseslerden yararlanabilmektedir.

Konvansiyonel piroliz koşulları altında, biyokütle pirolizinin birincil ürünleri; gaz, sıvı, çar ve sudur. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça gaz verimi yükselmektedir. Piroliz, yeşil haldeki veya ön kurutması yapılmış biyokütleye de uygulansa, her iki durumda da su oluşmaktadır. Biyokütle, gazlaştırıcıda kururken su açığa çıkar ve biyokütle tamamen kurutulmuş olsa bile, oluşan reaksiyonlar sonucunda ürün olarak su açığa çıkmaktadır. Reaktörden hızla tahliye edilmedikçe, bu suyun ilave edilen beslemedeki su veya su buharı ile proseste birlikte davrandığı sanılmaktadır. Belirli koşullar altında, odunsu biyokütlenin su buharı ile gazlaştırılması sırasında açığa çıkan ekzotermik ısı, harici bir ısı kaynağı veya oksijenin kullanılması ihtiyacını ortadan kaldırmaya yeterlidir. Bazı araştırmacılara göre, kendi kendine devam edebilen su buharı gazlaştırması, biyokütle hammaddeleri ile gerçekleştirilebilmektedir .

Pirolitik gazlaştırma proseslerinin en yenilerinden biri, dolaylı olarak ısıtılan akışkan yatak sistemidir. Bu sistem, ısı transfer ortamı olarak kum içeren iki akışkan yatak reaktörünü kullanmaktadır. Piroliz reaktöründe oluşan çarın yanması, yanma reaktörü içerisinde hava ile meydana gelmektedir. Açığa çıkan ısı, piroliz reaktöründeki yanabilir fraksiyonların pirolizi için gereken enerjiyi temin etmektedir. Isı transferi, sıcak kumun 950°C'deki yanma reaktöründen 800°C'deki piroliz reaktörüne akmasıyla ve kumun yanma reaktörüne geri döndürülmesi ile gerçekleşmektedir. Bu konfigürasyon, yanma ve piroliz reaksiyonlarını birbirinden ayırır ve havadaki azotu piroliz gazından ayrı tutar. Azot ayırmayı dikkate almadan; shifting, scrubbing ve metanlaştırma işlemleriyle doğalgazın yerini alabilecek yüksek enerji içerikli gazı iyileştirebilecek bir gaz ürün meydana getirir [7,30].

Birçok termal dönüşüm prosesi, biyokütlenin ve tam yanma için gereken stokiyometrik miktardan daha az miktarda oksijenin temin edildiği kısmi oksitleme prosesleri olarak sınıflandırılmaktadır. Bu tür sistemler için, hem hava hem de oksijen kullanılmaktadır. Oksijen, hava verilerek temin edildiğinde, orta enerjili gazlara göre daha yüksek konsantrasyonlarda hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit içeren düşük enerjili gazlar oluşmaktadır. Saf oksijen veya oksijence zenginleştirilmiş hava kullanıldığında ise, daha yüksek enerjili gazlar elde edilmektedir. Bazı kısmi oksitleme proseslerinde, aynı reaktör bölgesinde çeşitli kimyasal reaksiyonlar aynı anda meydana gelebilmektedir. Diğerlerinde, reaktör bazı bölgelere ayrılabilir. Bunlar: ikinci bölgedeki pirolizin gerçekleşmesi için gereken ısıyı temin eden bir yanma bölgesi, kurutma için belki de üçüncü bir bölgedir; toplam etki kısmi oksitlemedir.

Su buharı ile karbonun endotermik reaksiyonu sonucunda hidrojen ve karbon monoksitin oluşması amacıyla, bazı gazlaştırma işlemlerinde su buharı hava ile karıştırılmaktadır. 19 yy.'ın bitiminde taze ve atık biyokütleden düşük enerji içerikli gaz elde etmek için gazlaştırıcıların çalıştırıldığı bu işlem yaygın bir uygulamaydı. Bu gazlaştırıcılardan elde edilen gaz 5.9 MJ/m3 civarında ısıl değere sahipti ve beslenen hammaddedeki enerji içeriğinin yaklaşık yarısı gaza geçmekteydi. Ardışık piroliz-su buharı reformlama cihazında biyokütlenin buharla gazlaştırılmasının incelenmesi, gazlaşmanın iki adımlı bir proseste meydana geldiğini göstermiştir. 300-500°C aralığındaki sıcaklıklarda, biyokütleden uçucu bileşikler açığa çıkmakta ve bir miktar kalıntı çar oluşmaktadır. Yaklaşık 600°C'de uçucu bileşikler reformlanarak sentez gazı üretilmektedir. Kondanse olabilen katranlar, yağlar ve zift, su buharı ile reformlama reaksiyonlarıyla, orijinal besleme maddesinin ağırlıkça % 10'undan daha düşük değerlere azaltılmaktadır. Sıcaklık ve bekleme süresi arttıkça, çar ve katran verimleri düşmekte, gaz verimi ise yükselmektedir.

Sentez gazı üretimi için biyokütlenin su buharı ile gazlaştırılmasında bariz bir ilerleme, mümkün olduğunca çok charın ve sıvı ürünün gazlaştırılması amacıyla yüksek sıcaklıklarda ve katalizör kullanılarak yapılmıştır.

Biyokütleden sentez gazı üretmek için potansiyel bir yol, suyun sıvı fazda veya yüksek sıcaklık ve hidrostatik basınçta akışkan fazında olduğu koşullar altında gerçekleşen gazlaştırmadır. Herhangi bir potansiyel katalizör kullanılmadan, saf suda, selülozun monomerik birimi olan glukozun çözeltileri kullanılarak, laboratuvar ölçekli bir plug-flow reaktörde araştırmalar yapılmıştır. (Suyun kritik sıcaklığı ve basıncı : 374.1°C ve 22.119 MPa'dır.)

Suyun kritik sıcaklığının altında gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerinde ya çok az gazlaşma olmuş ya da hiç olmamıştır. 374°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, relatif olarak belirgin bir sentez gazına dönüşüm başlamıştır. Çar oluşumu gözlenmemiştir. Gaz üründeki hidrojenin verimi ve derişimi ile H_2/CO molar oranı sıcaklığın yükselmesiyle önemli artışlar göstermiştir. Bu koşullar altında biyokütlenin gazlaştırılmasının, heterojen katalizli sistemlere göre daha düşük sabit ve işletme masraflı homojen kataliz için eşsiz bir fırsat sunduğu söylenebilir [7].

Hydrogasifiaction prosesinde, gazlaştırma hidrojen ortamında gerçekleştirilmektedir. Hydrogasifiaction ile ilgili olarak yürütülen araştırmaların çoğu, sonuç ürün olarak metanı hedeflemektedir. Bu yaklaşım, sentez gazının ardışık olarak üretilmesini ve metan üretmek amacıyla karbonmonoksitin hidrojen ile metanasyonunu kapsamaktadır. Diğer bir yol, beslemenin hidrojen ile doğrudan reaksiyonunu kapsamaktadır [7].

2.4 Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Önemli Organik Bileşenleri

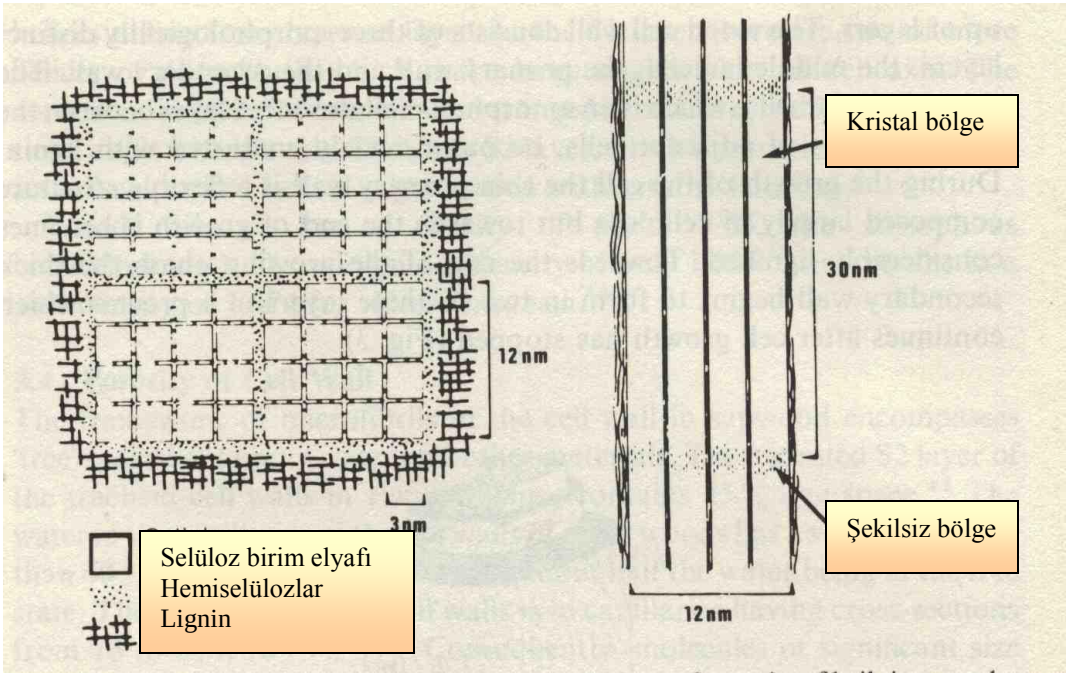
Bitkilerin birincil organı yapraklardır. Yapraklar iki temel fonksiyonu gerçekleştirir. Birincisi suyu ve bitkinin gelişmesi için gerekli maddeleri taşımak, ikincisi ise gıda maddelerini üretmektir. Bu temel fonksiyonların hızı bitkinin güneş enerjisini alma miktarına bağlıdır. Tarımsal ürünlerde güneş enerjisinin %10'u son ürünlere dönüştürülür; ağaçlarda ise, ancak %1'i son ürünlere dönüştürülür.

Yapraklar farklı miktarlarda klorofil ve karotenoidler, karbohidratların fazlası, bitkilerin metabolik modeline özel organik maddeler, mineral tuzlar ve yağlar

içerirler. Esas büyümesi sona erdikten sonra yaprakların çeneklerinde, şeklinde ve kalınlığında büyük bir değişim meydana gelmez [31].

Biyokütlelerin temel bileşenlerini holoselüloz (selüloz+hemiselüloz), lignin, yağlar, proteinler, basit şekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar ve kül oluşturur. Her bileşenin kompzisyonu, biyokütlenin türüne, bitki dokusuna, gelişme aşamasına ve gelişme koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sert odunsularla, yumuşak odunsular arasında önemli farklar bulunmaktadır. Sert odunsular; selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif maddelerce daha zenginken; yumuşak odunsularda lignin oranı daha yüksektir. Ekstraktif maddeler ve inorganik yapılar farklı temel özellikler gösterirler [31].

Bitkiler mikro elyaflardan oluşmuşlardır. Bitkileri oluşturan her bir mikro elyaf 40 selüloz molekülünden oluşur ve selüloz molekülleri birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanırlar. Bitkilerdeki mikro elyaflarda kristal yapılar birbirlerinden amorf yapılar ile ayrılırlar. Şekil 2.1'de mikro elyafların yapısı görülmektedir [31].



Şekil 2.4: Mikro elyafların yapısı [32]

Selüloz mikro elyafları yaklaşık olarak 3.5 nm genişliğinde hemiselüloz ve lignin yapıları tarafından çevrelenmektedir. Ligninin kalınlığı bitkinin türüne

göre farklılıklar göstermektedir. Fengel [32] tarafından mikro elyaf yapısı için önerilen modelde, selüloz elyaflarının selülozdan daha küçük moleküllü olan hemiselüloz tarafından sarıldığı ve bu elyaflardan 64 tanesinin birlikte hemiselüloz ve ligninle sarıldığı belirtilmektedir. Hemiselüloz, mikro elyafların yüzeyinde lignine kimyasal bağlarla bağlanır ve lignin, selüloz ve hemiselülozun şeker ve alkollere parçalanmasını engeller [32].

2.4.1 Selüloz

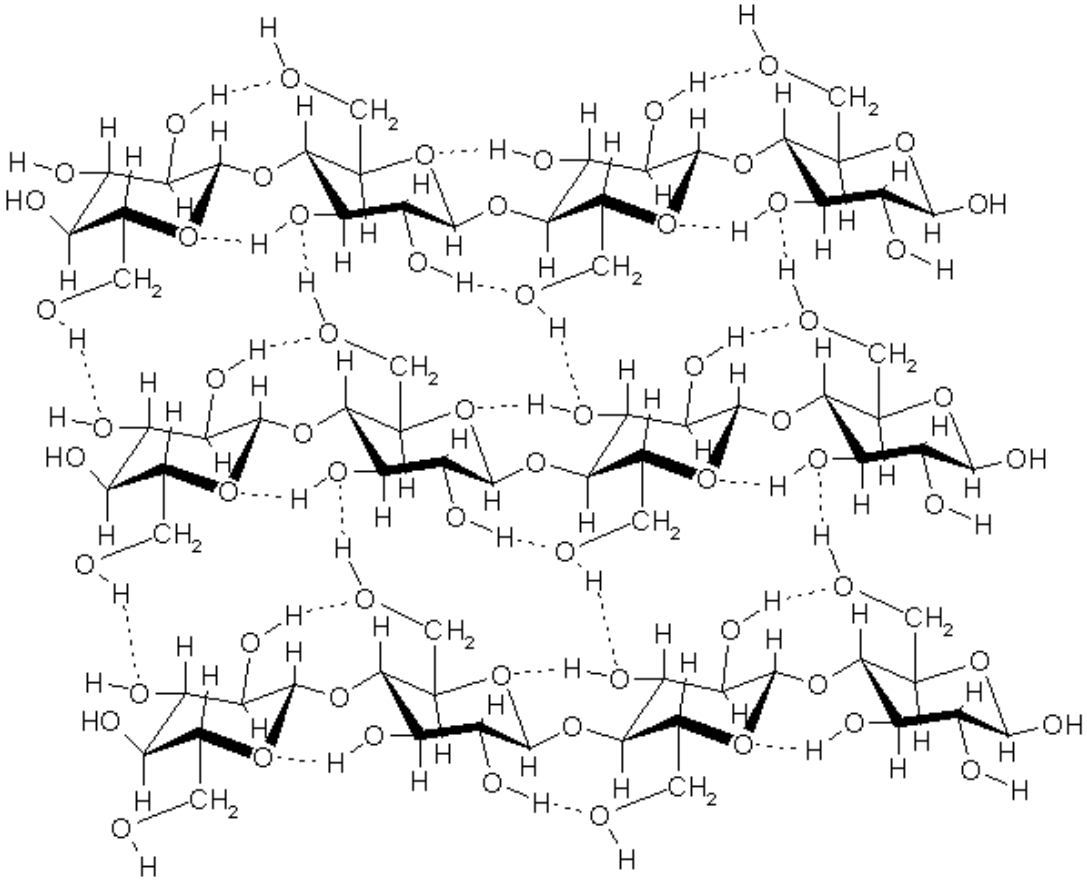
Selüloz, karbonun biyokütlede bulunan en genel şeklidir. Odunun ana bileşeni olup, doğada en bol bulunan yenilenebilir organik moleküldür. Selüloz da nişasta gibi ($C_6H_{10}O_5$) genel formülüne sahip bir polisakkarittir. En çok bulunan iskelet polisakkaritlerden olup bitkilerin hücre duvarlarının temel bileşenidir. Kuru odun kütlesinin % 40-50'sini oluşturur.

Doğada bulunan organik maddelerin en bol bulunanı olan selüloz, başta inülin olmak üzere diğer polisakkaritlerle ve özellikle yaşlanmış bitkilerde karbohidrat olmayan maddelerle, lignin ve kitin maddeleriyle birlikte sertleşmiş olarak bulunur. Pamuk ve iyi süzgeç kağıdı hemen hemen saf selülozdur. Saf selüloz mikroskop altında ipliksel bileşim gösterir ve polarize ışıkta çift kırılma gösterir. Suda hiçbir şekilde çözünmez, fakat derişik sülfat asidinde çözünerek amiloid denilen hidroselüloza dönüşür. Sülfat asidinde % 72, klorür asidinde % 40 ve fosfat asidinde % 85 çözünür. Bu çözünmeler hidrolizden ileri gelir. En iyi şekilde amonyaklı bakır hidroksit $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ (Schweizer belirteci) çözeltisinde çözünür. Asitlerin seyreltik çözeltileriyle selüloz kolay hidrolizlenir. % 72 çinkoklorür ve sulu alkali hidroksitler selülozu şişirirler ve bazı küçük moleküllerini çözündürürler. Derişik anorganik asitlerle hidrolizlenmekle sellobioz disakkariti üzerinden son ürün glikoza dönüşür. Selüloz D-glukopiranoz birimlerinin β-1,4 bağlanmasıyla meydana gelmiştir.

Selüloz molekülünün 50-100 selüloz birimlerinden (yaklaşık 10000 β-1,4 bağlı D-glukopiranoz) meydana geldiği ileri sürülmektedir. Molekül ağırlığı 100000-2000000 arasında değişir. X ışınları kırınım yöntemi ile selülozun kısmen kristalsi (% 45-65) kısmen de amorf (% 35-55) bölgelerden ibaret olduğu

anlaşılmıştır. Selüloz molekülleri uzun iplikler halinde olup bu ipliklerin yanyana birlikte olmasıyla selüloz meydana gelmiştir. Havada kurutulmuş selüloz % 6-12 nem içerir ve bu nem 100°C'de uzaklaştırılabilir. Ama kurutulmuş selüloz su çekicidir ve havada yeniden nem çeker.

Selülozun % 18 NaOH çözeltisiyle muamelesinde bir kısmı çözünür. Bu alkalide çözünmeyen kısmına α-selüloz ve çözeltiye geçen kısmın asetik asit ilavesiyle çöken kısmına β-selüloz, ve asetik asid ile çökmeyip çözeltide kalan kısmına da γ-selüloz denilmektedir [33].

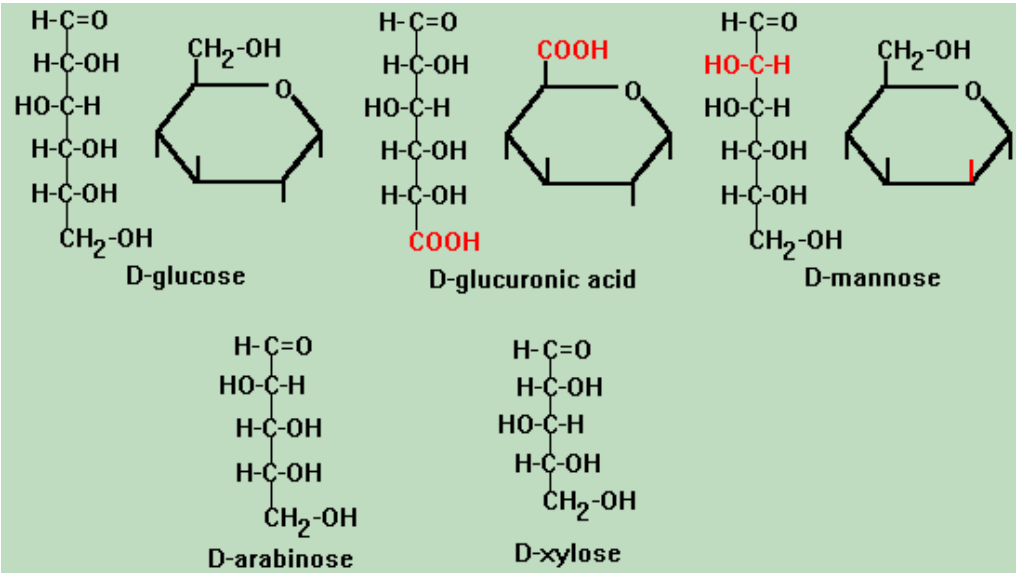


Şekil 2.5 Selülozun yapısı [34]

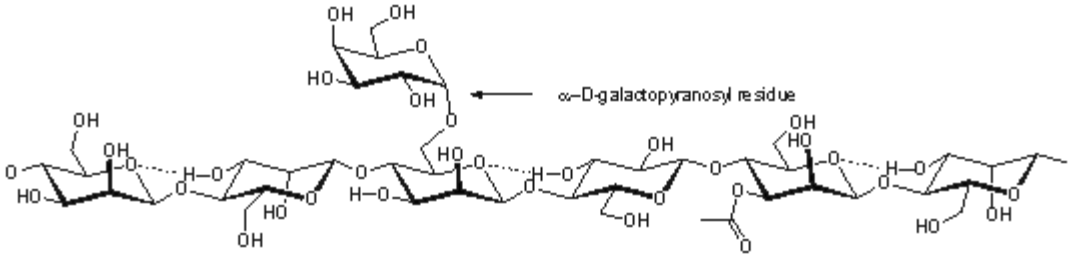
2.4.2 Hemiselüloz

Hemiselülozlar, hücre duvarlarında selüloz ile birlikte ortaya çıkan kompleks polisakkaritlerdir. Fakat, selülozların aksine, hemiselülozlar seyreltik alkalide çözünürler ve farklı ağaçsı ve otsu biyokütle türleri arasında önemli ölçüde

değişen dallanmış yapılardan oluşurlar. Birçoğu $(C_5H_8O_4)_n$ genel formülüne sahiptir. Pentosan'lar olarak adlandırılırlar ve hidroliz sonucunda heksoslar yerine pentosları oluştururlar. Ancak bazı hemiselülozlar heksos birimlerini içerirler. Hemiselülozlar genellikle 50-200 monomerik birimden ve birkaç basit şeker birimlerinden oluşurlar. En sık rastlanan türü olan ksilen, 1 ve 4 pozisyonlarından bağlı D-ksiloz birimlerinden oluşurlar. Ksilen, doğal durumunda birlikte bulunduğu poliglukoronik asit ile yakından ilişkilidir ve dekarboksilasyon ile ondan üretilebilmektedir. Diğer hemiselülozlar; polimerik zincirde 30:70 oranlarındaki D-glukoz ve D-mannoz'dan oluşan glukomannaz ve polimerik zincirde 2:10:30 oranlarındaki D-galaktoz ve D-mannoz'dan oluşan galaktoglukomannaz'dır. Pentosanlar; mısır koçanlarında, mısır saplarında ve saman-kepek biyokütlelerinde büyük miktarda (%20-40) ortaya çıkarlar. Ksilenler, yumuşak odunlarda ve sert odunlarda numunenin kuru ağırlığının sırasıyla %10 ve %30'a varan oranlarda bulunurlar; oysa mannanlar kuru ağırlıkça yumuşak odunlarda yaklaşık %15 ve sert odunlarda % birkaç değerinde bulunurlar [7]. Hemiselülozun selüloza nazaran daha amorf bir yapısı vardır ve molekül ağırlığı daha düşüktür ve bu da yüksek çözünürlüğünü ve hidrolize olan duyarlılığını açıklamaktadır [7,32].



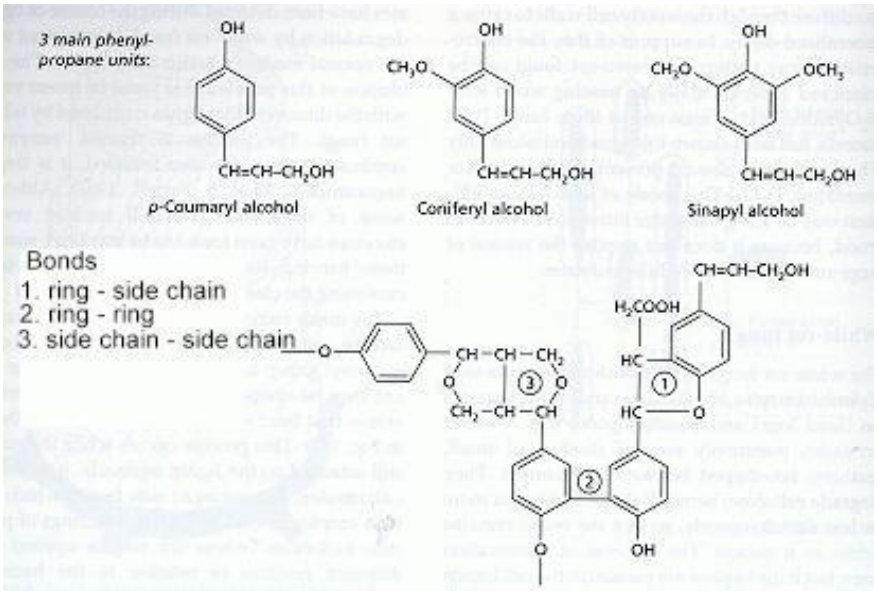
Şekil 2.6: Hemiselülozu oluşturan birimler [35]



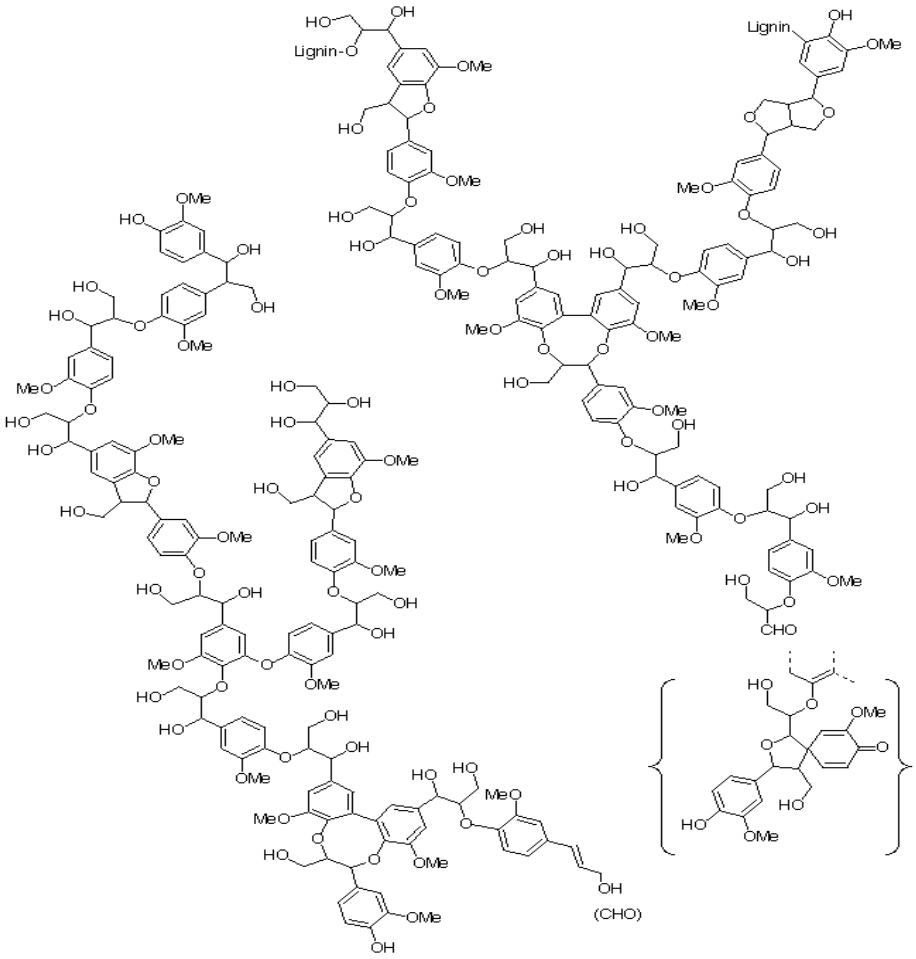
Şekil 2.7: Hemiselülozun genel yapısı [36]

2.4.3 Lignin

Lignin, odun hücrelerini bir arada tutan bir grup fenolik polimerden oluşan ve bitki hücre duvarlarına sağlamlık ve sertlik sağlayan ve selülozdan sonra bitkilerde en çok bulunan ikinci bileşendir. Lignin çeşitli proseslerle izole edilebilmekte; bağlayıcı, yapıştırıcı ve çeşitli kimyasalların üretiminde ham madde olarak kullanılmaktadır [37]. Lignin makromolekülü, 3 adet aromatik alkol olan p-kumaril alkol (p-coumaryl alcohol), koniferil alkol (coniferyl alcohol) ve sinapil (sinapyl alcohol) alkolün polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Ana yapısı ise, çeşitli kimyasal bağlarla bağlı olan fenilpropan molekülüdür. Ligninin yapısını oluşturan uygun dört tip bağ vardır . Bunlar; doymuş alifatik gruplar, karbonil grubu, aromatik halkalardan oluşan aromatik grup ve hidroksil grubu bağlarıdır [38,39]. Lignin genel olarak biyokütlelerin sklerenkima, trakeidler ve ksilem borularında bulunur [40]. Lignin, alkolik hidroliz esnasında düşük sıcaklıklarda çözünmez. Buna karşılık uygun çözücülerin kullanılması halinde yüksek sıcaklıklarda ligninin büyük kısmı çözünür. Lignin bitkinin yaşına ve türüne bağlı olarak bitki ağırlığının ortalama % 20-30'unu oluşturur. Şekil 2.9'da ligninin yapısı görülmektedir [38].



Şekil 2.8: Ligninin üç ana bieşeni [41]



Sekil 2.9: Ligninin genel yapısı [38]

2.4.4 Ekstraktif maddeler

Eksraktif maddeler; hücre içinde ve aralarındaki boşluklarda bulunup, hücre duvarı yapısına katkısı olmayan, çok sayıda kimyasal bileşenden oluşan yapılardır [42]. Ekstraktifler nötral çözücülerle odundan ekstrakte edilebilen komponentler olarak tarif edilir. Genellikle ekstraktifler kuru odunun yaklaşık olarak % 1-5'ini kapsar; ama, bu fraksiyonda kimyasal çeşitlilik dolayısıyla büyük endüstriyel ve bilimsel ilgi vardır. Çoğunlukla temel yağ olarak adlandırılan uçucu ekstraktiflerin davranışları özel ilgi alanıdır. Bu komponentler siklik hidrokarbonlar (terpen, terpenoidler), polar olmayan alifatik hidrokarbonlar, bazı polar fenoller, alkoller, eterler, aldehitler ve laktonlar içerirler [43]. Bununla beraber, ekstraktif maddelerin odunun sağlamlığında bir rolleri yoktur; fakat, değerli kimyasalların eldesinde önem taşıyıp, aynı zamanda biyokütle yakıtlarının enerji değerine katkıda bulurlar [42].

Odunsu biyokütlelerde başlıca ekstraktif maddeler; alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşiklerdir [38,42]. Ekstraktifler, petrol eteri, eter, diklorometan, benzen, etanol, aseton ve su gibi çözücülerle bitkisel yapıdan uzaklaştırılabilen organik bileşiklerin kompleks karışımıdır. Bu bileşikleri, birincil ve ikincil yapılar olarak ayırmak mümkündür. Birincil yapılar, aslen bütün bitkilerde oluşur. Bu grubu düşük molekül ağırlıklı şekerler, inisitoller, aminoasitler, basit yağlar ve karboksilik asitler temsil eder. İkincil yapılar, genellikle daha komplekstir ve oluşumları muhtemelen tersinirdir. Çoğunlukla parazitlere ve benzerlerine karşı koruyucu ajan olarak önemli fizyolojik fonksiyonlara sahiptirler. Ikincil grubu terpenler ve fenolik bileşikler temsil eder [32].

Ekstraktifleri sınıflandırmanın diğer bir yolu da lipofilik ve hidrofilik olarak ayırmaktır. Lipofilik olanlar; polar olmayan petroleteri, eter ve benzen gibi çözücülerde çözünürken, hidrofilikler suda çözündükleri gibi, genelde aseton ve etanol gibi çözücülerde de çözünürler. Lipofilik ekstraktifler genellikle alifatik bileşikler (başlıca yağ ve vakslar), terpenoidler, steroidler ve fenolik bileşikler

olarak ayrılırlar. Bazı fenolik benzeri bileşikler olan tanninler ve fenolik glikozidler oldukça hidrofiliktir ve suda çözünebilirler.Bununla birlikte, bu iki grup dışında bazı fenolik bileşikler de ekstraktifler arasında yer alır. Çok sayıdaki organik bileşik tipi için önemli bir lipofilik grup da reçinelerdir. Reçine kanallarında bulunan reçineler; reçine asitleri ve monoterpenler başta olmak üzere, terpenoidler ve yağ asidi esterlerini de içerirler. Bu reçineler odunu biyolojik zararlılara karşı korumaktadır. Yağlar, vaks ve sterollerce zengin parenkima hücrelerinde bulunanlar reçinelerdir ve yedek besin temin ederler. Sert odunlar sadece bu tip reçine içermektedirler [32].

Neft yağı (terebentin), çam ağaçlarının uçucu yağı, başlıca mono terpenlerden meydana gelmiştir. Ekstraktifler üzerinde yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu bu komponentleri (ekstraktiflerin) potansiyel besin depolarından bertaraf etme ihtiyacı biyodisel endüstrisini harekete geçirmiştir. Ekstraktif maddelerin detaylı piroliz kimyasına fazla dikkat edilmemiştir. Yakıt partikülleri yanma reaksiyonunun oksijenle meydana gelmesinden önce ayrı olarak parçalanmalıdır. Biyokütlenin ısıtılması sırasında ekstraktif komponentlerin aralarından ilk önce ayrıldığı gösterilmiştir. Kabuk kısmının ekstraktif bileşen fraksiyonunun kabuksuz oduna göre7-8 kat daha fazla bulunması süpriz değildir. Yumuşak odundaki önemli uçucu ekstraktifler, monoterpenler ($C_{10}H_{16}$) ve diğer terpenoidler olarak gösterilmektedir. Diğer araştırmalarda, yaprakların, iğne yapraklıların ve kabukların ileri kimyasal analizinde benzer bulgular belirtilmiştir [43].

Genelde odun içerisinde düşük miktarlarda da olsa başka tip polisakkaritler de mevcuttur. Odunların ve çoğu bitkinin hücre duvarlarında pektinler adı verilen pektik maddeler bulunmaktadır. Bunlar polisakkaritlerin kompleks bir grubu olup, ana polimerin temel bileşeni galakturonik asitlerdir [38].

Ayrıca, biyokütlelerin yapısında çeşitli mineral tuzlar da bulunmaktadır. Mineral tuzlar bitkinin kökleri yardımıyla su ile topraktan emilmektedir. Mineral tuzları biyokütlenin ekstraktif maddeleri arasında saymak mümkündür [38].

2.5 Türkiye'de Biyokütle Enerjisi

2.5.1 Türkiye'nin Enerji İhtiyacı

Dünya Enerji Konseyi Türkiye Merkez Komitesi'nce 02/08/2004 tarihinde açıklanan 2003 yılı Genel Enerji Dengesi verilerine göre 2003 yılında Türkiye'de toplam enerji ihtiyacı taş kömürü için 11765 Bin Ton (16166 B.Ton ithal), linyit için 46117 B.Ton, kok (ısıl değeri:7000 Kcal/kg) için 544 B.Ton (509 B.Ton ithal), P. Kok (ısıl değeri:7700 Kcal/kg) için 1715 B.Ton (1669 B.Ton ithal), odun (ısıl değeri:3000 Kcal/kg) için 14991 B.Ton, hayvan ve bitki artığı (2300 Kcal/kg) için 5439 B.Ton, petrol için 30669 B.Ton (32798 B.Ton ithal, 3861 B.Ton ihraç), doğal gaz için $21374*10^6$ m3 (20823*106 m3 ithal), hidrolik enerji için 35330 GWh, jeotermal elektrik enerjisi için 89 GWh, rüzgar enerjisi için 61 GWh, jeotermal ısı enerjisi için 784 B.TEP, elektrik enerjisi için 571 GWh (1158 GWh ithal, 588GWh ihraç), güneş enerjisi için 350 B.TEP olarak belirtilmiştir. Bu değerlerin bin ton petrol eşdeğeri Tablo 2.8 ve Tablo 2.9'da gösterilmiştir [44].

Tablo 2.8: 2003 yılı genel enerji dengesi (Katı Yakıt Bin Ton Petrol Eşdeğeri)

	Taş Kömürü	Linyit	İkincil Kömür	P. Kok	Odun	Hayvan ve Bitki Artıkları	Toplam Katı Yakıt
Yerli Üretim (+)	**1083**	**9723**	-	-	**4497**	**1251**	**16554**
İthalat (+)	10499	0	356	1285	-	-	12140
İhracat (-)	-	5	-	-	-	-	5
Stok Değişimi (+/-)	-299	-5	25	36	-	-	-244
Birncil Enerji İhtiyacı	11283	9713	381	1321	4497	1251	28446
Toplam Enerji İhtiyacı	**11283**	**9713**	**381**	**1321**	**4497**	**1251**	**28446**

T

Tablo 2.8 ve Tablo 2.9'a göre Türkiye toplam enerji ihtiyacının % 77, 61'ini ithal etmektedir. 2002 yılında ise Türkiye toplam enerji ihtiyacının % 68'ini ithal etmiştir. İthal edilen başlıca enerji kaynakları petrol, kömür ve doğal gazdır. Yapılan tahminler ithalatın, önümüzdeki yıllarda giderek artacağını göstermektedir. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları ülkemizin enerji dengesi içinde önemli paylar almamakla birlikte özellikle biyokütle enerjisinden geniş ölçüde yararlanma potansiyeline sahiptir [1].

Tablo 2.9: 2003 yılı genel enerji dengesi (Yakıt Bin Ton Petrol Eşdeğeri) [44]

	Petrol	D. Gaz	Hidr. Enerji	Jeo. Elektrik Ener.	Rüz. Ener.	Elek. Ener.	Jeo. ısı Ener.	Güneş Ener.	Toplam Enerji
Yerli Üret. (+)	**2494**	**510**	**3038**	**76**	**5**	-	**784**	**350**	**23812**
İthalat (+)	34003	18949	-	-	-	100	-	-	**65192**
İhracat (-)	4035	-	-	-	-	51	-	-	**4090**
İhrakiye (-)	644	-	-	-	-	-	-	-	**644**
Stok Değişimi (+/-)	-99	-9	-	-	-	-	-	-	**-352**
İstatis. Hata (+/-)	87	-	-	-	-	-	-	-	**87**
Birncil Enerji İhtiyacı	31806	19450	3038	76	5	49	784	350	**84005**
Toplam Enerji İhtiyacı	**31806**	**19450**	**3038**	**76**	**5**	**49**	**784**	**350**	**84005**

2.5.2 Türkiye'nin Enerji Üretiminde Biyokütle Kaynaklarından Yararlanma Olanakları

Ülkemizde klasik biyokütle kaynaklarından olan odun ile bitki ve hayvan artıkları, uzun yıllardan beri, özellikle ısınma ve pişirme alanlarında kullanılagelmektedir. Ancak, bu kullanım ilkel ve ekonomik olmayan biçimde gerçekleşmektedir [45].

Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormancılığı ürünleri ile orman ve ağaç endüstrisi atıkları, enerji (bitkileri) tarımı (bir yetiştirme sezonunda ürün alınan

enerji bitkileri), kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanır [45].

Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütlelerin 2004 yılı için Türkiye'deki yetişme miktarı ve yetiştirme için ayrılan alanlar Tablo 2.10'da verilmiştir [45].

Türkiye'de klasik biyokütleden sağlanan toplam enerji $350*10^9$MJ seviyelerindedir. Ülke koşullarının uygun olması nedeniyle odun ve tezeğe bağlı klasik biyokütle kullanımı yerine başka yenilenebilir kaynakların kullanımına geçilmesi gereklidir. Enerji üretiminde, enerji ormanlarına, enerji tarımı ürünlerine ve diğer tarımsal yan ürünlere dayalı modern biyokütle üretim tekniklerinden yararlanılmalıdır [1].

Tablo 2.10: Kullanılan biyokütlelerin üretim ve ekili alan miktarı [45]

Biyokütle	Üretim (MTon)	Ekili Alan (ha)
Badem	38.000	59.000
Ceviz	125.000	339.000
Fındık	490.000	650
Kolza	1.000	597.000
Pirina	1.800.000	193.000
Tütün	151.860	18.000

Türkiye 28 milyon hektar ekilebilir topraklar, 8.5 milyon hektar ekonomik olarak sulanabilir alan ile büyük bir biyokütle potansiyeline sahiptir. Yapılan bir ön hesaplamaya göre, Türkiye'deki yıllık tarımsal ürün atığının miktarı 60 milyon ton civarındadır ve bunun yaklaşık 30-40 milyon ton'u enerji üretiminde kullanılabilir niteliktedir [45,46].

Devlet İstatistik Enstitüsü, 28 Mayıs – 30 Eylül 2001 tarihleri arasında uygulanan VII. Genel Tarım Sayımı sonucuna göre, toplam arazinin sadece % 33.1'i işlenmektedir. İşlenmeyen arazi içinde, % 2.9 oranında tarıma elverişli olduğu halde kullanılmayan arazi bulunmaktadır. Tarıma elverişsiz arazi 0.97 milyon hektar ile toplam arazinin %14.5'sini oluşturmaktadır. İşlenen arazi toplam 2.22 milyon hektardır.

Diğer ülkelerde olduğu gibi ülkemizde de enerji ormancılığı ve enerji tarımı hızla geliştirilmelidir. Türkiye orman alanı yaklaşık 20.7 milyon hektar olup ülke yüzölçümünün %27'ini oluşturmaktadır. Orman alanlarının %48'i verimli (9.9 milyon hektar) geriye kalan 10.8 milyon hektar (%52) ise verim gücü düşük ormanlardan ya da tamamen verimsiz, bozuk, makilik ve çalılıklardan oluşmaktadır. Ülkemizde 4 milyon hektarlık çok bozuk baltalık orman alanının enerji ormancılığına konu olabileceği söylenebilir [türkiyenin enerji üretiminde biyokütle kaynaklarından yararlanma olanakları]. Enerji ormanları, enerji amaçlı yakacak odun elde edilmesine uygun ağaç türlerinin kısa yetişme süreleri ile üretim yapılan ve kendisini genel olarak kök ve kütük sürgünleri ile yenileyen yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Enerji ormanları ile ilgili çalışmalar IV. Beş yıllık kalkınma planında yer alan bir ilke ile başlatılmış ve geliştirilerek bugünkü düzeye getirilmiştir. Türk Orman Envanter'ine göre ormanlarımızın ağaç serveti 1.2 milyar m^3, yıllık artımı 34 milyon m^3, yıllık kesilebilecek miktar ise 18 milyon m3 olacaktır. 2020 yılında yıllık odun ürünü gereksinimiz 43 milyon m^3 olacaktır. Eğer üretim tüketim arasındaki fark ithalat ile karşılanacak olursa yaklaşık olarak 6.4 milyar USD ödenmesi gerekecektir. Bu açığın kapatılması için devlet ormanlarında ağaçlandırılması gereken alanların uygun bir bölümünde modern enerji ormanlarının kurulması ve vatandaşın kendi arazisinde kavak, söğüt, akasya, okaliptüs, kızılağaç gibi hızlı büyüyen ağaç türleri ile enerji ormanlarının kurulması teşvik edilmelidir.

Türkiye'de enerji tesis edilmeye uygun yaklaşık 5.1 milyon hektar orman alanı mevcuttur. Bunun 2.6 milyon hektarı verimli orman geriye kalanı 2.5 milyon hektarı ise bozuk orman durumundadır. 1980 yılı envanterinde verimli olarak görülen orman alanları çeşitli nedenlerle bozuk orman alanına dönüşmüştür. VII. beş yıllık kalkınma döneminde (1995-1999), 0.23 milyon hektarlık bozuk orman alanının enerji ormancılığına geçiş yapıldığında yaklaşık 7.5 milyon ton yakacak odun hammaddesi üretim artışı sağlanması hedeflenmiştir. Bu üretim artışı enerji üretimi açısından yaklaşık 4.2 milyon ton taşkömürüne, 6 milyon ton linyite ve 3 miyon ton fuel oil'e karşılık gelmektedir. VII. beş yıllık planda enerji

ormancılığı için uygun alanın yaklaşık % 10 kadarının değerlendirilmesi hedeflenmişken % 90'ı ise atıl kapasitede durmaktadır[1].

Türkiye'de enerji ormancılığı yönünden ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen yerli ağaç türleri arasında, akkavak, titrek kavak, kızılağaç, kızıl çam, meşe, dişbudak, fıstık çamı, karaçam, sedir ve servi ağaçlarını saymak mümkündür. Türkiye şartlarında yetişecek yabancı kökenli ağaçlar arasında ise, okaliptus, papulus, euramaricana, pinus pinaster, acacia cynophilla gibi türler sayılabilir. Burada kavak, söğüt gibi oldukça fazla su isteyen ağaçların yanısıra oldukça kurak alanlarda yetişebilecek ağaçlara da önem verilmesi gerekmektedir [6,9].

Ülkemizde enerji ormancılığı yanında enerji tarımının da hızla geliştirilmesi gerekmektedir. Enerji bitkilerinin yenilebilir olmaları daha az oranda kirliliğe neden olmaları ve enerji depolama sorununu ortadan kaldırmaları enerji sorununun çözümünde bu bitkilerin ön plana çıkmasına neden olmaktadır. Bu bağlamda, ülkemizde enerji bitki tarımına C4 tipi bitkilerle başlanmalı ve enerji bitkileri ikinci ürün kullanımına dek çeşitli aşamalarda geliştirilmesi için gereken çalışmalara girişilmelidir. Özellikle gelişmiş ülkelerde biyokütle enerji teknolojileri alanında sürdürülen araştırma geliştirme ve uygulamalar yakından takip edilmelidir [1].

Türkiye'de son zamanlarda organik atık, biyokütle ve biyogazdan enerji eldesine yönelik kamu ve özel sektör yatırımları artmaya başlamıştır. Öncelikle Büyükşehir belediyeleri, çöp atıklarının çözümüne yönelik olarak, atık yakma ve enerji üretim tesisleri kurmaya başlamışlardır. Türkiye'de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kaynakları kojenerasyon tesisleri Tablo 2.4.'de verilmiştir.

Tablo 2.11: Türkiye'de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kullanılan kojenerasyon tesisleri [47]

	Kurum Adı	**Bölgesi**	**Yeri**	**Kapasite (Mw)**	**Yakıt Tipi**
1	Aksa Enerji	Bursa	Bursa	0.83	Çöp
2	Belka	Ankara	Ankara	3.20	Biogaz
3	İzaydaş	İzmit	Köseköy	5.40	Çöp
4	İstaç	İstanbul	Kemerburgaz	4.00	Çöp

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Biyokütle Numunelerinin Tanıtılması

Deneysel çalışmada, Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden toplanmış olan 6 adet farklı biyokütle numunesi kullanılmıştır. Bunlar; badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kolza, pirina ve tütündür. Biyokütle numunelerinin kaynaklandığı bölgeler ve kod numaraları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Biyokütle Numunelerinin YetiştiğiYöreler ve Kodları

Numune Kodu	Numune Adı	Yöresi
B-1	Badem Kabuğu (Prunus Communis)	Malatya
B-2	Ceviz Kabuğu (Tuglans Regia)	Kahramanmaraş
B-3	Fındık Kabuğu (Corylus Avellana)	Giresun
B-4	Kolza (Brassica Napus)	Tekirdağ
B-5	Pirina (Olea Europea)	Çanakkale
B-6	Tütün (Nicotiana Tabacum)	İzmir

3.2 Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler

Biyokütle numunelerinin kısa analizleri, ısıl değer ölçümleri, elementel analizleri, ekstraktif madde, lignin, holoselüloz ve α-selüloz analizleri yapılmıştır. Bu analizler yapılırken ASTM standartlarından, TAPPI standardından ve Van Soest yönteminden yaralanılmıştır.

Biyokütle numunelerinin ısıl değer ölçümleri kalorimetre bombası kullanılarak ASTM standartlarına göre yapılmıştır [52].

Biyokütle numunelerinin elementel analizleri Euro EA3000 model bir elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Biyokütle numunelerine ait kuru temelde yapısal analizlerde ekstraktif madde analizi ASTM D 1105-96 standardına [48] göre, lignin analizi Van Soest yöntemine [49] göre, holoselüloz analizi [50]'ye göre ve α-selüloz analizi TAPPI T203 om-88 standardına [51] göre yapılmıştır.

Biyokütle numunesinden ekstraktif maddelerin uzaklaştırılması için, öncelikle öğütülen numune tane boyutu 250-180 μm olacak şekilde elendi. Bu numuneden 10 g alınıp soxhlet kartuşuna konuldu, 1 hacim % 95'lik etil alkol ile 2 hacim saf benzen karışımı ile dört saat ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ardından Bunher hunisine aktarılan numunelerin çözücü fazlası uzaklaştırıldıktan sonra alkol ile yıkanarak benzenin tamamen giderilmesi sağlandı. Daha sonra numuneyi tekrar soxhlet'e koyup %95'lik etil alkol ile 4 saat (sifondaki alkol renksiz oluncaya dek) daha ekstraksiyon yapıldı. Numunenin alkolden arınması için ince bir tabaka halinde yayıp açık havada kurumaya bırakıldı. Kuruyan numune 1 L'lik erlene konuldu ve 100°C'deki sıcak su banyosunda üç defa 1 L'lik kaynar damıtık su ile 1'er saat ekstrakte edildi. Bunher'de süzüldü ve 500 mL damıtık kaynar su ile yıkandı ve açık havada kurumaya bırakıldı. Başlangıç (kuru temelde) orijinal numune kütlesinden son olarak elde ettiğimiz numunenin kütlesini çıkarıp başlangıç (kuru temelde) orjinal numune kütlesine bölüp 100 ile çarptığımızda ekstraktif madde içeriği (yüzdesi) bulunmuş olur.

Van Soest metoduna göre lignin analizini gerçekleştirmek için öncelikle % 72'lik sülfat asidi çözeltisi hazırlandı. Gözenek açıklığı 2 μm olan (P2) cam krozeye 2 g ekstraktifi giderilmiş numune tartıldı ve üzerine kabın yarısını dolduracak şekilde % 72'lik sülfat asidi çözeltisi (15°C) ilave edildi. Her saat başı çözücüyü yenileme işlemi üç kez tekrarlandı. Ardından kaynar destile su ile pH nötr oluncaya dek yıkandı ve krozeyle birlikte etüvde 105°C'de bir gün boyunca kuruması beklendi. Daha sonra elde edilen numune tartıldı ve muffle'da kademeli olarak 3 saatte 400°C'ye gelecek şekilde yakıldı. Muffle soğuduktan sonra lignin numunesini desikatöre alınıp tartıldı.

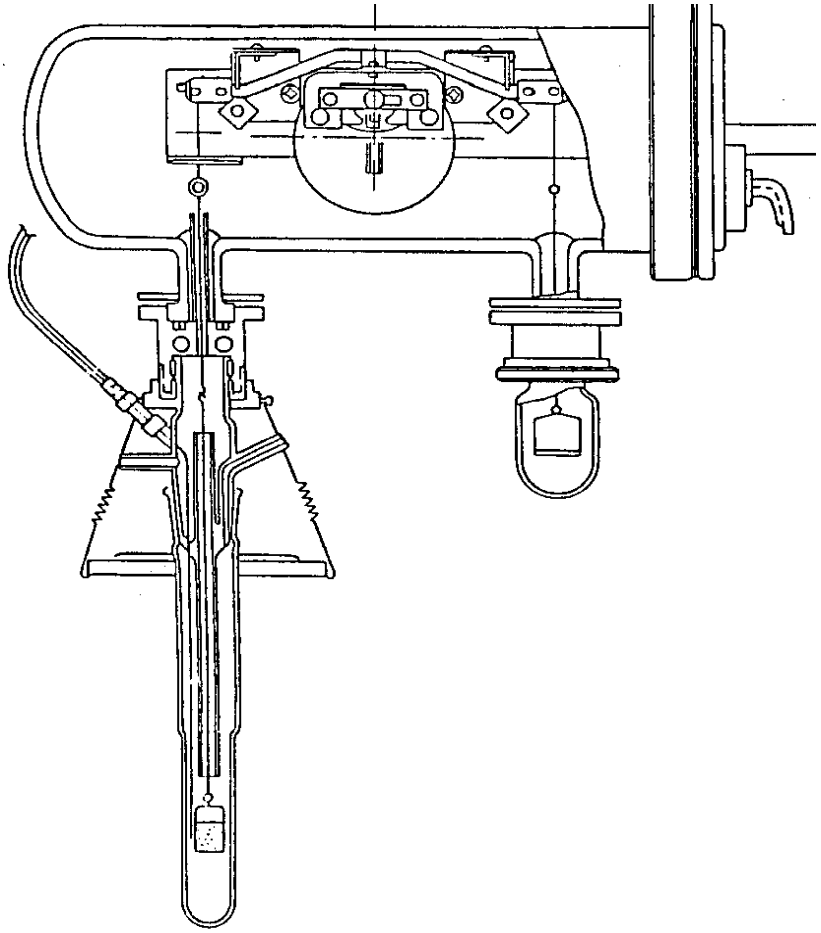
Holoselüloz tayini için ekstraktifi giderilmiş numuneden 5 g aldık ve 250 mL saf su, 3.75 g (25g/L'lik çözeltiden 167.5 mL) $NaClO_2$ ve 12.5 mL % 10'luk asetik asit çözeltisinin bulunduğu erlene konuldu. 30 dakika su banyosunda ısıtıldıktan sonra 12.5 mL asetik asit ilave edildi, 1 saat bekledikten sonra 3.75 g (25g/L'lik çözeltiden 167.5 mL) $NaClO_2$ eklendi. Holoselüloz renksiz olana dek $NaClO_2$ eklendi (yaklaşık 6 g = 25g/L'lik çözeltiden 268 mL). Buzlu suda soğuttuktan sonra krozeden süzüldü ve çok soğuk su ve aseton ile yıkandı. Ardından kurutup tartıldı.

α-selüloz analizi için 1.5 g holoselüloz behere konuldu. Üzerine önce % 17.5'lik NaOH çözeltisinden 75 mL ilave edildikten sonra aynı çözeltiden 25 mL daha ilave

edildi ve 30 dakika boyunca sürekli olarak karıştırıldı. Daha sonra behere 100 mL saf su ilave edilip 30 dakika beklendi. Çözelti P2 krozesinde bol su ile yıkandı. Son olarak da % 10'luk asetik asit ile yıkanıp kurutuldu.

3.3 Kullanılan Termogravimetrik Analiz Sisteminin Tanıtılması

Yakma ve piroliz çalışmalarında Shimadzu Firması'nın Termogravimetri (TG) cihazını (TG 41 modeli) kullanılmıştır. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K olup, sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıl çift Pt-Rh alaşımıdır. Silindirik bir şekle sahip olan numune kabının yapıldığı malzeme alüminadır ve çapı 10 mm, yüksekliği ise 14mm'dir. TG ünitesinin kesiti Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1: TG Ünitesinin Ana Kesiti

3.4 TG Deneylerinin Çalışma Koşulları

Tüm TG deneyleri için kaydedici kağıt hızı 2.5 mm/min olarak seçilmiş ve tane boyutu -250 μm olan numunelerden 40 mg kullanılmıştır. Biyokütle numunelerine azot gazı altında uygulanan TG deneyleri esnasında, 20 K/min'lik ısıtma hızıyla 1073 K'e kadar çıkılmış ve bu sıcaklıkta ağırlık kaybı sabitleninceye kadar bekletilmiştir (30 dakika). Azot gazının debisi deney süresince 40 mL/min'de sabit tutulmuştur. Azot gazı altında uygulanan TG deneylerinde ısıtma işlemine başlanmadan önce inert ortamın sağlanması için azot gazının sistemden 20 dakika süreyle geçirilmesi sağlanmıştır.Biyokütle numunelerine kuru hava akımı altında uygulanan TG deneyleri esnasında da, 20 K/min'lık ısıtma hızıyla 1073 K'e kadar çıkılmış ve bu sıcaklıkta ağırlık kaybı sabitleninceye kadar bekletilmiştir (30 dakika). Kuru havanın debisi de deney süresince 40 mL/min'de sabit tutulmuştur.

TG deneylerinde kullanılan numuneler şunlardır:

Badem kabuğu, ekstraktifi giderilmiş badem kabuğu, badem kabuğu lignini, badem kabuğu holoselülozu, badem kabuğu α-selülozu; ceviz kabuğu, ekstraktifi giderilmiş ceviz kabuğu, ceviz kabuğu lignini, ceviz kabuğu holoselülozu, ceviz kabuğu α-selülozu; fındık kabuğu, ekstraktifi giderilmiş fındık kabuğu, fındık kabuğu lignini, fındık kabuğu holoselülozu, fındık kabuğu α-selülozu; kolza, ekstraktifi giderilmiş kolza, kolza lignini, kolza holoselülozu, kolza α-selülozu; pirina, ekstraktifi giderilmiş pirina, pirina lignini, pirina holoselülozu, pirina α-selülozu; tütün, ekstraktifi giderilmiş tütün, tütün lignini, tütün holoselülozu ve tütün α-selülozu.

4. SONUÇLAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Biyokütle Numunelerini Tanıtıcı Analizlerin Sonuçları

Biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Kısa analiz sonuçları incelendiğinde, biyokütle numunelerinin nem içeriklerinin % 1.2-11.7, uçucu madde içeriklerinin % 62.7-77.0, sabit karbon içeriklerinin % 5.1-18.6, yandığında bıraktığı kül oranlarının ise % 3.5-19.2 arasında değiştiği görülmektedir [52].

Tablo 4.1: Biyokütle Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları (%, Orijinal Temelde)

Numune	Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül
Badem Kabuğu	1.2	76.2	18.6	4.0
Ceviz Kabuğu	10.0	71.2	15.3	3.5
Fındık Kabuğu	11.7	77.0	7.6	3.7
Kolza	10.7	77.0	5.1	7.2
Pirina	8.5	62.7	9.6	19.2
Tütün	4.2	73.7	5.4	16.7

Biyokütle numunelerinin ısıl analiz sonuçları Tablo 4.2'de, elementel analiz sonuçları ise, Tablo 4.3'de görülmektedir. Biyokütle numunelerinin üst ısıl değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek üst ısıl değere badem kabuğu numunesi, en düşük üst ısıl değere ise, tütün numunesi sahiptir. Elementel analiz sonuçlarına göre, en yüksek karbon içeriğine % 46.3 oranı ile fındık kabuğu numunesinin, en düşük karbon içeriğine ise, % 29.1 oranı ile tütün numunesinin sahip olduğu gözlenmiştir. Hidrojen içerikleri açısından ise, tütün numunesi % 6.6 ile en zengin, fındık kabuğu numunesi ise % 2.5 ile en fakir numune durumundadır. Badem kabuğu ve ceviz kabuğu numunelerinin azot içerikleri, kullanılan cihazın ölçüm aralığının alt sınırından daha düşük değerde olduklarından tespit edilememiştir. Buna karşılık, kolza numunesinin % 5.0 gibi yüksek

bir oranda azot içerdiği saptanmıştır. Biyokütle numunelerinin oksijen içerikleri ise, % 35.0-55.0 arasında değişmiştir.

Tablo 4.2: Biyokütle Numunelerinin Isıl Değerleri [MJ/kg] [52]

Numune	Alt Isıl Değer	Üst Isıl Değer
Badem Kabuğu	17.6	18.9
Ceviz Kabuğu	16.8	18.3
Fındık Kabuğu	16.8	18.3
Kolza	14.8	16.4
Pirina	14.5	15.9
Tütün	13.1	14.5

Tablo 4.3: Biyokütle Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları (%, Kuru Temelde) [52]

Numune	C	H	N	O*
Badem Kabuğu	39.2	5.0	---	51.8
Ceviz Kabuğu	36.4	4.7	---	55.0
Fındık Kabuğu	46.3	2.5	0.4	46.5
Kolza	41.0	6.0	5.0	39.9
Pirina	39.0	4.0	1.0	35.0
Tütün	29.1	6.6	1.9	44.9

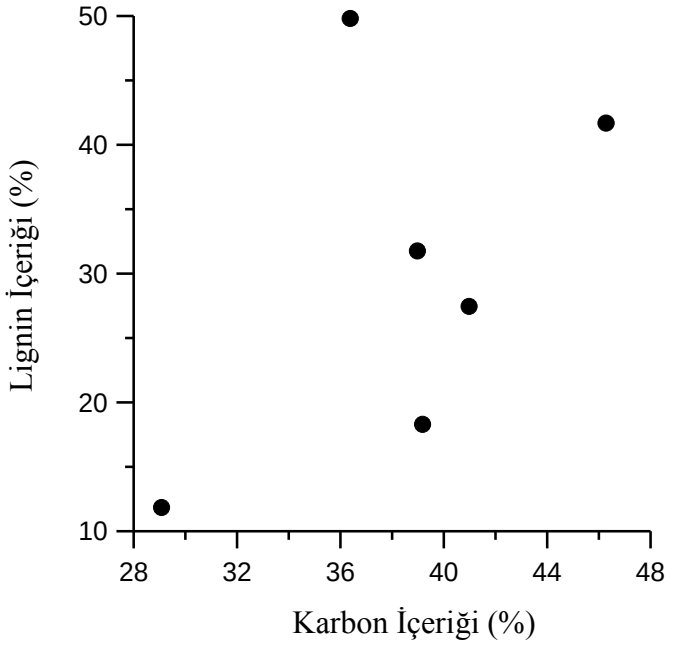
* Farktan yararlanılarak hesaplanmıştır.

Biyokütle numunelerinin; ekstraktif madde, lignin, holoselüloz ve α-selüloz içerikleri Tablo 4.4'de görülmektedir. Ekstraktif madde içeriklerinin % 3.6-24.8, lignin içeriklerinin % 11.8-49.8, holoselüloz içeriklerinin % 34.8-74.1 ve α-selüloz içeriklerinin % 15.3-58.9 gibi oldukça geniş aralıklarda değiştikleri görülmektedir. Bu çalışmada kullanılmış olan biyokütle numunelerinin kısa analiz ve ısıl değer sonuçlarının genellikle dar bir aralıkta değişmiş olmasına rağmen, yapısal bileşenlerinin oranları arasında bu kadar büyük farklılıkların olması, bu biyokütle numunelerinin değişik yapısal özelliklere sahip olduklarını ortaya koymaktadır. Elementel analiz sonuçları arasında da önemli farklılıkların olması, biyokütlelerin yapısal özellikleri arasındaki farklılığın elementel bazdaki göstergesidir.

Tablo 4.4: Biyokütle Numunelerinin Kuru Temelde Yapısal Analiz Sonuçları (%, Kuru Temelde)

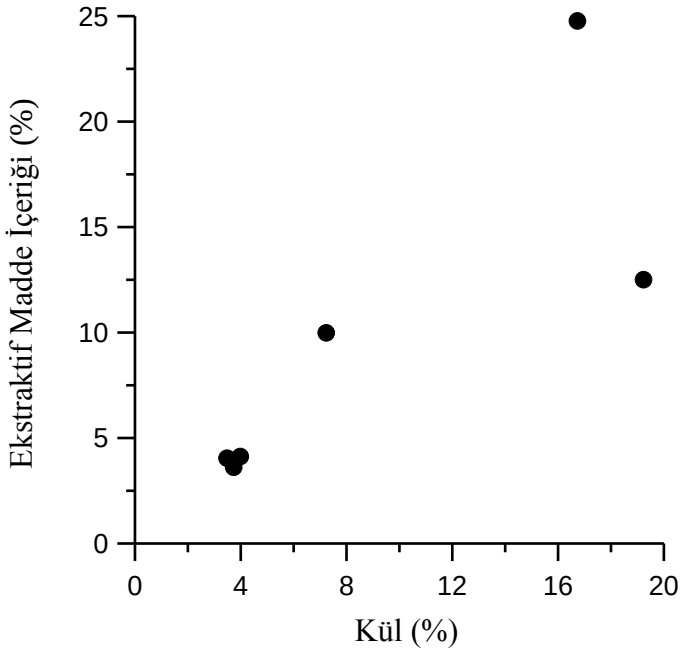
Numune	Ekstraktif Madde	Lignin	Holoselüloz	α- Selüloz
Badem Kabuğu	4.1	18.3	74.1	58.9
Ceviz Kabuğu	4.0	49.8	42.5	27.0
Fındık Kabuğu	3.6	41.6	50.4	26.0
Kolza	10.0	27.4	54.6	15.3
Pirina	12.5	31.7	34.8	16.3
Tütün	24.8	11.8	44.0	21.3

Biyokütle numunelerinin yapısal bileşenleri ile kısa analiz ve elementel analiz sonuçları arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Şekil 4.1'de biyokütle numunelerinin karbon içerikleri ile lignin içerikleri arasındaki ilişki görülmektedir. Karbon içeriğinin artması lignin içeriğinde de genel olarak bir artışa yol açmıştır. Ana yapısı, çeşitli kimyasal bağlarla bağlı olan fenilpropan molekülünden oluşmuş olan lignin yapısı, artan karbon oranına bağlı olarak artış göstermektedir.



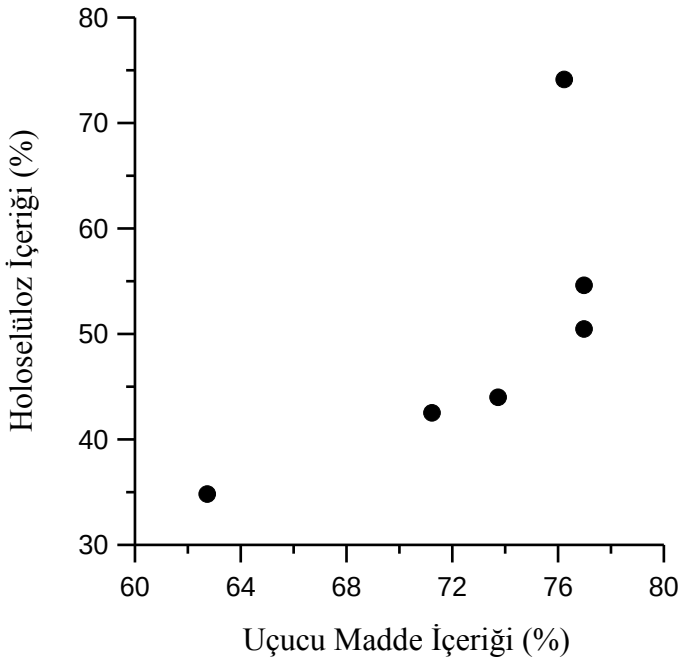
Şekil 4.1: Biyokütle Numunelerinin Lignin İçeriklerinin Karbon İçeriklerine Bağlı Olarak Değişimi

Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içeriklerinin küle bağlı olarak değişimi Şekil 4.2'de görülmektedir. Biyokütle numunelerinin içerdiği ekstraktif maddenin oranı, gerçekleştirilen analiz sırasında uygulanan kimyasalların etkisi sonucunda biyokütlenin yapısından uzaklaştırılan bileşenlerin oranını temsil etmektedir. Bu bileşenler hem organik hem de inorganik yapıda olabilmektedir. Biyokütle yakıldığında söz konusu inorganik bileşenler küle dönüşmektedir. Ekstraktif madde içeriği yüksek olan biyokütle numuneleri yakıldığında, açığa çıkan külün oranının da genel olarak yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Biyokütle Numunelerinin Ekstraktif Madde İçeriklerinin Küle Bağlı Olarak Değişimi

Biyokütle numunelerinin holoselüloz içeriklerinin uçucu madde içeriklerine bağlı olarak değişimi Şekil 4.3'de görülmektedir. Holoselüloz, başlıca yapısını polisakkarit gruplarının oluşturduğu selüloz ve hemiselülozdan meydana gelmektedir. Biyokütle, yeterli oksijenin olmadığı bir ortamda ısıtıldığında, bu yapılar uçucu madde şeklinde biyokütleden ayrılmaktadır. Bu nedenle, uçucu madde içeriği yüksek olan biyokütle numunelerinin holoselüloz içeriklerin de yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3: Biyokütle Numunelerinin Holoselüloz İçeriklerinin Uçucu Madde İçeriklerine Bağlı Olarak Değişimi

4.2 Biyokütle Numunelerinin Pirolizi

Orijinal biyokütle numunelerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen piroliz deneylerine ait termogravimetrik analiz eğrilerinden türetilen diferansiyel termogravimetrik analiz eğrileri EK-A'da verilmiştir. Bu deneylerden elde edilen bazı sonuçlar Tablo 4.5'de görülmektedir. DTG eğrileri incelendiğinde, ilk olarak yaklaşık 400 K'de tamamlanan nem çıkış (dehidratasyon) pikleri görülmektedir. Nem piklerinin altında kalan alanların biyokütle numunelerinin nem içerikleri ile orantılı oldukları görülmektedir. Nem çıkışı tamamlandıktan sonra, biyokütlelerin hemiselüloz yapısında hızla bozunma meydana gelmiştir. Yaklaşık olarak 500 K'de en yüksek bozunma hızlarına ulaşmış olan hemiselüloz pikleri oluşmuştur. Hemiselüloz bozunma hızlarının en yüksek değeri 4.6 mg/min değeri ile badem kabuğu numunesinde ölçülmüştür. En düşük değer ise 2.4 mg/min değeri ile tütün numunesine aittir. Bu durum, tütün numunesinin incelenen numuneler arasında en düşük karbon içeriğine sahip olması ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 4.5: Orijinal Biyokütle Numunelerinin Pirolizine ait Bazı Sonuçlar

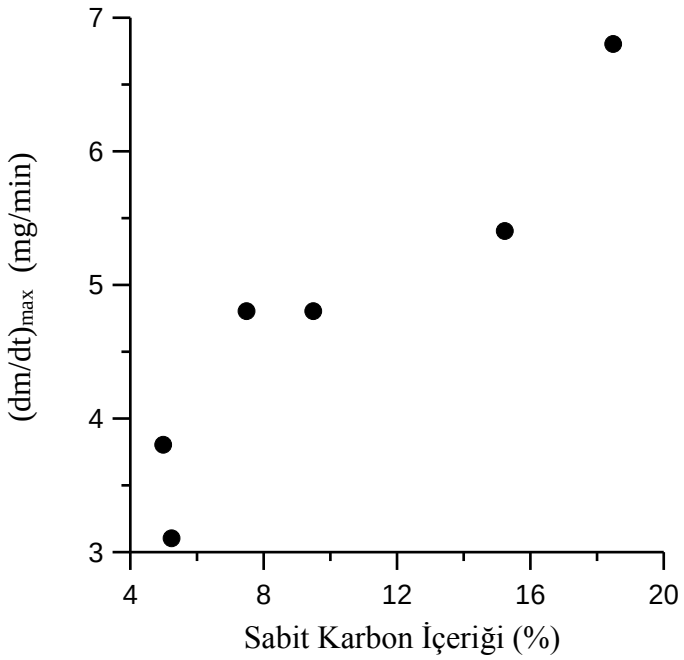
Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Nihai Dönüşüm (%)
Badem Kabuğu	6.8	545	63.8	736	80.8
Ceviz Kabuğu	5.4	557	72.2	755	82.6
Fındık Kabuğu	4.8	553	60.6	849	77.8
Kolza	3.8	539	60	953	82.8
Pirina	4.8	535	51.2	913	70.9
Tütün	3.1	534	49	1073	78.5

Hemiselüloz bozunması tam olarak tamamlanmadan selüloz bozunmasının hızla meydana geldiği DTG eğrilerinden görülmektedir. Hemiselüloz bozunma hızları düşerken, biyokütleden yeni bir kütle kayıp mekanizmasının başladığı ve hemiselüloz bozunma pikinden sonra çok daha yüksek bozunma hızlarına sahip selüloz bozunmasının yer aldığı görülmektedir. Bu nedenle, biyokütle numunelerinin piroliz koşulları altında elde edilen DTG eğrilerinde, iki adet keskin veya ucu düz pik mevcuttur. Bu piklerin altında kalan alanlar ile hemiselüloz ve selüloz içeriklerinin miktarları arasında kesin bir ilişki kurmak zordur; çünkü, hemiselüloz ve selüloz bozunmaları sırasında aynı anda lignin bozunması da meydana geldiğinden, lignin pikleri bu pikler ile çakışmakta ve bu piklerin gerçek büyüklüğünden daha yüksek piklerin meydana gelmesine neden olmaktadır. DTG eğrilerinde, selüloz bozunmalarına ait olan ve en büyük pik durumundaki piklerin tamamlanmasının ardından lignin bozunmasına ait küçük pikler tek başına görülebilmektedir. Lignin bozunmasına ait olan bu pikler, hemiselüloz ve selüloz bozunma piklerinin yanında oldukça düşük bozunma hızlarına sahip olan, ancak çok daha geniş sıcaklık aralığında ortaya çıkan piklerdir. Piroliz işleminin gerçekleştiği sıcaklığa bağlı olarak çarın bileşimi değişiklik göstermektedir. Kül haline gelmiş inorganik maddeler, dönüşüme uğramamaış organik katılar ve organik bileşenlerin termal bozunumu sonucunda oluşan karbonlu kalıntıların toplamı çarı meydana getirmektedir. Sıcaklığın yeterince yükselmesi halinde, çar gazlaşma eğilimine girmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda biyokütlelerin inorganik bileşenleri de termal bozunmaya uğramaktadır. Bu olaylar, yüksek sıcaklıklardaki kütle kayıplarının önemli nedenlerindendir.

DTG eğrileri incelendiğinde, biyokütle numunelerine ait en yüksek kütle kayıp hızlarının [$(dm/dt)_{max}$] 3.1-6.8 mg/min aralığında değiştiği; en yüksek değere badem kabuğu numunesinin, en düşük değere ise tütün numunesinin sahip olduğu

görülmektedir. Badem kabuğu numunesinin en yüksek α-selüloz içeriğine sahip olması ile selüloz bozunmasından kaynaklanan 6.8 mg/min değerindeki en yüksek pike sahip olması arasında iyi bir ilişki vardır. $[(dm/dt)_{max}]$ değerlerinin ortaya çıktığı sıcaklık aralığının ise 534-557 K arasında değiştiği belirlenmiştir. $[(dm/dt)_{max}]$ değerlerine ulaşıldığında, biyokütle numunelerinin kütlelerinde meydana gelen azalmaların diğer bir deyişle dönüşüm oranlarının badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu, kolza, pirina ve tütün numunelerinde sırasıyla % 63.8, 72.2, 60.6, 60.0, 51.2 ve 49.0 değerlerinde olduğu belirlenmiştir. Badem kabuğu numunesinin dönüşümü 736 K sıcaklığında sona ermiştir. Bu sıcaklık değeri, incelenen numuneler arasında piroliz işleminin sona erdiği en düşük sıcaklık değeridir ve bu sıcaklıkta ulaşılmış olan nihai dönüşüm oranı % 80.8 olmuştur. Badem kabuğu numunesinin en yüksek holoselüloz içeriğine (% 74.1) sahip olması nedeniyle, kütlesinin çok büyük bir bölümü düşük sıcaklıkta bozunmasını tamamlamıştır. Diğer bir deyişle, yeterince çar meydana getirecek kadar yüksek bir lignin içeriğine sahip değildir. Diğer biyokütle numunelerine ait son sıcaklık ve nihai dönüşüm oranlarının ceviz kabuğu için 755 K ve % 82.6, fındık kabuğu için 849 K ve % 77.8, kolza için 953 K ve % 82.8, pirina için 913 K ve % 70.9 değerlerinde olduğu saptanmıştır. Tütün numunesinde ise, uygulanan en yüksek sıcaklık olan 1073 K'de hala kütle kaybının devam ettiği ve bu sıcaklıktaki dönüşüm oranının % 78.5 olduğu belirlenmiştir. Bu durum muhtemelen, tütün numunesinin yüksek kül oranına sahip olmasından ve inorganik bileşenlerin bozunmalarının organik bileşenlere göre daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanabilmesinden kaynaklanmıştır.

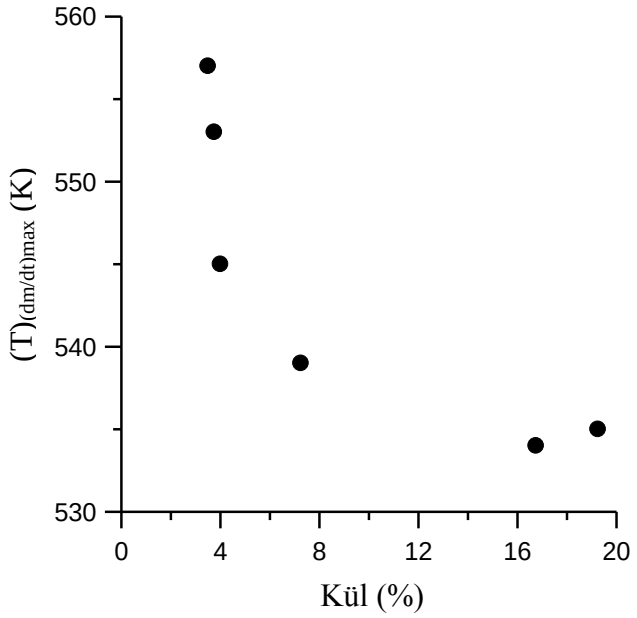
Şekil 4.4'de biyokütle numunelerinin sabit karbon içerikleri ile piroliz işlemi sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızları arasında bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu durum, piroliz işlemi sonucunda açığa çıkan yarıkok (çar) miktarının artmasında en önemli etkiye sahip olan biyokütlenin lignin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Normalde, ligninin pirolizi sırasında çok yüksek kütle kayıp hızlarının ortaya çıkmamasına rağmen, kütle kayıp hızlarının büyüklüğünü belirleyen hemiselüloz ve selüloz bileşenlerine ait pikler ile çakışma yapan lignin pikleri daha yüksek kütle kayıp hız değerlerinin ortaya çıkmasına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, lignin içeriğinin piroliz prosesinde bir takım dönüşümlere uğrayarak meydana getirmiş olduğu çar, sıcaklığın yükselmesi sonucunda yeniden gazlaşmakta ve yüksek sıcaklıklarda ilave kütle kayıpları ortaya çıkmaktadır.



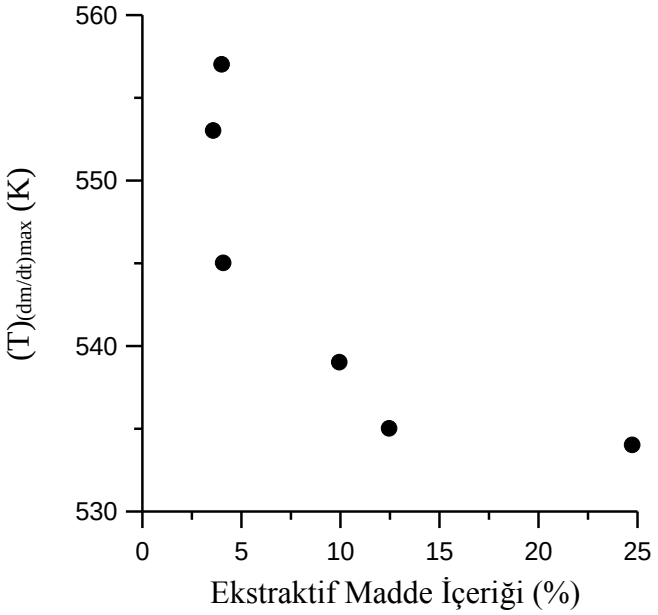
Şekil 4.4: Biyokütle Numunelerinin Sabit Karbon İçerikleri ile En Yüksek Kütle Kayıp Hızları Arasındaki İlişki

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da piroliz işlemi sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının ölçüldüğü sıcaklıkların, biyokütle numunelerinin kül oranları ile ekstraktif madde içeriklerinden nasıl etkilendiği gösterilmiştir.

Kül oranlarının ve ekstraktif madde içeriklerinin artması sonucunda, en yüksek hız değerlerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. Bunun sebebi, inorganik bileşenlerin piroliz işlemi sırasındaki katalitik etkisinden kaynaklanmaktadır. Katalitik etki sonucunda, daha düşük sıcaklıklarda en yüksek bozunma hızları ortaya çıkmıştır.



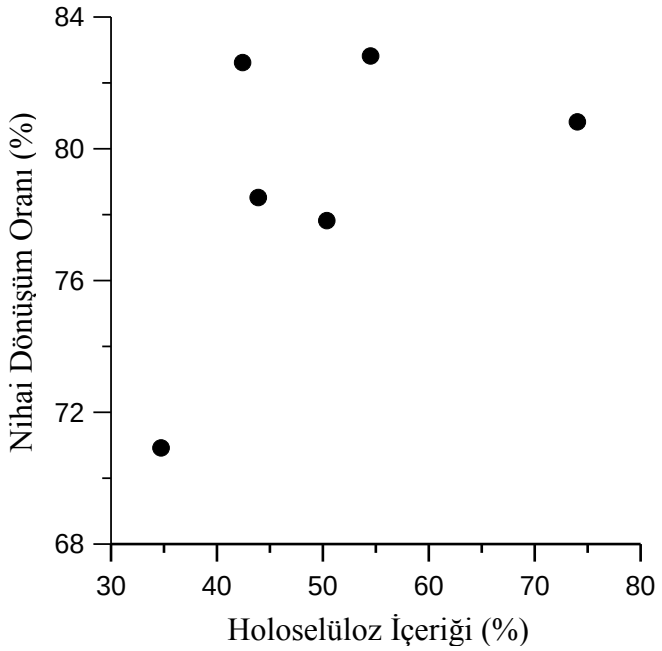
Şekil 4.5: Biyokütle Numunelerinin Kül Oranları ile En Yüksek Kütle Kayıp Hızı Sıcaklıkları Arasındaki İlişki



Şekil 4.6: Biyokütle Numunelerinin Ekstraktif Madde İçerikleri ile En Yüksek Kütle Kayıp Hızı Sıcaklıkları Arasındaki İlişki

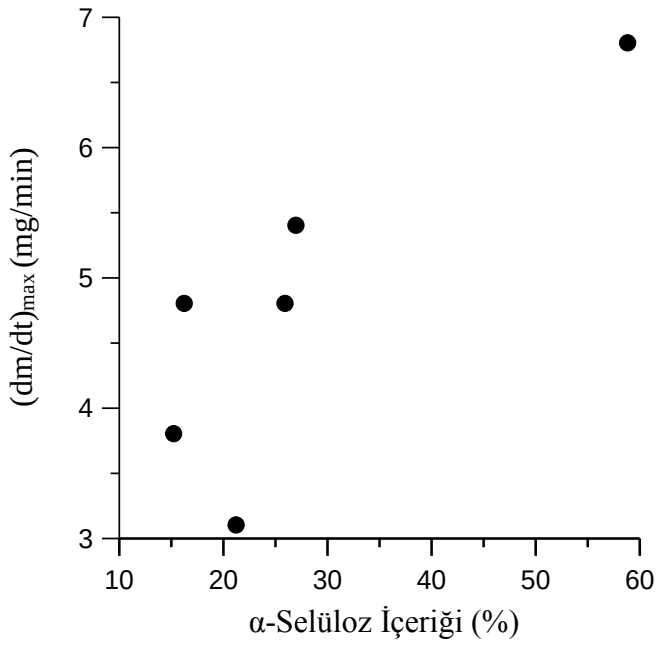
Biyokütle numunelerinin holoselüloz içerikleri ile piroliz işlemi sonucunda ulaşılan nihai dönüşüm oranları arasındaki ilişki Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekildeki noktaların dağınık bir dağılım göstermiş olmasına rağmen, genel olarak artan holoselüloz içeriğinin

nihai dönüşüm oranınına yükseltici bir etkide bulunduğu söylenebilir. Bu durum, biyokütlenin holoselüloz içeriğini oluşturan bileşenlerin piroliz koşulları altında kolayca uçucu hale gelip, genellikle gaz ürün halinde ortamı terk etmesinden kaynaklanmıştır. Bu da biyokütlede önemli kütle kayıplarına yol açmıştır.



Şekil 4.7: Biyokütle Numunelerinin Holoselüloz İçerikleri ile Nihai Dönüşüm Oranları Arasındaki İlişki

Biyokütle numunelerinin pirolizi sırasında meydana gelen kütle kayıplarının en hızlı olduğu durum, genellikle selülozun yoğun şekilde bozunmaya uğradığı sıcaklıklar arasındadır. DTG eğrileri genel olarak incelenecek olursa, en yüksek kütle kayıp hızlarının selüloz bozunmalarından kaynakladığı görülmektedir. Biyokütlelerin selüloz içeriğini oluşturan bileşenlerin en önemlilerinden biri olan α-selüloz miktarının artması da piroliz işlemi sırasında gözlemlenen en yüksek kütle kayıp hızlarının yükselmesinde etkili olmuştur (Şekil 4.8).



Şekil 4.8: Biyokütle Numunelerinin α-Selüloz İçerikleri ile En Yüksek Kütle Kayıp Hızları Arasındaki İlişki

4.3 Biyokütle Bileşenleri Kullanılarak Gerçekleştirilen Deneyler

Biyokütle bileşenlerinin termal davranımları, azot atmosferindeki piroliz koşulları altında ve kuru hava atmosferindeki yanma koşulları altında incelenmiştir. Bu deneylerde; ekstraktif madde içeriği giderilmiş biyokütle numuneleri ile biyokütlelerden izole edilerek elde edilmiş olan holoselüloz, lignin ve α-selüloz bileşenleri kullanılmıştır.

4.3.1 Azot Atmosferinde Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları

4.3.1.1 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelere Ait Deney Sonuçları

Ekstraktif maddesi giderilmiş biyokütle numunelerinin piroliz koşulları altındaki DTG eğrileri EK-B'de ve bazı deneysel sonuçlar Tablo 4.6'da görülmektedir. Ekstraktif maddenin biyokütleden uzaklaştırılması sonucunda ele geçen kütlenin piroliz sonuçları ile orijinal biyokütlenin piroliz sonuçları arasındaki farkı gözlemlemek için, % 24.8 oranı ile en yüksek ekstraktif madde içeriğine sahip olan tütün numunesinin DTG eğrileri karşılaştırılmıştır. Bu iki eğri arasındaki en göze çarpan farklılık, orijinal tütün numunesinin piroliz işleminin 1073 K'de hala devam etmiş olmasına rağmen, ekstraktif maddesi giderilmiş tütün numunesinin piroliz işlemi 746 K'de sona ermiştir. % 11.8

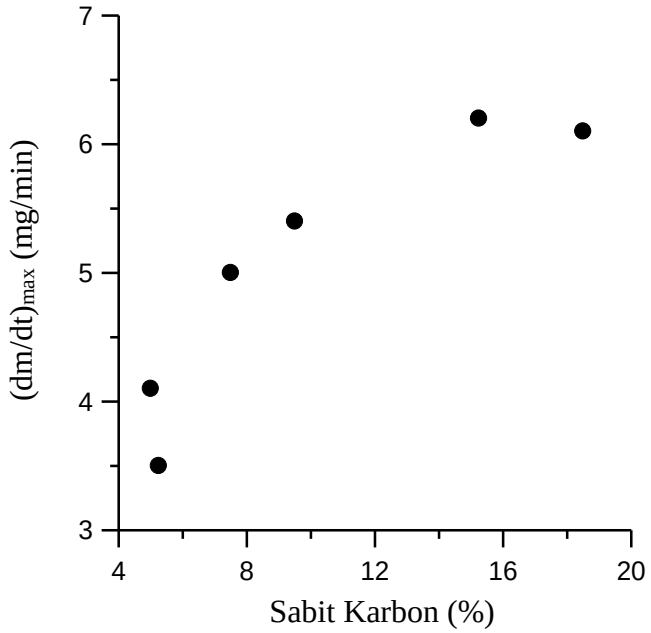
değeri ile en düşük lignin içeriğine sahip olan orijinal tütün numunesinin pirolizinin uzun süre devam etmesinin, oluşan çarın gazlaşarak hidrojeni ve gaz halindeki çeşitli hidrokarbonları oluşturmasından değil, yüksek oranda inorganik bileşen içermesinden ve bu bileşenlerin yüksek sıcaklıklardaki bozunmalarından kaynaklanması muhtemeldir. Yapılan ekstraksiyonlar sonucunda, bazı inorganik bileşenlerin de biyokütleden uzaklaşması sonucunda proliz işleminin çok daha düşük sıcaklıkta tam olarak sona erdiği görülmüştür. Benzer sonuçlar, en yüksek kül oranına ve tütün numunesinden sonra en yüksek ikinci ekstraktif madde içeriğine sahip olan pirina numunesinde de gözlenmiştir. Bu biyokütle numunesinin 913 K'de tamamlanmış olan piroliz işlemi, ekstraktif maddenin yapıdan uzaklaştırılması sonucunda 715 K'de sona ermiştir. Ancak; en yüksek sabit karbon içeriklerine sahip olan badem kabuğu ve ceviz kabuğu numunelerinde ekstraktif maddenin uzaklaştırılmış olması piroliz işleminin tamamlandığı sıcaklığın yükselmesine neden olmuştur. Bu numunelerin piroliz işlemleri sırasıyla 736 ve 755 K'de tamamlanmışken, ekstraktif madde uzaklaştırıldığında bu sıcaklık değerleri 818 ve 959 K'e yükselmiştir. Bu durum, diğer numunelere göre daha fazla oranda sabit karbon içeren bu numunelerden oluşan çarların yapılarının parçalanarak gaz ürünleri meydana getirmesinden kaynaklanmıştır. Aynı zamanda, ekstraktif maddenin uzaklaşması sonucunda termal reaktivitede meydana gelebilecek azalmanın da bu mekanizmada etkili olması muhtemeldir.

Tablo 4.6: Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelerinin Pirolizine ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Nihai Dönüşüm (%)
Badem Kabuğu	6.1	559	71.5	818	81.4
Ceviz Kabuğu	6.2	565	71.2	959	83.5
Fındık Kabuğu	5.0	549	58.8	763	76.6
Kolza	4.1	555	60.0	953	86.9
Pirina	5.4	558	52.4	715	65.6
Tütün	3.5	550	48.0	746	66.5

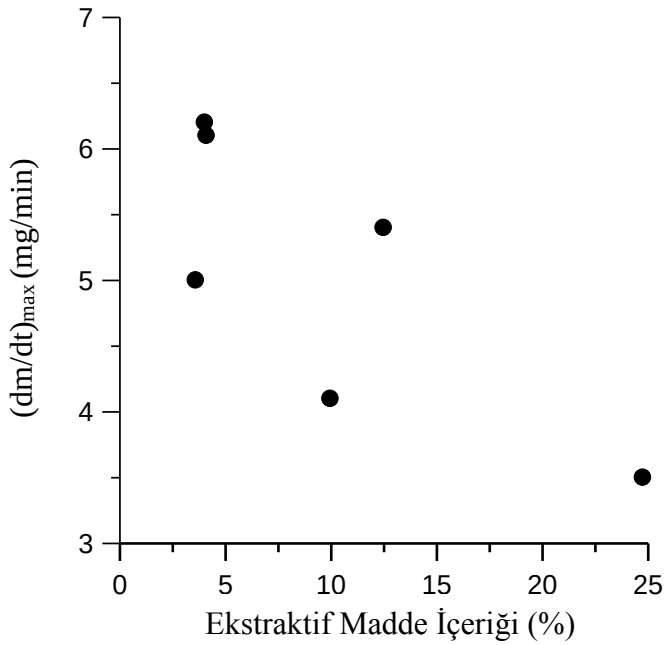
Biyokütle numunelerinin sabit karbon içerikleri ile en yüksek kütle kayıp hızları arasındaki ilişki Şekil 4.9'da görülmektedir. Sabit karbon içeriği ile lignin içeriği arasında yakın bir ilişki vardır. Piroliz işleminde hemiselülozun ve selülozun gaz halindeki uçucu ürünlere, ligninin ise katı haldeki çara katkıda bulunduğu bilinmektedir.

Bu nedenle, sabit karbondaki artış lignin içeriğinin etkisini artırmaktadır. Bu da, piroliz işlemi sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarında artışa yol açmaktadır.

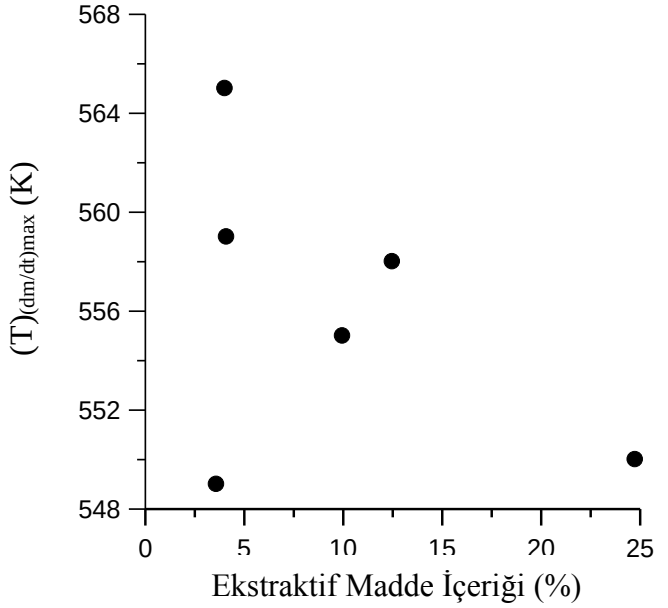


Şekil 4.9: Biyokütle Numunelerinin Sabit Karbon İçeriklerinin Ekstraktif Madde İçerikleri Giderilmiş Numunelerin En Yüksek Kütle Kayıp Hızlarına Etkisi

Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içeriklerinin en yüksek kütle kayıp hızlarına etkisi Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu etki genel olarak artan ekstraktif madde içeriği ile ters orantılıdır. Bunun nedeni, Ekstraktif maddeyi oluşturan bileşenlerin piroliz ortamındaki bozunma hızlarının düşük olmasıdır. Bu bileşenlerin biyokütle yapısından ayrılması sonucunda, piroliz işlemi sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızları daha yüksek olmaktadır. Diğer taraftan, ekstraktif madde miktarının artması, ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının belirlendiği sıcaklıkların daha düşük sıcaklara doğru kaymasına yol açmaktadır. Şekil 4.11'de gösterilen bu etkiye göre, en yüksek ekstraktif madde içeriğine sahip olan tütün numunesinde, en yüksek hız değeri olan 3.5 mg/min'in tespit edildiği sıcaklık 550 K ile incelenen numuneler arasında en düşük sıcaklıktır. Bu durumun, ekstraktif madde içeriğindeki bazı inorganik bileşenlerin piroliz işlemi üzerindeki katalitik etkisinden kaynaklanması muhtemeldir.



Şekil 4.10: Biyokütle Numunelerinin Ekstraktif Madde İçerikleri ile Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelerin En Yüksek Kütle Kayıp Hızları Arasındaki İlişki



Şekil 4.11: Biyokütle Numunelerinin Ekstraktif Madde İçerikleri ile Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelerin En Yüksek Kütle Kayıp Hızlarının Meydana Geldiği Sıcaklıklar Arasındaki İlişki

4.3.1.2 Biyokütle Numunelerinin Holoselüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları

Holoselüloz numunelerinin piroliz koşulları altındaki DTG eğrileri EK-C'de ve bazı deneysel sonuçlar Tablo 4.7'de görülmektedir.

Tablo 4.7: Holoselüloz Numunelerinin Pirolizine ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Nihai Dönüşüm (%)
Badem Kabuğu	5.3	561	68.2	783	83.2
Ceviz Kabuğu	6.1	485	47.5	759	82.0
Fındık Kabuğu	7.3	475	42.7	790	78.1
Kolza	2.9	481	50.3	826	77.3
Pirina	2.8	499	39.0	789	54.2
Tütün	6.0	481	43.5	1073	89.5

Biyokütlelerin holoselüloz içeriklerine ait DTG eğrileri incelendiğinde, badem kabuğu, kolza ve pirina numunelerinde hemiselüloz ve selüloz pikleri birbirilerinden rahatlıkla ayrılabilirken, ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve tütün numunelerine ait holoselülozlarda ise bu iki pikin birleşerek tek bir pik halinde ortaya çıktığı görülmektedir. Tek bir pikin meydana geldiği durumlarda ulaşılan en yüksek kütle kayıp hız değerlerinin, orijinal numuneye göre önemli ölçüde yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda, incelenen tüm numunelerde, en yüksek kütle kayıp hızlarının elde edildiği sıcaklık değerlerinin orijinal numunelere kıyasla daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Hemiselüloz bozunumunun 473-533 K, selüloz bozunumunun ise genellikle 513-623 K sıcaklık aralığında meydana geldiği bilinmektedir. Yapılan deneylerde, oldukça yüksek son sıcaklık değerlerine ulaşılmış olması, dissosiasyon (ayrışma) ve hidrojen çıkış mekanizmalarının etkin hale gelmesinden kaynaklanmaktadır.

4.3.1.3 Biyokütle Numunelerinin Lignin İçeriklerine Ait Deney Sonuçları

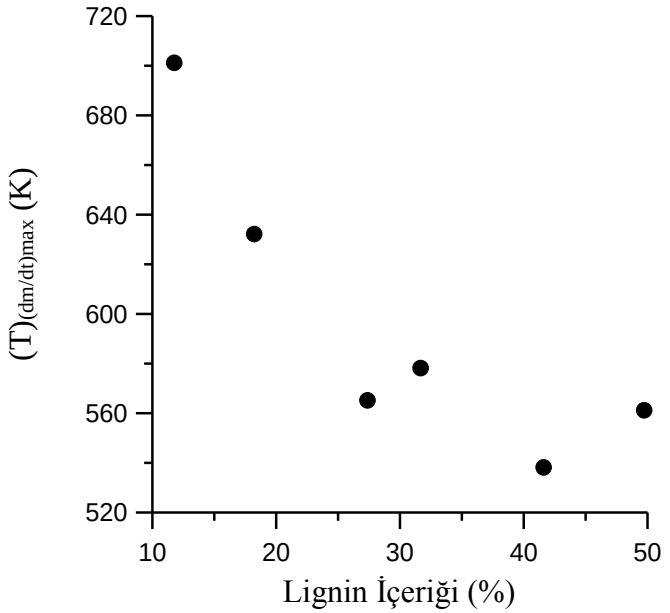
Lignin numunelerinin piroliz koşulları altındaki DTG eğrileri EK-D'de ve bazı deneysel sonuçlar Tablo 4.8'de görülmektedir.

Lignin numunelerinin pirolizine ait DTG eğrilerinin, diğer piroliz eğrilerine göre en önemli farkı çok daha düşük en yüksek kütle kayıp hız değerlerine sahip olmalarıdır. Bu durum, özellikle badem kabuğu ve tütün numunelerinde açıkça görülmektedir. Diğer

bileşenlerin aksine lignin, geniş bir sıcaklık aralığında yavaş ve kararlı bir şekilde bozunmaya uğradığından kütle kayıp hızları çok yüksek değerlerde olmamaktadır. Şekil 4.12'de biyokütle numunelerinin lignin içerikleri ile DTG eğrilerinden okunan en yüksek kütle kayıp hız değeri sıcaklıkları arasındaki ilişki görülmektedir.

Tablo 4.8: Lignin Numunelerinin Pirolizine ait Bazı Sonuçlar

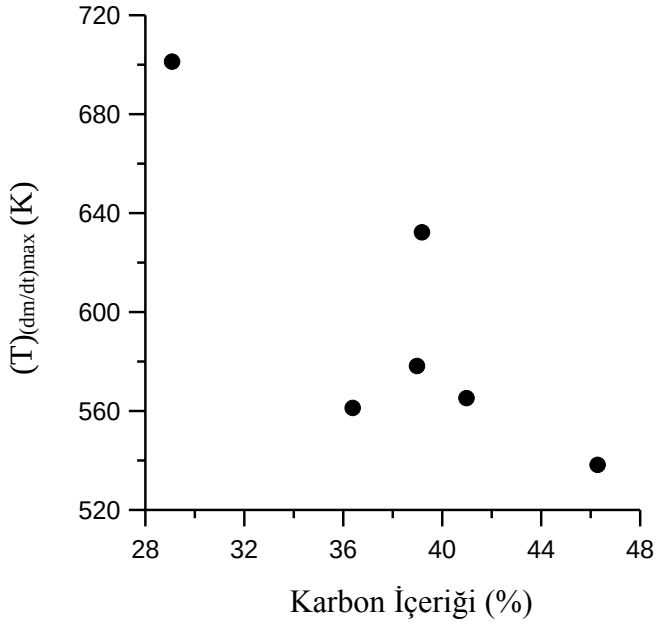
Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Nihai Dönüşüm (%)
Badem Kabuğu	0.95	632	26.8	1066	49.9
Ceviz Kabuğu	2.7	561	35.2	1073	63.4
Fındık Kabuğu	1.8	538	34.8	1073	69.7
Kolza	3.2	565	40.2	978	69.4
Pirina	3.0	578	38.2	975	59.2
Tütün	0.55	701	13.0	1073	30.2



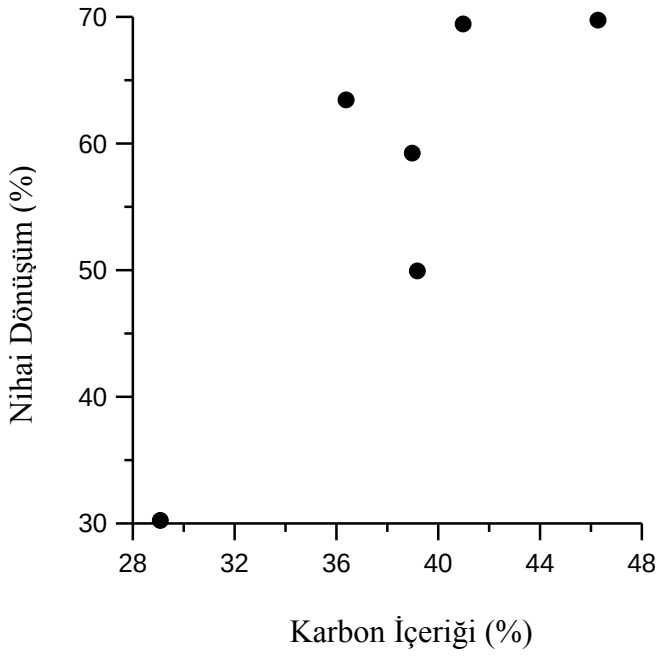
Şekil 4.12: Biyokütle Numunelerinin Lignin İçerikleri ile Lignin Numunelerinin En Yüksek Kütle Kayıp Hızlarının Sıcaklıkları Arasındaki İlişki

Lignin içeriğinin yükselmesi, en yüksek kütle kayıp hızlarına daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasına yol açmaktadır. Benzer şekilde, biyokütle numunelerinin karbon içeriklerinin artması da söz konusu sıcaklık değerlerinin azalması ile sonuçlanmıştır (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). Ayrıca, lignin numunelerinin nihai dönüşüm oranlarının, biyokütle numunelerinin karbon içeriklerinin artması sonucunda yükseldiği

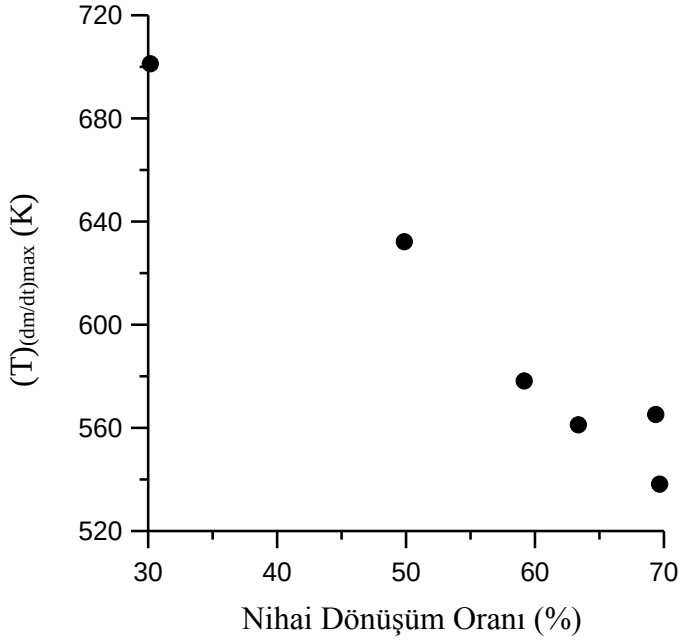
belirlenmiştir (Şekil 4.14). Bu olayda, oluşan çarın yüksek sıcaklıklarda gazlaşmasının önemli bir rolü vardır. Diğer taraftan, en yüksek kütle kayıp hızına ulaşılan sıcaklığın yüksek olması halinde, nihai dönüşüm oranlarının düşük değerlerde kaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.15). Bu durum, son sıcaklığa ulaşılıncaya kadar geçen sürenin, oluşan çarın büyük ölçüde gazlaşabilmesi için yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır. İncelenen numuneler arasında, tütün ligninin en yüksek kütle kayıp hızı 701 K gibi en yüksek sıcaklıktadır. Deneyin son sıcaklığı olan 1073 K'de bu numunenin sadece % 30.2'si dönüşebilmiştir. Daha fazla dönüşüm için ya daha yüksek sıcaklıklara çıkılmalı, ya da bu sıcaklıkta numune daha uzun süre bekletilmelidir.



Şekil 4.13: Biyokütle Numunelerinin Karbon Içerikleri ile Lignin Numunelerinin En Yüksek Kütle Kayıp Hızlarının Sıcaklıkları Arasındaki İlişki



Şekil 4.14: Biyokütle Numunelerinin Karbon İçerikleri ile Lignin Numunelerinin Nihai Dönüşüm Oranları Arasındaki İlişki



Şekil 4.15: Lignin Numunelerinin Nihai Dönüşüm Oranları ile En Yüksek Kütle Kayıp Hızlarının Sıcaklıkları Arasındaki İlişki

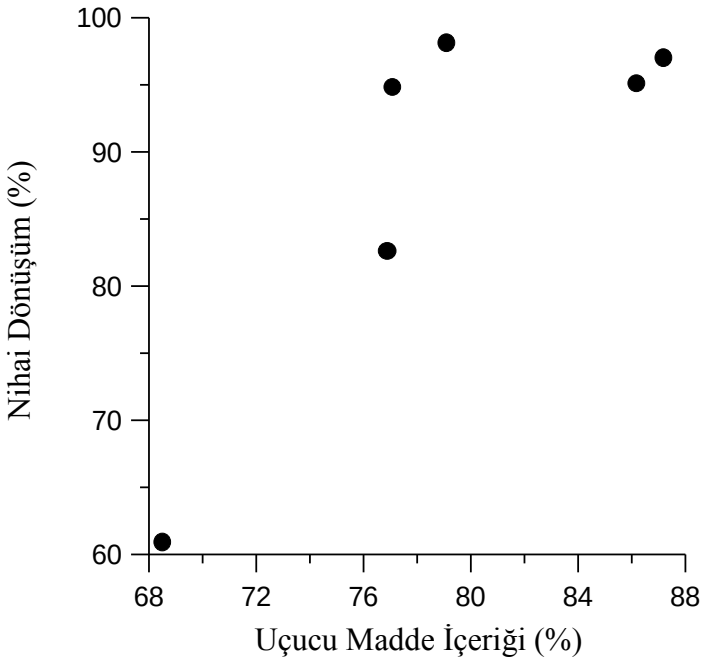
4.2.1.4. Biyokütle Numunelerinin α-Selüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları

Biyokütle numunelerinin α-selüloz içeriklerinin azot atmosferinde pirolizi sonucunda elde edilen DTG eğrileri EK-E'de ve bu eğrilerden belirlenmiş olan bazı sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9: α-Selüloz Numunelerinin Pirolizine ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Nihai Dönüşüm (%)
Badem Kabuğu	4.1	501	41.5	1073	94.8
Ceviz Kabuğu	5.9	515	61.5	968	98.1
Fındık Kabuğu	6.5	515	60.0	1073	97.0
Kolza	5.8	491	52.2	1073	95.1
Pirina	5.7	554	46.2	1039	60.9
Tütün	3.6	479	38.0	1073	82.6

α-selüloz bileşeninin piroliz ortamında bozunması sonucunda ele geçen DTG piklerinin en belirgin özelliği, 400-600 K sıcaklık aralığındaki ana pikin dallanmamış tek bir keskin pik halinde ortaya çıkmasıdır. Bu pikin tamamlanmasının ardından bazı küçük pikler meydana gelmiştir. Bu küçük pikler deneyin son sıcaklığına veya bu sıcaklığın yakınına kadar görülmeye devam etmiştir. Pirina numunesine ait α-selüloz numunesi hariç tutulursa, % 82.6-98.1 aralığında değişen nihai dönüşüm oranları elde edilmiştir. Bu değerler, piroliz deneyleri sırasında elde edilmiş en yüksek nihai dönüşüm oranlarıdır. Şekil 4.16'de biyokütle numunelerinin uçucu madde içerikleri ile α-selüloz numunelerinin dönüşüm oranları arasındaki ilişki görülmektedir. Artan uçucu madde içeriğine bağlı olarak nihai dönüşüm oranları da artmaktadır. Bu durum, α-selülozun uçucu haldeki piroliz ürünlerine dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 4.16: Biyokütle Numunelerinin Kuru Temelde Uçucu Madde İçerikleri ile α-Selüloz Numunelerinin Nihai Dönüşüm Oranları Arasındaki İlişki

4.3.2. Kuru Hava Atmosferinde Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları

Kuru hava atmosferinde elde edilen DTG eğrileri "Yanma Profili" olarak adlandırılmaktadır. Numunelerden nem çıkışının tamamlanmasından sonra, sıcaklığın yükselmesiyle ligno-selülozik yapılar gaz fazında yanan ürünleri meydana getirmek üzere bozunurlar. Geriye kalan çar yüzey oksidasyonuyla daha düşük bir hızda yanmaktadır. Biyokütle bileşenlerinin yakılması sonucunda elde edilmiş olan yanma profilleri, azot atmosferi altında elde edilen DTG eğrilerine göre bazı önemli farklılıklara sahiptir. Bunların en önemlilerinden biri, en yüksek kütle kayıp hızlarının kuru hava atmosferinde genel olarak daha düşük sıcaklıklarda meydana gelmiş olmasıdır. Ancak, en yüksek kütle kayıp hızlarındaki dönüşümler göz önüne alındığında, piroliz ortamında daha yüksek dönüşümlerin ortaya çıktığı görülmektedir. Nihai dönüşümler açısından ise, piroliz ortamında yüksek dönüşüm oranları göstermiş olan α-selüloz bileşeni hariç tutulursa, diğer biyokütle bileşenlerinin kuru hava ortamında daha yüksek nihai dönüşüm oranlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Bu durum, piroliz ortamında katı ürünü (çar) oluşturan bileşenlerin yanma ortamında yanarak yanma gazlarına dönüşmesinden ötürü, nihai dönüşüm oranlarının yüksek çıkmasından kaynaklanmıştır.

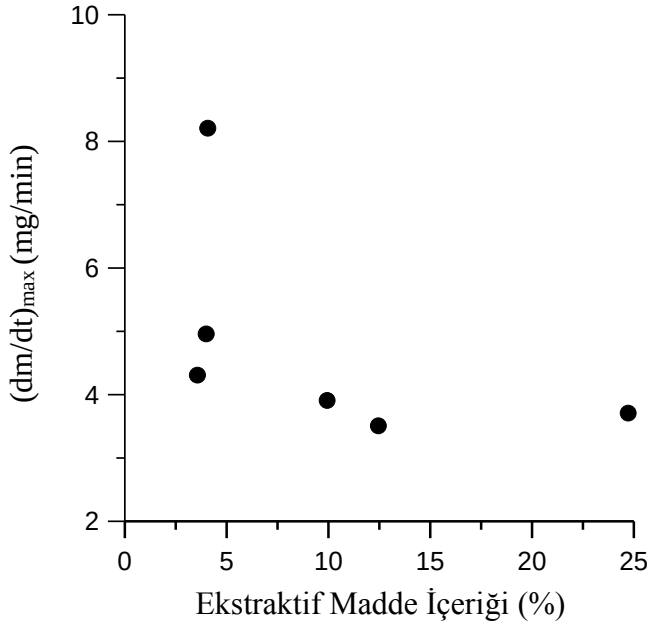
4.3.2.1.Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelere Ait Deney Sonuçları

Ekstraktif maddesi giderilmiş biyokütle numunelerinin DTG eğrileri EK-F'de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen sonuçların bir kısmı Tablo 10'da görülmektedir.

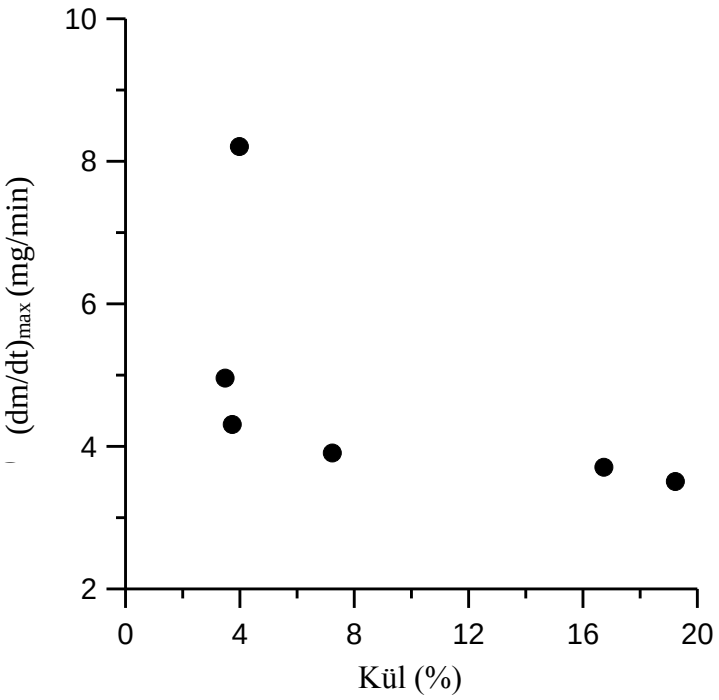
Tablo 4.10: Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelerinin Yanmasına ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Nihai Dönüşüm (%)
Badem Kabuğu	8.2	494	48.0	1073	97.2
Ceviz Kabuğu	5.0	493	26.0	1073	98.8
Fındık Kabuğu	4.3	507	52.6	1073	98.8
Kolza	3.9	479	34.0	932	85.9
Pirina	3.5	477	28.5	1073	89.4
Tütün	3.7	507	48.5	1018	92.4

Ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerin yanma prosesindeki kütle kayıp hızlarının, biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ve kül oranlarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görülmektedir.



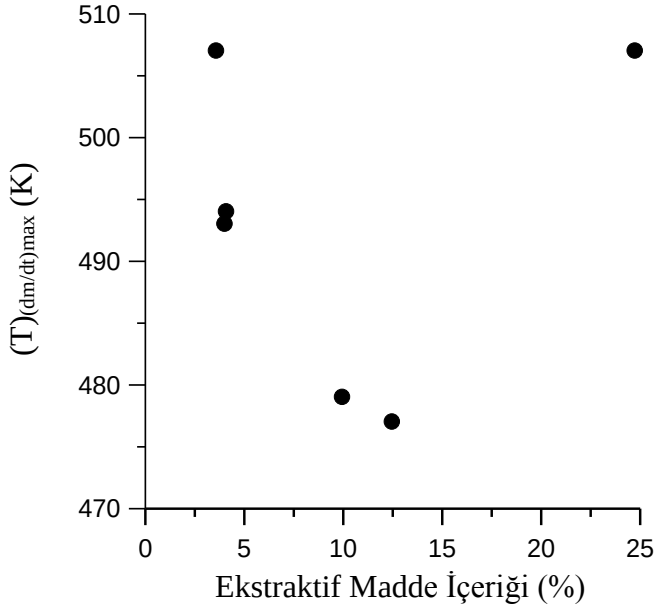
Şekil 4.17: Biyokütle Numunelerinin Ekstraktif Madde İçerikleri ile Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelerin Yanma Hızları Arasındaki İlişki



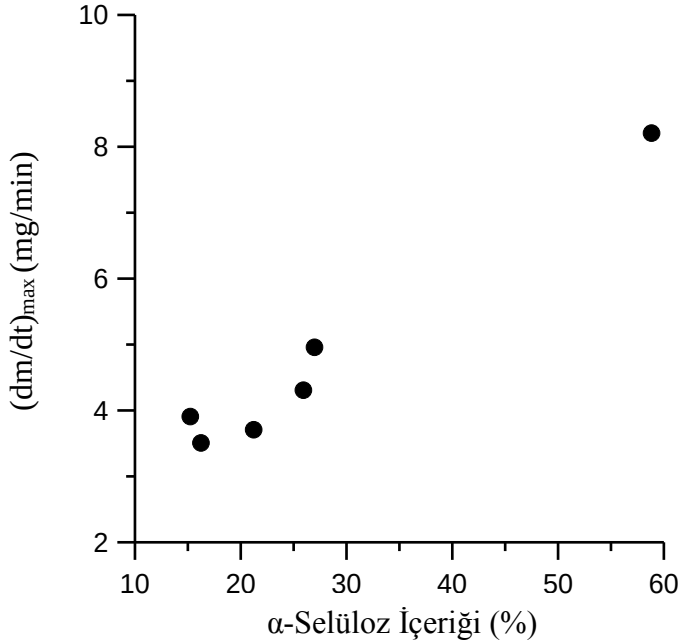
Şekil 4.18: Biyokütlelerin Kül Oranları ile Ekstraktif Madde İçeriği Giderilmiş Numunelerin En Yüksek Yanma Hızları Arasındaki İlişki

Ekstraktif madde içeriğinin ve kül oranının artması, yanma sırasında gözlemlenen en yüksek hızın azalmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni, biyokütlenin ekstraktif madde içeriğindeki organik bileşenlerin yanmasından ve külü oluşturan inorganik maddenin termal dekompozisyonundan kaynaklanan kütle kayıplarının, genellikle ana yanma pikine katkıda bulunmayacak sıcaklıklarda meydana gelmesinden ve DTG eğrisinde ana yanma piki ile çakışmamasından kaynaklanmıştır. Bu nedenle, söz konusu bileşenlerin fazla oranda bulunması halinde, daha düşük yanma hızları meydana gelmektedir. Şekil 4.19'da biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içerikleri ile, ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının belirlendiği sıcaklıklar arasındaki ilişki görülmektedir. Tütün numunesi hariç tutulursa, genel eğiliminin artan ekstraktif madde içeriği ile azalma yönünde olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, ekstraktif maddenin içermiş olduğu bileşenlerden bazılarının, yanma prosesinde katalitik etkide bulunarak numunenin termal reaktivitesini arttırması ve bunun sonucunda en yüksek yanma hızlarına daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmasıdır. Ekstraktif maddenin giderilmesi sonucunda diğer bileşenler göreceli olarak daha derişik hale gelmiştir. Bu bileşenlerden özellikle α-selülozun en yüksek

yanma hızına önemli bir katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Uygun koşullar altında α-selülozun tamamen yanabildiği bilinmektedir. Şekil 4.20 bu durumu göstermektedir.



Şekil 4.19: Biyokütle Numunelerinin Ekstraktif Madde İçerikleri ile Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Numunelerin En Yüksek Yanma Hızlarına ait Sıcaklıklar Arasındaki İlişki



Şekil 4.20: Biyokütlelerin α-Selüloz İçerikleri ile Ekstraktif Madde İçeriği Giderilmiş Numunelerin En Yüksek Yanma Hızları Arasındaki İlişki

4.3.2.2.Biyokütle Numunelerinin Holoselüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları

Biyokütle numunelerinin holoselüloz bileşenlerinin kuru hava atmosferinde yakılması sonucunda elde edilen DTG eğrileri EK-G'de sunulmuştur. Tablo 4.11'de ise, bu eğrilerden okunan bazı değerler yer almaktadır.

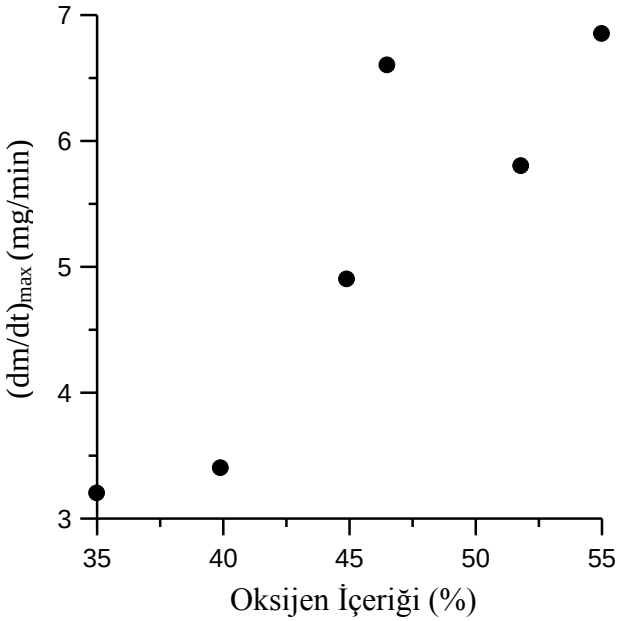
Tablo 4.11: Holoselüloz Numunelerinin Yanmasına ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Son Sıcaklık Dönüşümü (%)
Badem Kabuğu	5.8	475-493	35.0-49.5	986	97.4
Ceviz Kabuğu	6.9	479	33.8	1073	98.8
Fındık Kabuğu	6.6	500	57.2	1073	99.4
Kolza	3.4	469	29.0	1073	63.7
Pirina	3.2	469	33.5	1042	68.4
Tütün	4.9	483	35.2	1073	94.8

DTG eğrileri incelendiğinde, badem kabuğu, ceviz kabuğu, fındık kabuğu ve tütün numunelerine ait holoselülozların yanması sonucunda büyük birer ana pik meydana getirdikleri görülmektedir. Bu numunelerin nihai dönüşüm oranları da % 94.8-99.4 arasında değişen yüksek değerlere sahiptir. Buna karşılık, kolza ve pirinaya ait holoselüloz numunelerinin daha düşük yanma hızlarına sahip oldukları görülmektedir. Bunun sonucu olarak, bu iki numunenin en yüksek yanma hızları 3.4 ve 3.2 mg/min gibi düşük değerlerde kalmıştır. Sıcaklığın 1073 K'e yükseldiği anda kolzaya ait holoselülozun yanmasının devam ettiği ve bu sıcaklığa kadar meydana gelen dönüşümün % 63.7 oranında olduğu saptanmıştır. Pirina numunesine ait holoselülozun ise, 1042 K'e kadar kütle kaybı gösterdiği ve ancak % 68.4'ünün yandığı belirlenmiştir.

Holoselüloz numunelerinin en yüksek yanma hız değerleri ile biyokütlelerin oksijen içerikleri arasında bir ilişki olduğu Şekil 4.21'de görülmektedir. DTG eğrilerinde ana piki meydana getiren kütle kayıplarına ait hızların yükselmeye başladığı ve zirveye yaklaştığı bölgede yoğun bir uçucu madde çıkışının olduğu, daha sonra ise, uçucu maddeyi oluşturan bileşenlerden yanıcı olanların tutuşması sonucunda yanma prosesinin fiilen başladığı ve daha sonra geriye kalan katı maddenin yanmasının bu olayı takip ettiği düşünülmektedir. Azalan uçucu madde çıkışı nedeniyle, yanma hızlarında azalma meydana gelmesine rağmen, yanma prosesi yüksek sıcaklara kadar devam etmektedir.

Nemin çıkışından sonra, ilk açığa çıkan uçucu maddenin önemli bir bölümünü karbon monoksit ve karbon dioksit teşkil etmektedir. Oksijen içeriğinin yüksek olması halinde, çıkan uçucu madde miktarı da artmaktadır. Bu durum, kütle kayıp hızlarına artış olarak yansımaktadır. Bunun yanısıra, yüksek oksijen içeriğinin, yanma ortamında numunenin termal reaktivitesini arttırdığı bilinmektedir. Turba, linyit vb yüksek oksijen içerikli kömürler de, antrasit ve bitümlü kömür gibi daha düşük oksijen içeriğine sahip kömürler ile karşılaştırıldığında, termal açıdan çok daha reaktiftir.



Şekil 4.21: Biyokütle Numunelerinin Oksijen İçerikleri ile Holoselüloz Numunelerinin En Yüksek Yanma Hızları Arasındaki İlişki

4.3.2.3 Biyokütle Numunelerinin Lignin İçeriklerine Ait Deney Sonuçları

Biyokütle numunelerinden izole edilmiş olan ligninlerin kuru hava atmosferinde yakılması sonucunda elde edilmiş olan DTG eğrileri EK-H'de sunulmuştur. Bunlara ait bazı sonuçlar de Tablo 4.12'de verilmiştir.

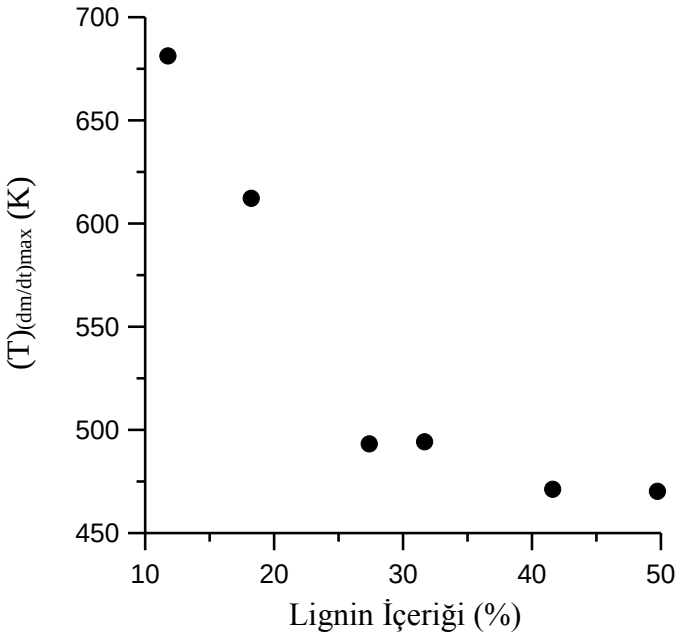
Lignin numunelerinin yanma eğrilerini diğer bileşenlerin yanma eğrilerinden ayıran en temel özellik, yanma hızlarının daha yavaş olmasıdır. Bu durum, sıcaklığın etkisiyle kısmen çar haline gelen yapıların yüzey oksidasyonu mekanizmasıyla yavaş bir şekilde yanmasından kaynaklanmaktadır. Ancak, ligninin yanma hızları, lignin pirolizine ait hızlar ile karşılaştırıldığında genel olarak daha yüksektir. Sadece, ceviz kabuğuna ait lignin numunesinde en yüksek piroliz hızının en yüksek yanma hızını aştığı tespit

edilmiştir. Fındık kabuğu dışındaki diğer numunelerde, biyokütlenin karbon içeriğinin artması sonucunda, en yüksek yanma hızında artış meydana geldiği belirlenmiştir.

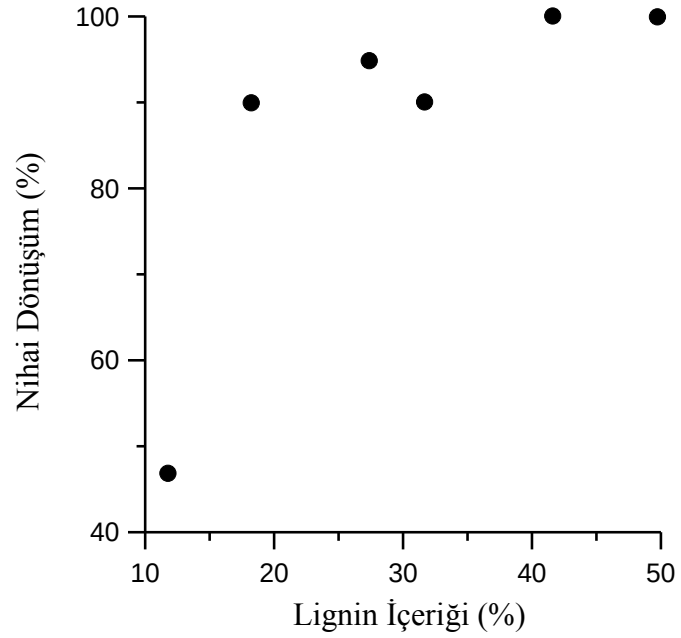
Tablo 4.12: Lignin Numunelerinin Yanmasına ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Son Sıcaklık Dönüşümü (%)
Badem Kabuğu	1.6	612	28.0	1073	89.9
Ceviz Kabuğu	2.2	470	24.9	1073	99.9
Fındık Kabuğu	2.8	471	26.2	1073	100
Kolza	4.0	493	34.0	1073	94.8
Pirina	3.4	494	31.8	1073	90.0
Tütün	1.0	681	21.5	1038	46.8

Tablo 4.12 incelendiğinde, en yüksek kütle kayıp hızlarının badem kabuğu ve tütün numunelerinde sırasıyla 612 K ve 681 K gibi diğer numunelere göre daha yüksek sıcaklıklarda ve düşük hızlarda meydana geldikleri görülmektedir. Bu sıcaklıklarda, meydana gelen kütle kayıplarının tamamen yanma prosesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ancak, diğer numunelerin 470-494 K arasında değişen pik sıcaklarına sahip olmaları, bu numunelerin söz konusu sıcaklıklarda yanmalarından değil, uçucu madde açığa çıkarmalarından kaynaklanmaktadır. Gerçek yanma prosesi ise, daha yüksek sıcaklıklarda başlamakta ve düşük hızlarla kararlı bir şekilde son sıcaklığa kadar devam etmektedir. Biyokütlelerin lignin içeriği ile en yüksek kütle kayıp hızlarının gerçekleştiği sıcaklıklar arasındaki grafik Şekil 4.22'de görülmektedir. Lignin oranının artması durumunda, söz konusu sıcaklığın düştüğü belirlenmiştir. Biyokütlenin lignin içeriğinin artması durumunda, ligninin yanma prosesine ait nihai dönüşüm oranının da arttığı görülmüştür. Şekil 4.23, bu ilişkiyi ortaya koymaktadır. Artan lignin oranı, yanabilir fraksiyona yaptığı katkıdan dolayı yanma prosesindeki nihai dönüşümün yüksek olmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.22: Biyokütle Numunelerinin Lignin İçerikleri ile Lignin Numunelerinin En Yüksek Kütle Kayıp Hızlarının Sıcaklıkları Arasındaki İlişki



Şekil 4.23: Biyokütle Numunelerinin Lignin İçerikleri ile Lignin Numunelerinin Yanma Prosesindeki Nihai Dönüşümleri Arasındaki İlişki

4.3.2.4 Biyokütle Numunelerinin α-Selüloz İçeriklerine Ait Deney Sonuçları

Biyokütle numunelerinin α-selüloz bileşenlerinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen deneylerine ait DTG eğrileri EK-I'da sunulmuştur. Bu eğrilere ait özet bilgiler ise Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4.13: α-Selüloz Numunelerinin Yanmasına ait Bazı Sonuçlar

Numune Adı	$(dm/dt)_{max}$ (mg/min)	$T_{(dm/dt)max}$ (K)	$(dm/dt)_{max}$ Dönüşümü (%)	Son Sıcaklık (K)	Son Sıcaklık Dönüşümü (%)
Badem Kabuğu	4.4	478	39.5	1073	76.4
Ceviz Kabuğu	5.4	529	66.5	1073	98.5
Fındık Kabuğu	6.3	517	65.8	945	99.2
Kolza	4.8	463	53.0	718	82.5
Pirina	5.5	482	33.0	1073	72.2
Tütün	5.8	456	33.0	1073	81.8

α-selüloz numunelerinin yanma prosesindeki kütle kayıpları, fındık kabuğu ve kolza numuneleri dışında son deney sıcaklığına kadar devam etmiştir. Fındık kabuğunun α-selüloz bileşeni % 99.2 oranında dönüşebildiği halde, kolzanın α-selüloz bileşeni % 72.2 oranında dönüşebilmiştir. En yüksek kütle kayıp hızlarının genel olarak düşük sıcaklıklarda meydana gelmiş olması, bu numunelerden açığa çıkan uçucu maddenin fazlalığından kaynaklanmıştır. Lignin içeriği ile karşılaştırıldığında, söz konusu en yüksek kütle kayıp hızlarına ulaşıldığında ortaya çıkan dönüşüm oranlarının α-selüloz için çok daha yüksek olduğu görülmektedir.

Diğer biyokütle bileşenleri gibi α-selüloz bileşenlerinin de aynı koşullar altında farklı davranışlar sergiledikleri görülmektedir.

4.4 Genel Sonuçlar

Biyokütleyi meydana getiren ve farklı kimyasal özelliklere sahip olan ekstraktif madde, holoselüloz, lignin ve α-selüloz gibi majör bileşenlerin, farklı termal özelliklere sahip oldukları belirlenmiştir. Biyokütle numunelerinin karbon, hidrojen, oksijen gibi elementel analiz sonuçları ile, uçucu madde, sabit karbon ve kül gibi kısa analiz sonuçlarının, biyokütle bileşenlerinin termal özelliklerinin yorumlanmasında yardımcı

oldukları görülmüştür. Farklı biyokütlelere ait aynı bileşenlerin de çoğu kez farklı şekilde davrandıkları belirlenmiştir.

Piroliz ve yanma proseslerinde, sıcaklık yükselişinin sonucu olarak meydana gelen kütle kayıplarının en yüksek olduğu değerler ve bu değerlerin ortaya çıktıkları sıcaklıklar ile bu sıcaklıklardaki dönüşüm oranları, biyokütlelerin cinslerine ve analiz sonuçlarına bağlı olarak yorumlanmıştır. Kütle kayıplarının bittiği son sıcaklıklar ve bu sıcaklıklardaki dönüşüm oranlarının biyokütle bileşenlerinden son derece etkilendiği sonucuna varılmıştır. Bu çalışmaya ait genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Biyokütlelerin karbon içeriğinin artması lignin içeriğinde de genel olarak bir artışa yol açmıştır.
- Ekstraktif madde içeriği yüksek olan biyokütle numuneleri yakıldığında, açığa çıkan külün oranının da genel olarak yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Uçucu madde içeriği yüksek olan biyokütle numunelerinin holoselüloz içeriklerin de yüksek olduğu saptanmıştır.
- Karbon içeriği en düşük numune olan tütünün, piroliz ortamındaki en düşük hemiselüloz bozunma hızına sahip numune olduğu görülmüştür.
- Biyokütle numunelerinin pirolizinde, hemiselüloza ve selüloza ait bozunma pikleri birbirinden ayırt edilebilmiştir.
- Piroliz prosesinde, en yüksek kütle kayıp hızına, en fazla α-selüloz içeriğine sahip numune olan badem kabuğunun sahip olduğu belirlenmiştir.
- En düşük sıcaklıkta sona eren piroliz işleminin, en yüksek holoselüloz içeriğine sahip olan badem kabuğunun pirolizine ait olduğu ve 736 K sona eren bu işlem sonunda % 80.8 oranında bir nihai dönüşüm meydana geldiği bulunmuştur.
- En yüksek kül oranına sahip olan tütün numunesinin pirolizinde, 1073 K'deki son sıcaklığa ulaşılmasına rağmen henüz kütle kaybının sona ermediği görülmüş ve bu durum, inorganik maddelerin bozunmunun devam etmesi ile açıklanmıştır.
- Biyokütle numunelerinin sabit karbon içeriklerinin artmasının, piroliz işlemi sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının artmasına yol açtığı

görülmüştür. Bu durumun ligninin piroliz ortamındaki davranımı ile ilgili olduğu belirlenmiştir.

- Piroliz işlemi sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının ölçüldüğü sıcaklıkların, biyokütle numunelerinin kül oranları ile ekstraktif madde içeriklerinden etkilendiği bulunmuştur. Bu durumun nedeni, inorganik bileşenlerin piroliz işlemi sırasındaki katalitik etki yapmaları ile açıklanmıştır.
- Biyokütle numunelerinin holoselüloz içeriklerinin artmasının, piroliz işlemi sonucunda ulaşılan nihai dönüşüm oranlarını yükselttiği belirlenmiştir. Bu durum, biyokütlenin holoselüloz içeriğini oluşturan bileşenlerin piroliz koşulları altında kolayca uçucu hale gelip, genellikle gaz ürün halinde ortamı terketmesinden kaynaklanmıştır. Bu da biyokütlede önemli kütle kayıplarına yol açmıştır.
- Biyokütle numunelerinin pirolizi sırasında meydana gelen kütle kayıplarının en hızlı olduğu durumun, genellikle selülozun yoğun şekilde bozunmaya uğradığı sıcaklıklar arasında olduğu belirlenmiştir.
- Yüksek oranda ekstraktif madde içeren biyokütle numunelerinden ekstraktif maddenin uzaklaştırılması halinde, piroliz işleminin daha düşük sıcaklıklarda sona erdiği bulunmuştur.
- Biyokütle numunelerinin sabit karbon içeriklerinin artması, piroliz işlemindeki en yüksek kütle kayıp hızlarının artmasına yol açmıştır.
- Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içeriklerinin artması, piroliz işlemindeki en yüksek kütle kayıp hızlarının azalması ile sonuçlanmıştır.
- Ekstraktif madde içeriğinin artması, piroliz işleminde ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının belirlendiği sıcaklıkların daha düşük sıcaklara doğru kaymasına yol açtığı belirlenmiştir.
- Holoselüloz bileşenlerinin pirolizinde, hemiselüloz ve selüloz pikleri bazı numunelerde birbirinden ayrı birer pik halinde oluşmuşken, diğer numunelerde bu iki pik birleşerek daha büyük bir pik meydana getirmiştir.

- Holoselüloz bileşenlerinin pirolizinde ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının meydana geldiği sıcaklık değerlerinin orijinal numunelere kıyasla daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir.
- Biyokütle numunelerinin lignin içeriklerinin artmasının, lignin bileşenlerinin pirolizindeki en yüksek kütle kayıp hız değeri sıcaklıklarının düşmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır.
- Biyokütle numunelerinin karbon içeriklerinin artması da söz konusu sıcaklık değerlerinin azalması ile sonuçlanmıştır.
- Lignin bileşenlerinin piroliz ortamındaki nihai dönüşüm oranlarının, biyokütle numunelerinin karbon içeriklerinin artması sonucunda yükseldiği belirlenmiştir.
- Lignin bileşenlerinin pirolizinde, en yüksek kütle kayıp hızına ulaşılan sıcaklığın yüksek olması halinde, nihai dönüşüm oranlarının düşük değerlerde kaldığı belirlenmiştir.
- α-selülozun piroliz ortamında bozunması sırasında, DTG eğrisinde tek bir keskin pik oluşturduğu görülmüştür.
- α-selüloz numunelerinin piroliz ortamında genel olarak yüksek dönüşüm oranları gösterdiği belirlenmiştir.
- Biyokütle numunelerinin artan uçucu madde içeriğine bağlı olarak, α-selüloz numunelerinin piroliz ortamındaki nihai dönüşüm oranlarının da arttığı tespit edilmiştir.
- Biyokütle bileşenlerinin kuru hava atmosferinde elde edilen en yüksek kütle kayıp hızlarının piroliz işlemine göre, genel olarak daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği belirlenmiştir.
- En yüksek kütle kayıp hızlarındaki dönüşümler göz önüne alındığında, piroliz ortamında yakma prosesine göre daha yüksek dönüşümlerin ortaya çıktığı görülmüştür.
- Nihai dönüşüm oranları açısından, α-selüloz bileşeni hariç tutulursa, yakma prosesinde daha yüksek değerlere ulaşılmıştır.

- Ekstraktif maddesi giderilmiş numunelerin yanma prosesindeki kütle kayıp hızlarının, biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içeriklerinin ve kül oranlarının artışından olumsuz yönde etkilendiği belirlenmiştir.
- Biyokütle numunelerinin ekstraktif madde içeriklerinin artması ile ekstraktif madde içeriği giderilmiş numunelerin yakılması sırasında ulaşılan en yüksek kütle kayıp hızlarının belirlendiği sıcaklıklar arasında bir ilişki olduğu görülmüştür.
- Biyokütle numunelerinin α-selüloz içeriklerinin artmasının, ekstraktif madde içeriği giderilmiş numunelerin en yüksek yanma hızlarının artmasına neden olduğu saptanmıştır.
- Biyokütlelerin çoğuna ait holoselüloz bileşenlerinin yanma ortamında oldukça yüksek bir oranının dönüşüme uğradığı belirlenmiştir.
- Holoselüloz bileşenlerine ait en yüksek yanma hızı değerlerinin, biyokütlelerin oksijen içeriğinin artması sonucunda arttığı görülmüştür.
- Lignin bileşenlerinin yanma hızlarının, diğer bileşenlerin yanma hızlarından düşük olduğu saptanmıştır.
- Karbon içeriği yüksek olan biyokütlelere ait lignin bileşenlerinin en yüksek yanma hızlarının da yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Biyokütlenin lignin içeriğinin yüksek olması durumunda, ligninin yanma prosesine ait nihai dönüşüm oranının da arttığı saptanmıştır.
- α-selüloz bileşenlerinin yanması sırasında meydana gelen en yüksek kütle kayıp hızlarının, genel olarak düşük sıcaklıklarda meydana geldiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Yorgun, S., Şensöz, S. ve Şölener, M.,** 1998. Biyokütle Enerji Potansiyeli ve Değerlendirme Çalışmaları, *Enerji*.

[2] **Şimşek,Y.M. ve Yorgun, S.,** 2002. Miscanthus X Giganteus Enerji Bitkisinin Pirolizi, *IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, 16-18 Ekim, s. 889-897.

[3] http://www.opec.org, 04/05/2005

[4] **White, L.P. andPlaskett, L.G.,** 1981. Biomass as Fuel, Academic Press Inc., London.

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

[6] **Türe, S.,** 2001. Biyokütle Enerjisi, Tübitak Matbaası, Ankara.

[7] **Klass, D.L.,** 1998. Biomass for Energy, Heat and Chemicals, Academic Press, California.

[8]http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.ualr.edu/~botany/photosynthesis.gif&imgrefurl=http://www.ualr.edu/~botany/psimages.html&h=507&w=750&sz=133&tbnid=K-Un8j3RxV8J:&tbnh=94&tbnw=139&hl=tr&start=9&prev=/images%3Fq%3Dphotosynthesis%26hl%3Dtr%26lr%3D, 05/05/2005

[9] **Lapuerta, M., Hernandez, J.J. and Rodriguez, J.,** 2004. Kinetics of Devolatilization of Forestry Wastes From Thermogravimetric Analysis, *Biomass and Bioenergy,* **27,** 385-391.

[10] **Meriçboyu, A., Karaosmanoğlu, F. and Küçükbayrak, S.,** 1994. Biyokütle Enerjisi, *Termodinamik Dergisi,* **22**

[11] **Büyükgüngör, H. ve Böke, H.,** 1986. Teknik oturum tebliğleri I, *Türkiye 4. Enerji Kongresi*, İzmir.

[12] **Yarel, K.H., Tsaacson, H.R. and Bryant, M. P.,** 1977. *Appl and Envir. Microbial,* **33** (2)**,** 298

[13] **Hayes, T.D., Jewell, W.J., Dell'orto, S., Fanfoni, K.J., Leuschner, A.P. and Sherman, D.F.,** 1979. Anaerobic Digestion of Cattle Manure, Scientific Press, UK.

[14] **Isman,B.,** 1979. Anaerobic Digestion On Farms-The European Scene, *Contribution to ADAS Conference on Anaerobic Digestion,* Cardington.

[15] **Kohlt, H.S.,** 1980. Renewable Energy: Alcohol from Biomass, Finance and Development, 18-22

[16] **Campbell, L.,** 1983. Biomass Catalysts and Liquid Fuels, Holt Rinehart and Winston Ltd. Lancaster, Pennsylvania.

[17] 1980. Fuel from Farms, Solar Energy Information Data Bank.

[18] **Perry,** 1977. Chemical Engineers Handbook, Distillation, Mc Graw Hill Co., New York.

[19] **Pekin, B.,** 1983. Biyokimya Mühendisliği 2, Yayın no:3, 338-339.

[20] **Boyles, O.,** 1984. Bio-Energy, Ellis Horwood Limited, England.

[21] **Tetik, E.,** 1997. Kolza sap samanının pirolizi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] **Knight, J.A.,** 1976. Pyrolysis of Fine Sadwust, *172nd American Chemical Society National Meeting*, San Francisco.

[23] **McKendry, P.,** 2002. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Biosource Technology*, **83,** 47-54.

[24] **Bridgewater, A.V. and Grassi, G.,** 1991. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization, *Elseiver Applied Science*, London.

[25] **Lemieux, R., Roy, C., Caumiq, B.D. and Blanchette,D.,** 1987. Preliminary Engineering Data for Scale-up of a Biomass Vacuum Pyrolysis Reactor, Production Analysis Upgrading of oil Biomass, K.S. Vorres (Ed.), *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*., **32**, 12-20.

[26] **Çulcuoğlu, E.,** 1999. Kolza küspesinden Odun Kömürü Eldesi ve Tanımlanması. *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[27] **Milne, T.,** 1979. Pyrolysis- The Thermal Behaviour of Biomass below 600°C. A Survey of Biomass Gasification, SERI/TR-**33-239**, 11-95

[28] **Chornet, E. and Overend, R.P.,** 1985. Biomass Liquefaction: An Overview, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, **54**, 967-1002.

[29] **Walawender, W.P., Hoveland, D.A. and Fan, L.T.,** 1985. Steam Gasification of Alpha Cellulose in a fluid Bed Reactor, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, **49**, 897-910.

[30] **Beenackers, A.A.C. and Bridgwater, A.V.,** 1989. Gasification and Pyrolysis of Biomass in Europe, *Proceeding of an İnternational Conference of Pyrolysis and Gasification*, 125-155, Luxemburg.

[31] **Hillis, W.E.,** 1985. Wood and Biomass Ultrastructure, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, **1**, 1-33.

[32] **Theander, O.,** 1985. Cellulose, Hemicellulose and Extractives, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, **2**, 35-60

[33] **Keskin, H. ve Erkmen, G.,** 1987. Besin Kimyası c.1, Güray Matbaacılık Tic. Ltd. Şti., İstanbul.

[34]http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.steve.gb.com/images/molecules/sugars/cellulose_(hydrogen_bonding).png&imgrefurl=http://www.steve.gb.com/science/biological_molecules.html&h=488&w=598&sz=12&tbnid=ep0ZcDKsM_AJ:&tbnh=108&tbnw=132&hl=tr&start=12&prev=/images%3Fq%3Dcellulose%26hl%3Dtr%26lr%3D, 05/05/2005

[35]http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.gif&imgrefurl=http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/hemicel.htm&h=309&w=547&sz=6&tbnid=LH3ReSztm_8J:&tbnh=73&tbnw=129&hl=tr&start=1&prev=/images%3Fq%3Dhemicellulose%26hl%3Dtr%26lr%3D%26sa%3DG, 05/05/2005

[36]http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.planthormones.info/images/Graminaceous%2520hemicellulose.gif&imgrefurl=http://www.planthormones.info/characteristics.htm&h=138&w=541&sz=3&tbnid=Ltw81XiGf9gJ:&tbnh=33&tbnw=129&hl=tr&start=52&prev=/images%3Fq%3Dhemicellulose%26start%3D40%26hl%3Dtr%26lr%3D%26sa%3DN, 05/05/2005

[37] http://en2.wikipedia.org/wiki/Lignin, 05/05/2005

[38]http://www.contentotrade.com/West/2.1.3%20General%20wood%20structure.htm, 05/05/2005

[39] **Glasser, W.G.,** 1985. Lignin, Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Elsevier Applied Science Publishers, **3**, 61-76.

[40]http://www.mbc.pharm.utoledo.edu/mbc/undergradcourses/4480notes.html, 05/05/2005

[41]http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://helios.bto.ed.ac.uk/bto/microbes/lignin.jpg&imgrefurl=http://helios.bto.ed.ac.uk/bto/microbes/armill.htm&h=276&w=411&sz=19&tbnid=voU5FnSz-rMJ:&tbnh=81&tbnw=121&hl=tr&start=2&prev=/images%3Fq%3Dlignin%26hl%3Dtr%26lr%3D, 05/05/2005

[42] http://www.ucfpl.ucop.edu/l-zone/XX/biomass_ch4.pdf, 05/05/2005

[43] **Jarvis, M.,** 2004. Biomass Pyrolysis of Extractive Compounds, *Literature Review.*

[44] http://www.dektmk.org.tr, 26/04/2005

[45] http://www.faostat.org, 26/04/2005

[46] http://www.enerji.gov.tr/enerjiprofilleri.htm, 23/03/2005

[47] **Kaya, D. ve Ç.A.,** 2002. Türkiye'nin Biyokütle Potansiyeli ve Enerji Dönüşüm Sistemlerinde Kullanım İmkanları, *Termodinamik,* **124,** 74-80.

[48] **ASTM-D 1105,** 1984. Preparation of Extractive-Free Wood, *Annual Book of ASTM Standards.*

[49] **Soest, V.P.J.,** 1963. Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds, *A Rapid Method for the Determination of Fiber and Lignin, Journal of A.O.A.C,* Cornell University Press, Ithaca.

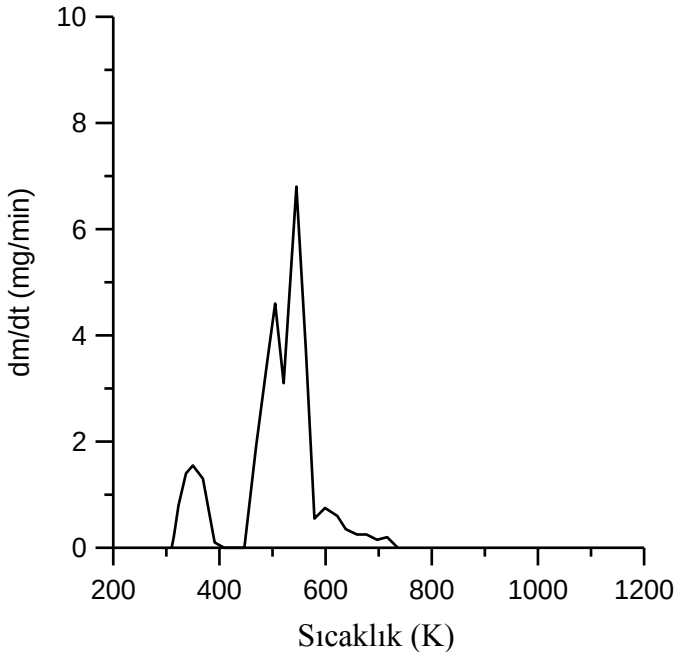
[50] **Huş, S.,** 1958. Selüloz ve Selüloz Odununun Kimyasal Analiz Metotları, 12, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

[51] **TAPPI T203 om-88,** 1988. Alpha-, Beta- and Gamma- Cellulose in Pulp.

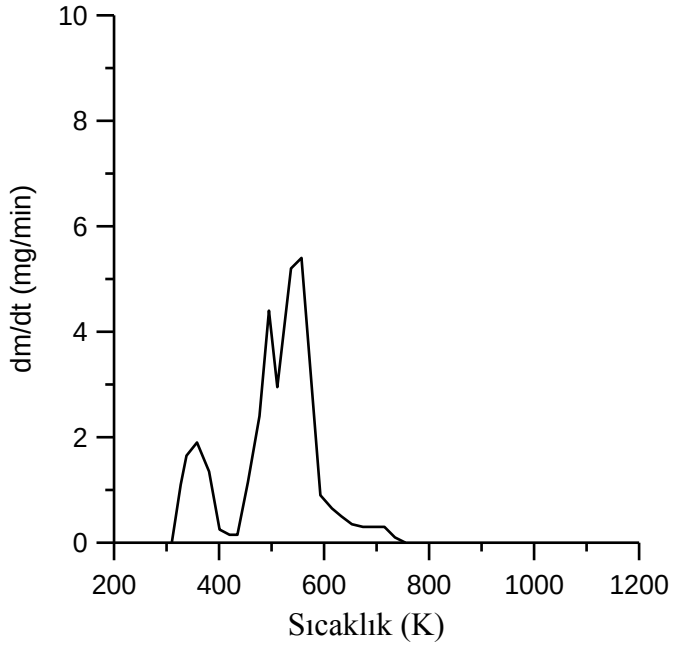
[52] **Meteoğlu, M.,** 2005. Çeşitli biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

EKLER

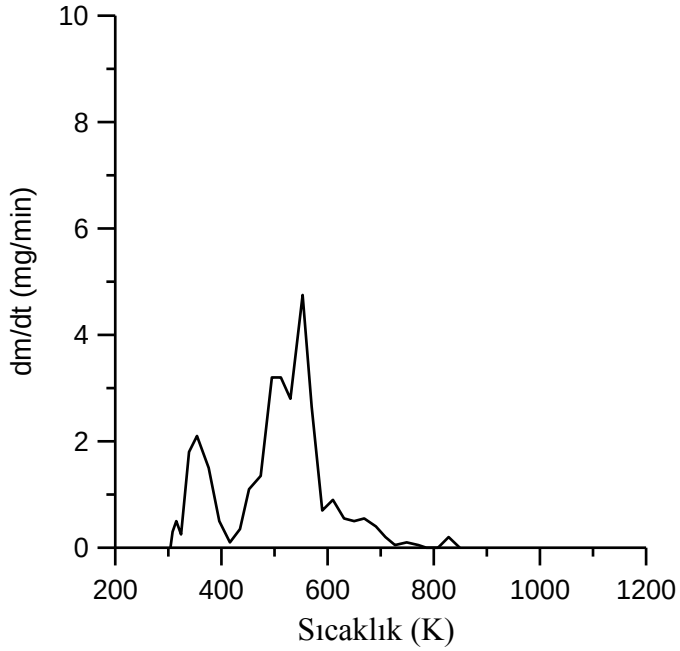
A. Orijinal Biyokütle Numunelerinin Azot Atmosferindeki DTG Eğrileri



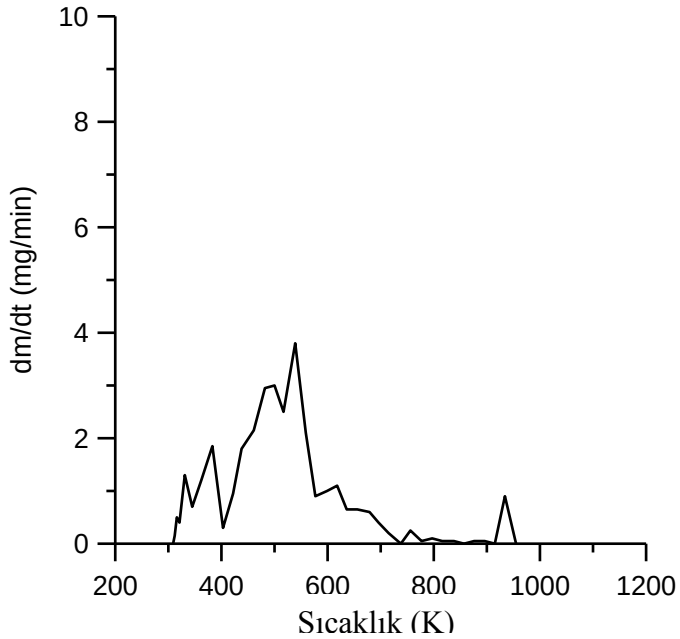
Şekil A.1 Orijinal Badem Kabuğu Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



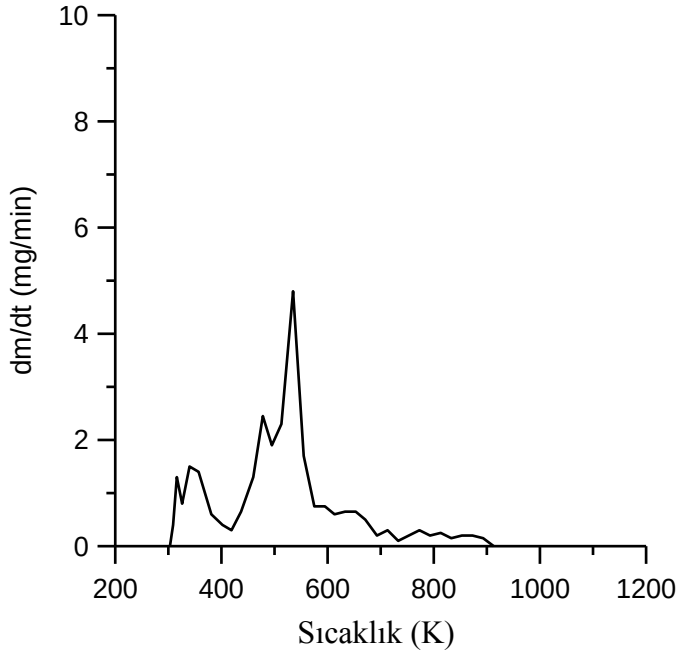
Şekil A.2 Orijinal Cevız Kabuğu Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



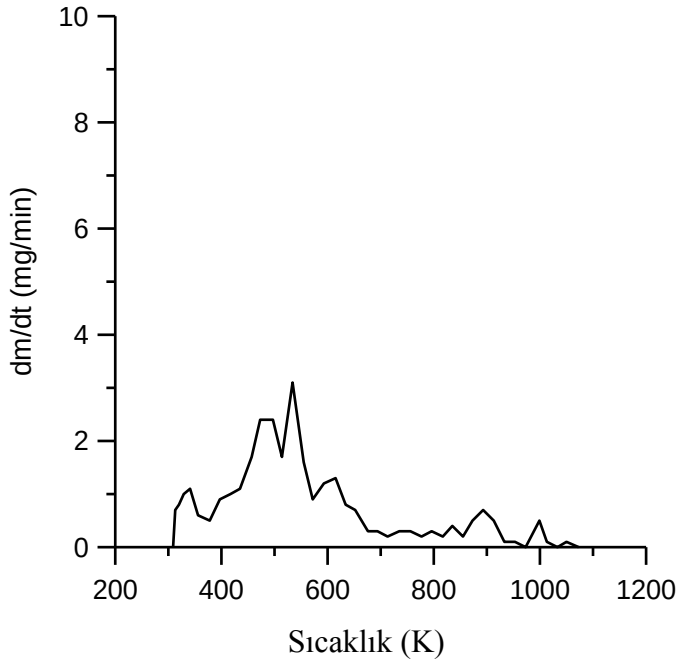
Şekil A.3 Orijinal Fındık Kabuğu Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil A.4 Orijinal Kolza Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

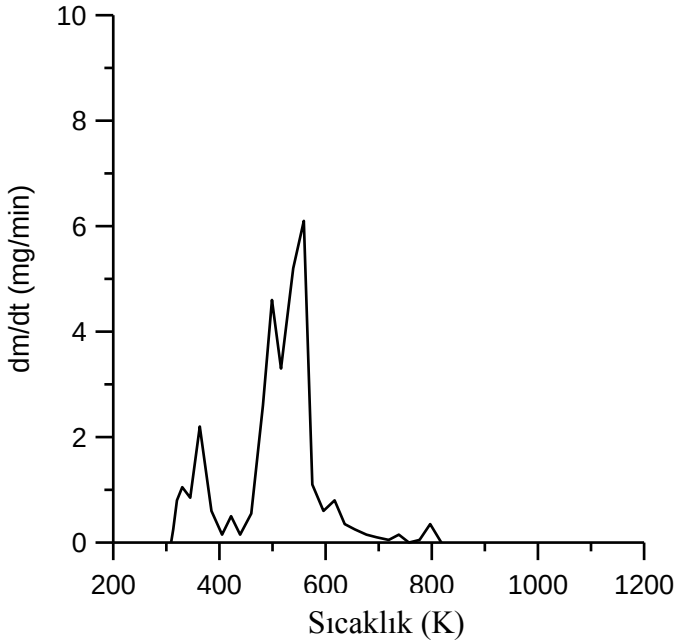


Şekil A.5 Orijinal Pirina Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

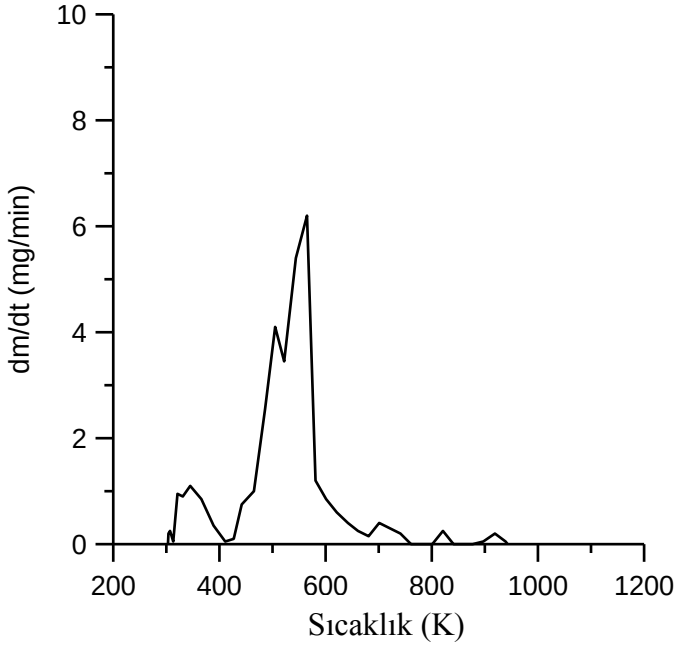


Şekil A.6 Orijinal Tütün Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

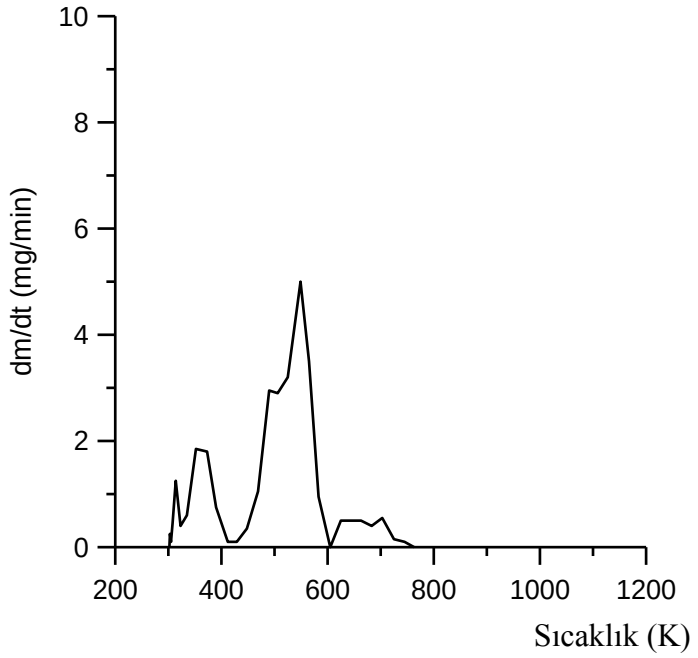
B. Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Biyokütle Numunelerinin Azot Atmosferindeki DTG Eğrileri



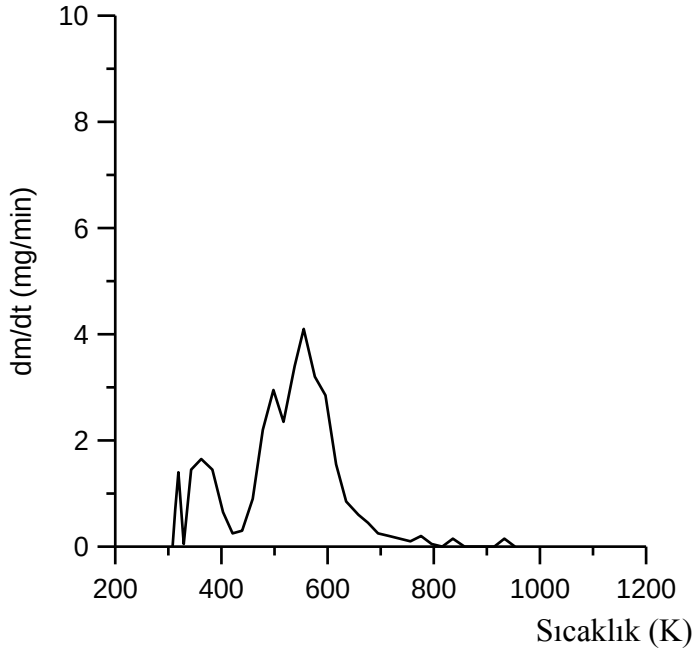
Şekil B.1 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Badem Kabuğu Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



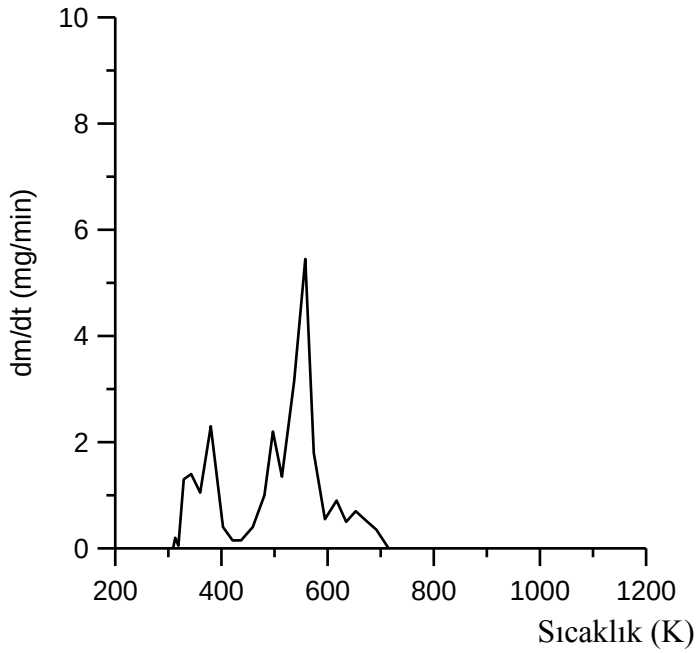
Şekil B.2 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Ceviz Kabuğu Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



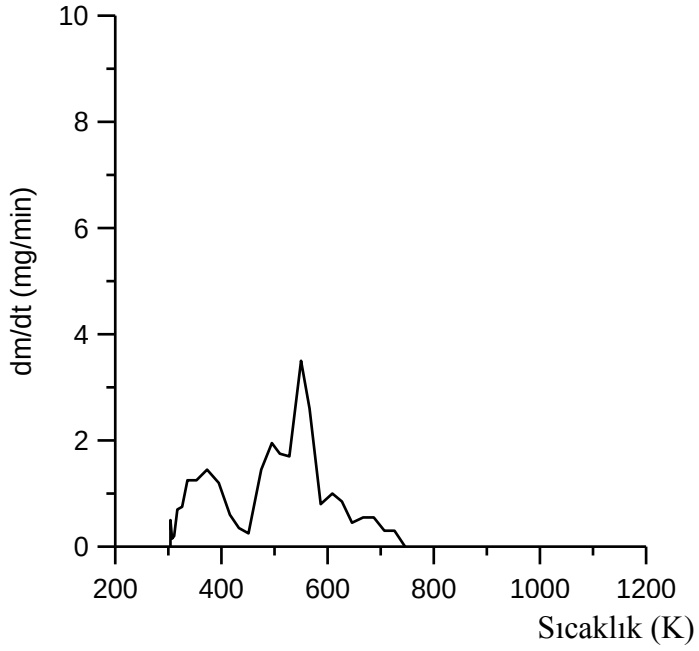
Şekil B.3 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Fındık Kabuğu Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil B.4 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Kolza Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

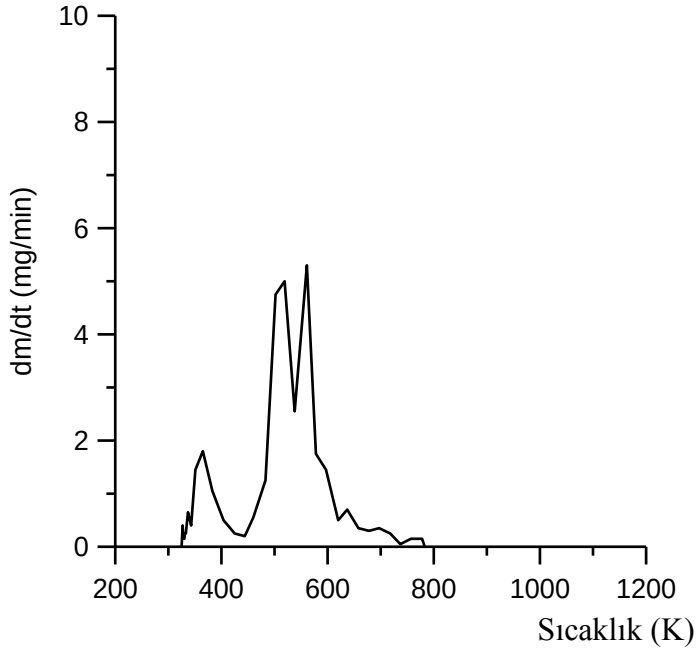


Şekil B.5 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Pirina Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

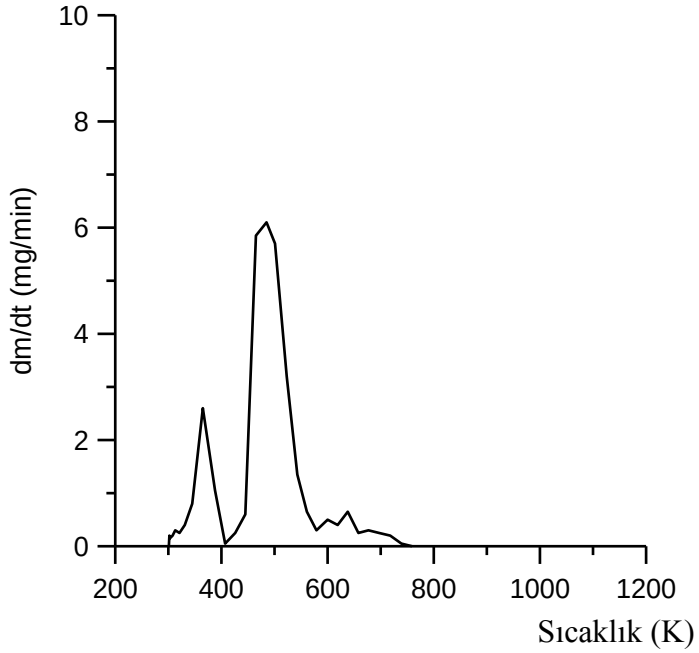


Şekil B.6 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Tütün Numunesinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

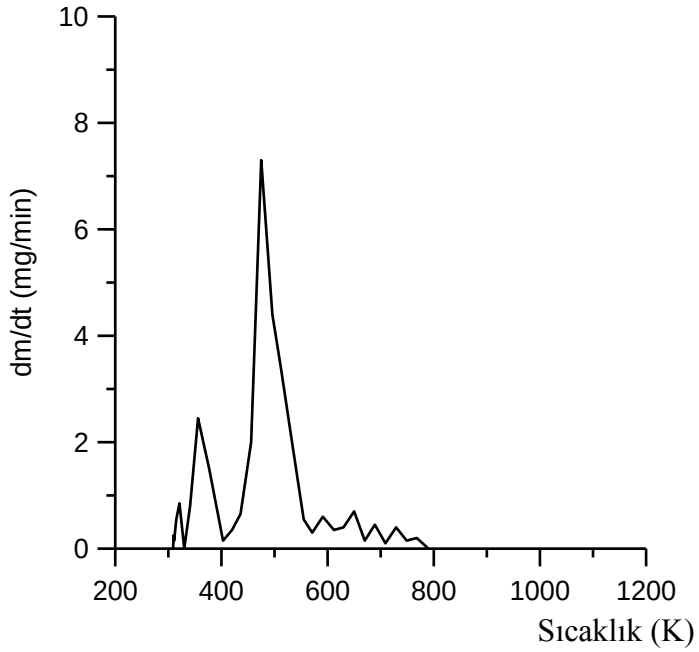
C. Biyokütlelerin Holoselüloz İçeriklerinin Azot Atmosferindeki DTG Eğrileri



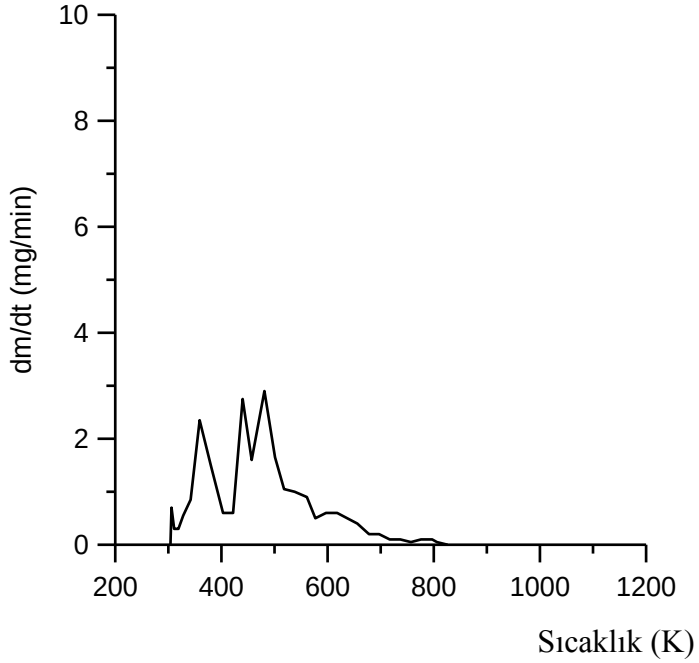
Şekil C.1 Badem Kabuğu Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



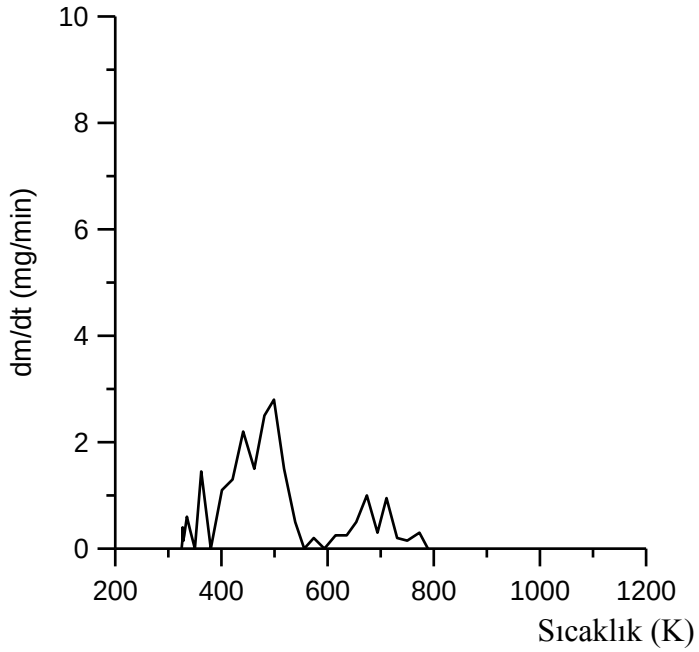
Şekil C.2 Ceviz Kabuğu Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



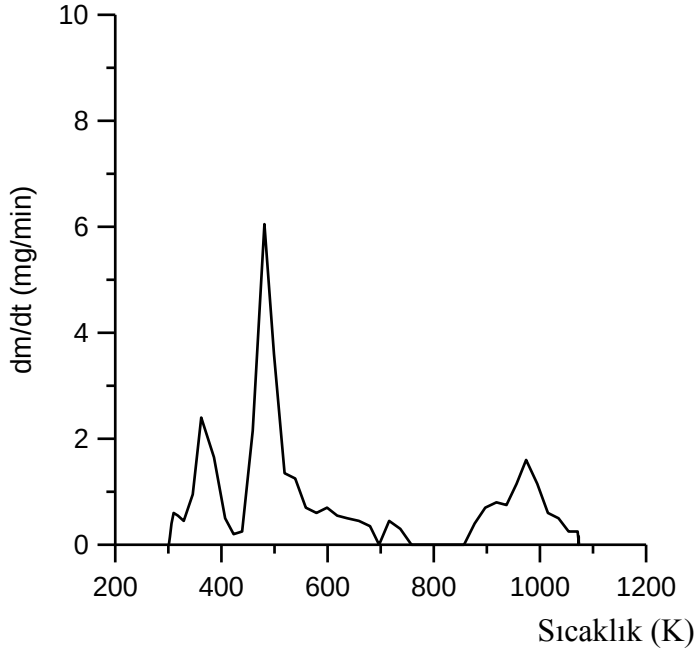
Şekil C.3 Fındık Kabuğu Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil C.4 Kolza Numunesinin Holoselüloz Içeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

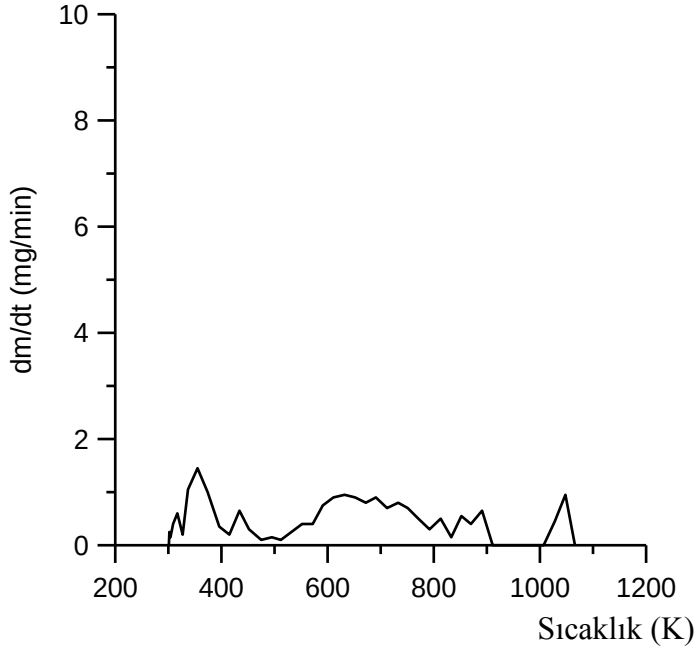


Şekil C.5 Prina Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

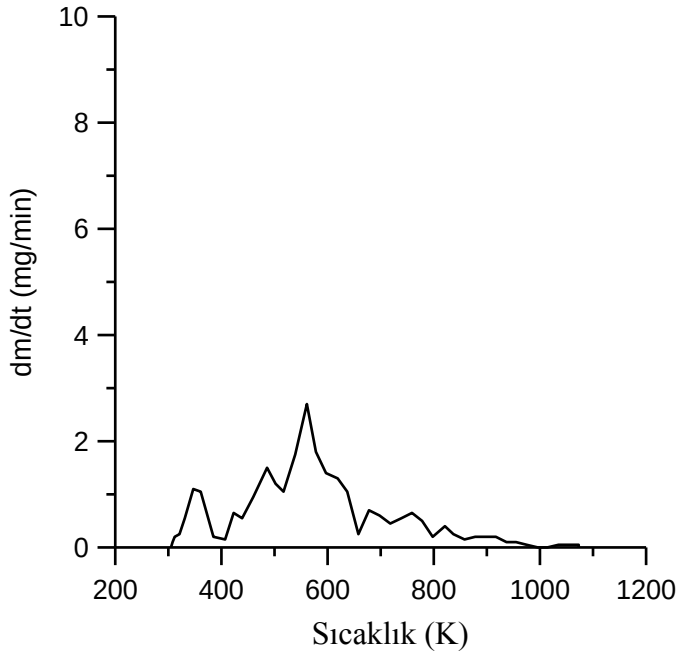


Şekil C.6 Tütün Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

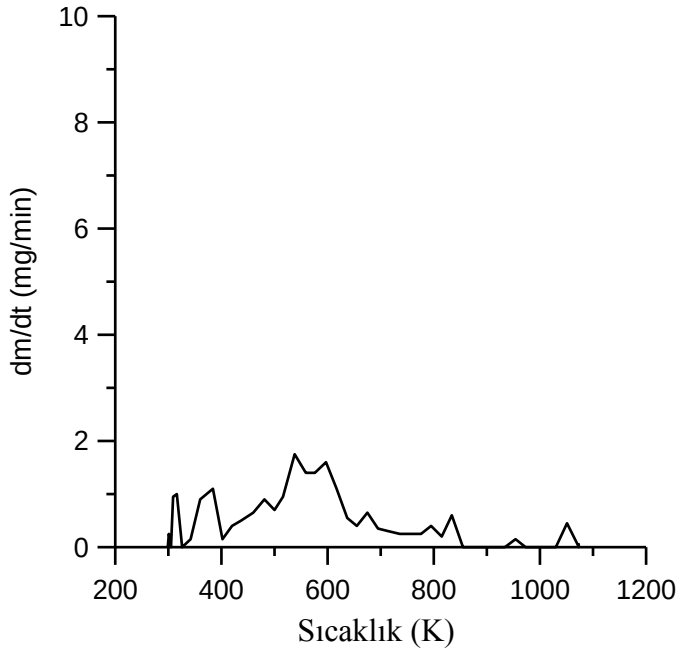
D. Biyokütlelerin Lignin İçeriklerinin Azot Atmosferindeki DTG Eğrileri



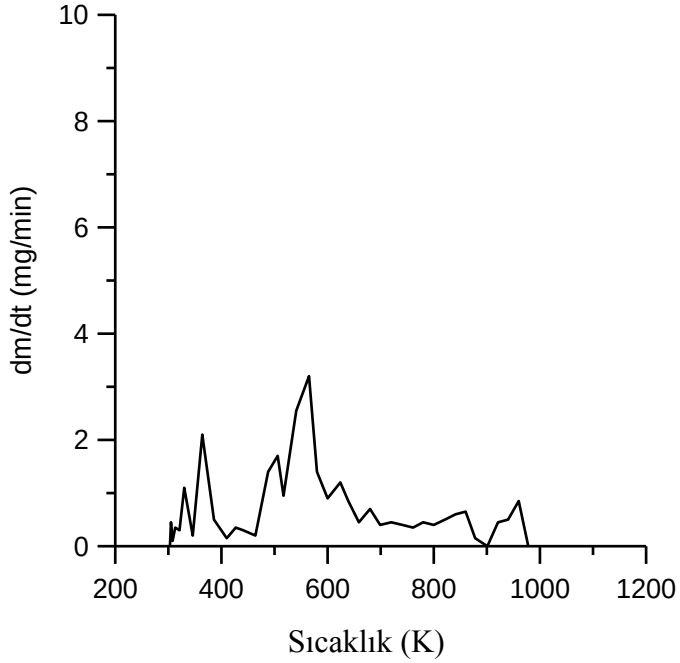
Şekil D.1 Badem Kabuğu Numunesinin Lignin İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



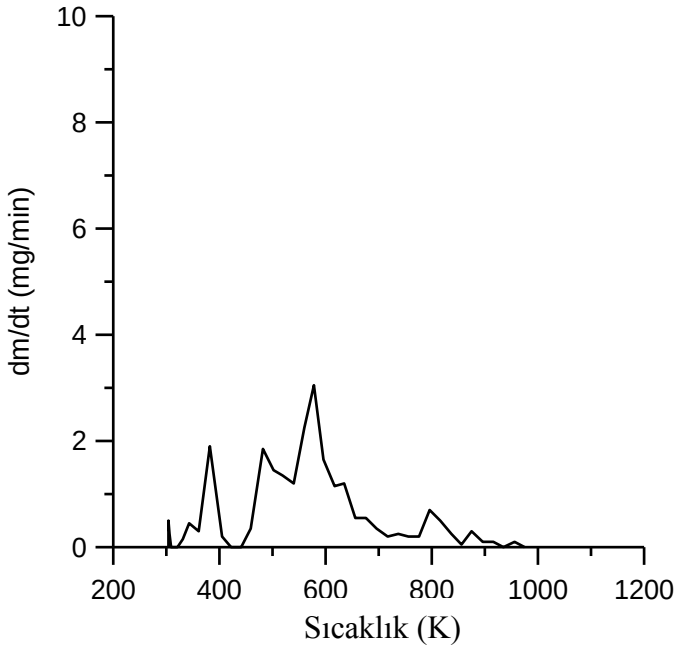
Şekil D.2 Ceviz Kabuğu Numunesinin Lignin İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



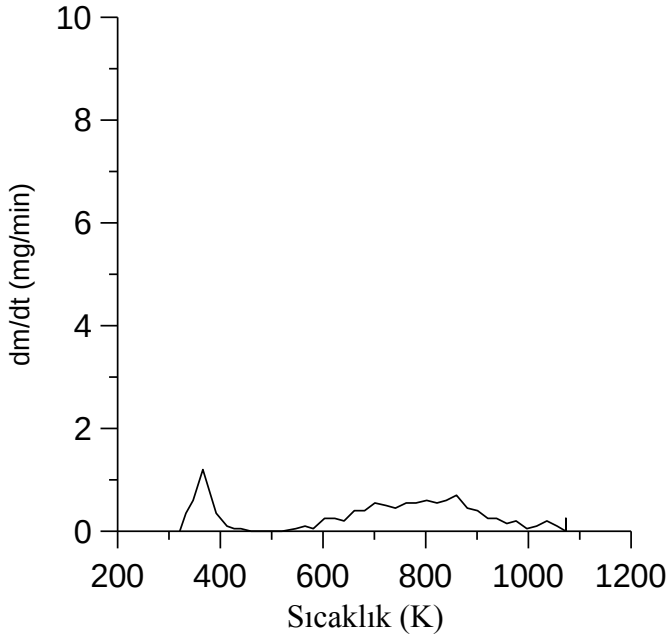
Şekil D.3 Fındık Kabuğu Numunesinin Lignin İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil D.4 Kolza Numunesinin Lignin Içeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

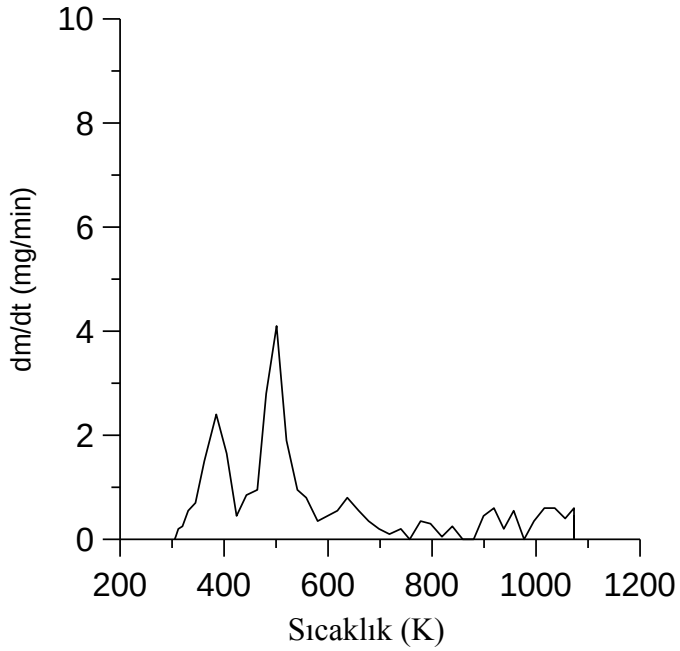


Şekil D.5 Prina Numunesinin Lignin İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

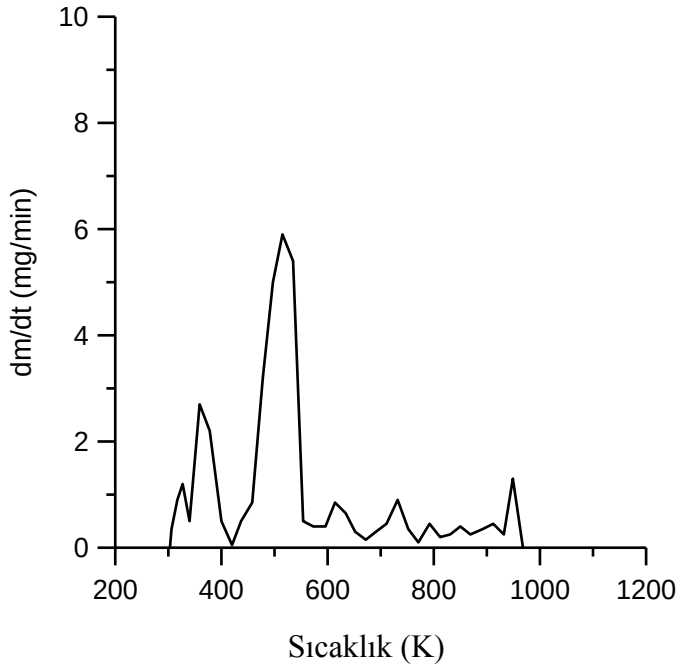


Şekil D.6 Tütün Numunesının Lıgnın ıçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

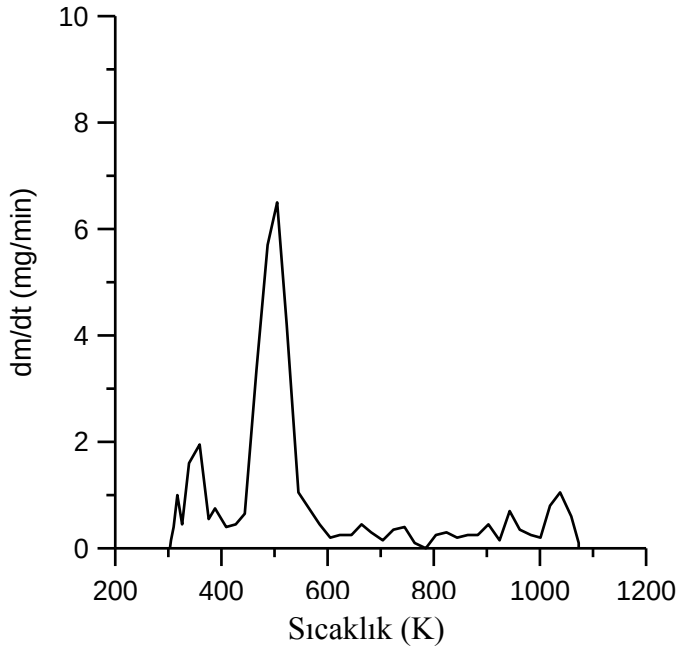
E. Biyokütlelerin α-Selüloz İçeriklerinin Azot Atmosferindeki DTG Eğrileri



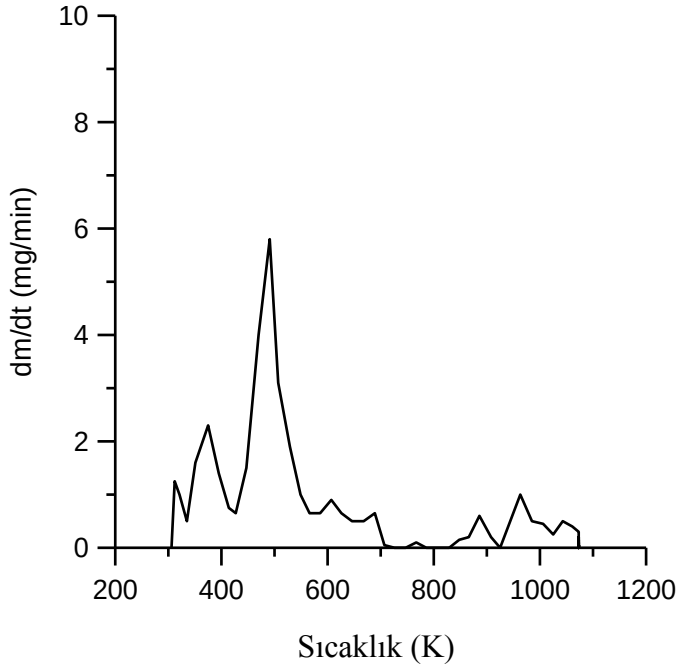
Şekil E.1 Badem Kabuğu Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



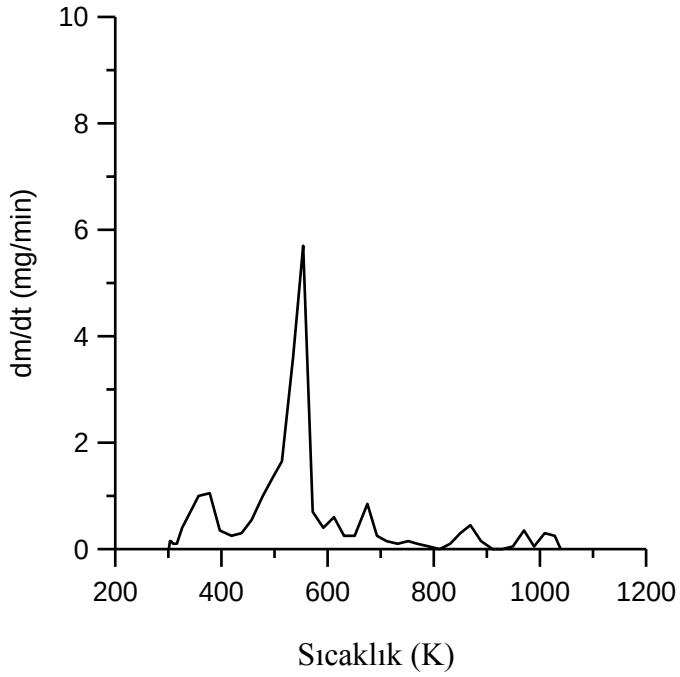
Şekil E.2 Ceviz Kabuğu Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



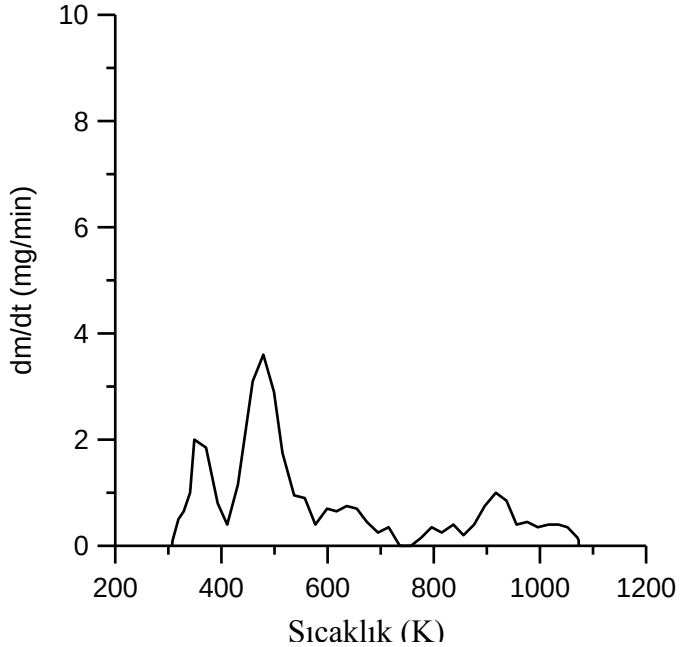
Şekil E.3 Fındık Kabuğu Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil E.4 Kolza Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

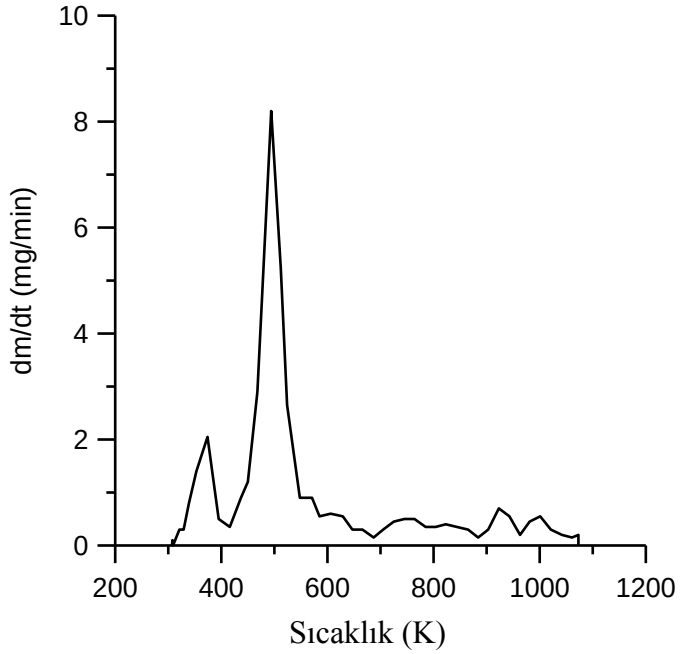


Şekil E.5 Prina Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

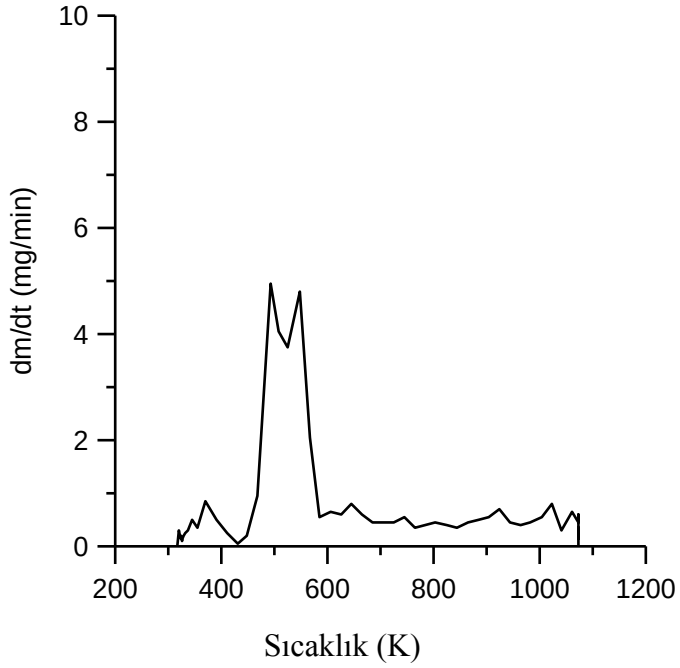


Şekil E.6 Tütün Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin N_2 Atmosferindeki DTG Eğrisi

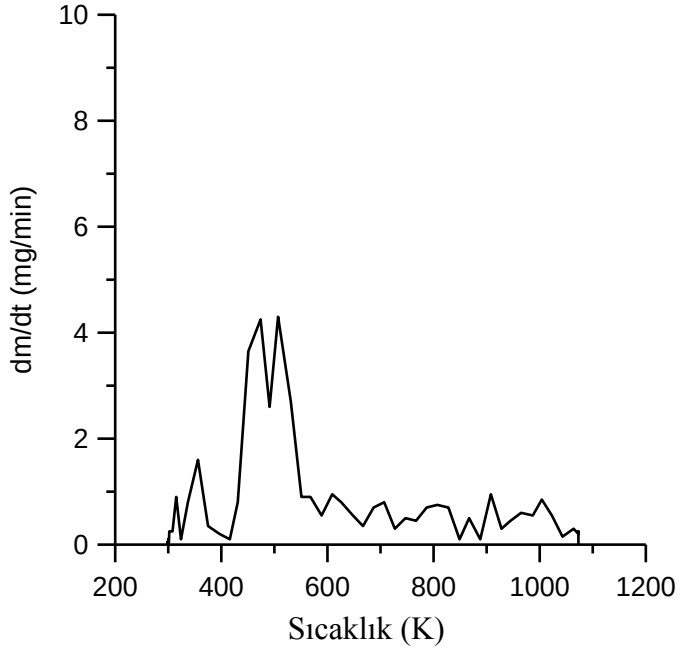
F. Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Biyokütle Numunelerinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrileri



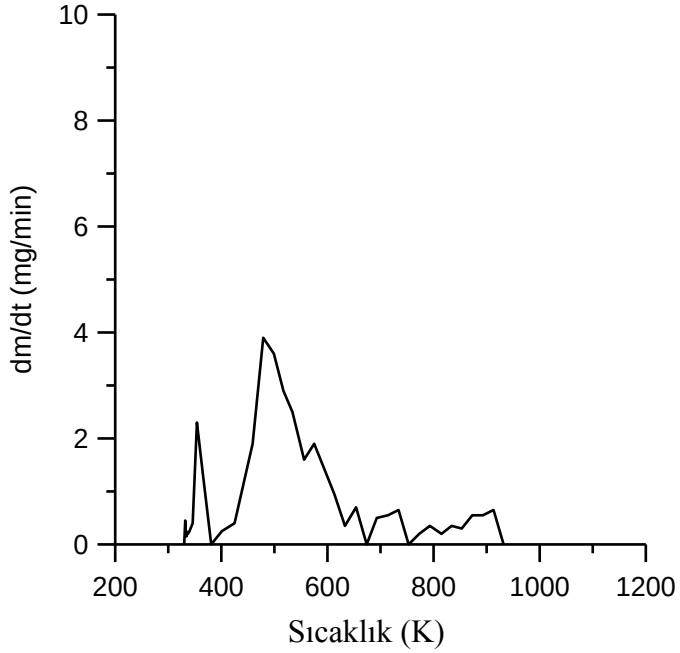
Şekil F.1 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Badem Kabuğu Numunesinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



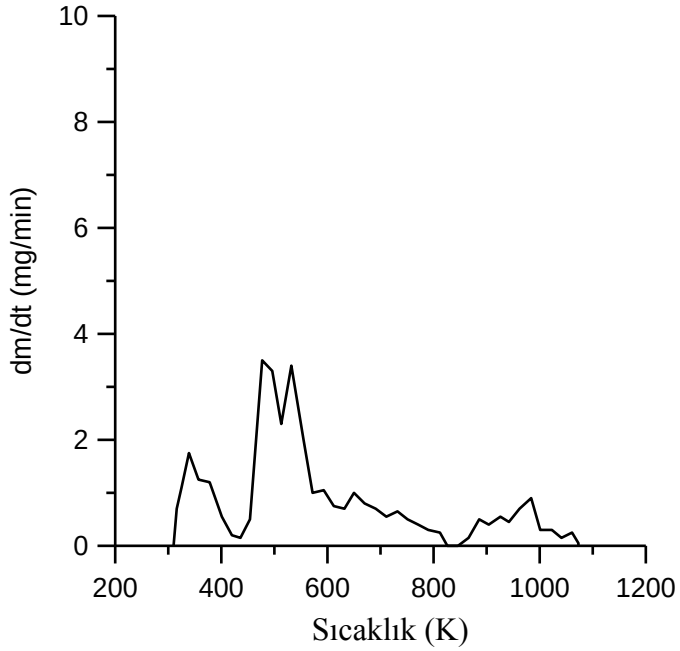
Şekil F.2 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Ceviz Kabuğu Numunesinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



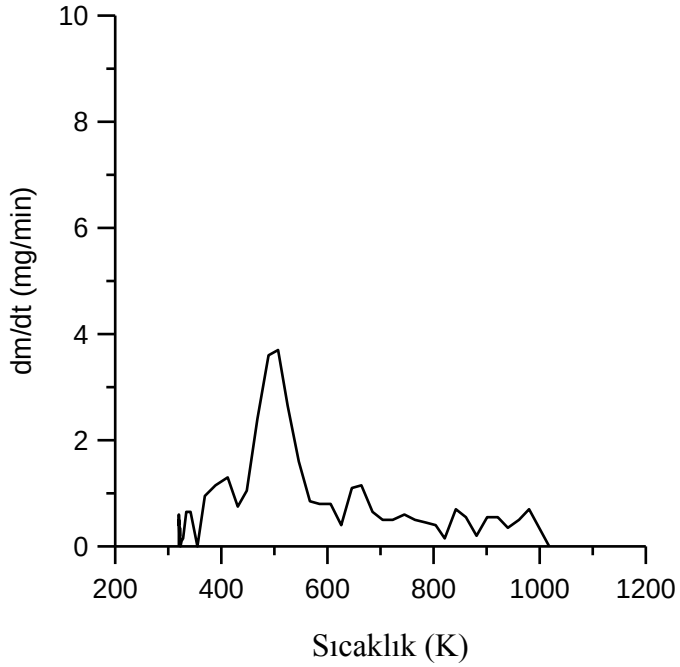
Şekil F.3 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Fındık Kabuğu Numunesinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil F.4 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Kolza Numunesinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

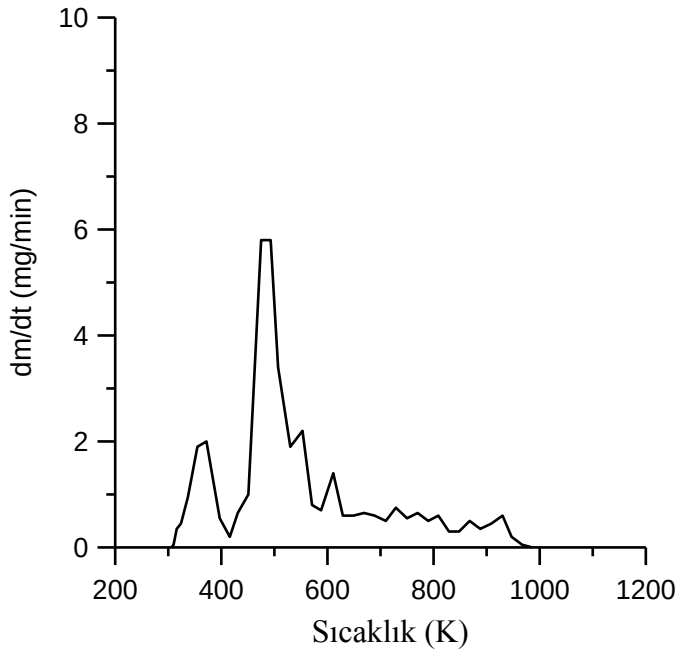


Şekil F.5 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Prina Numunesinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

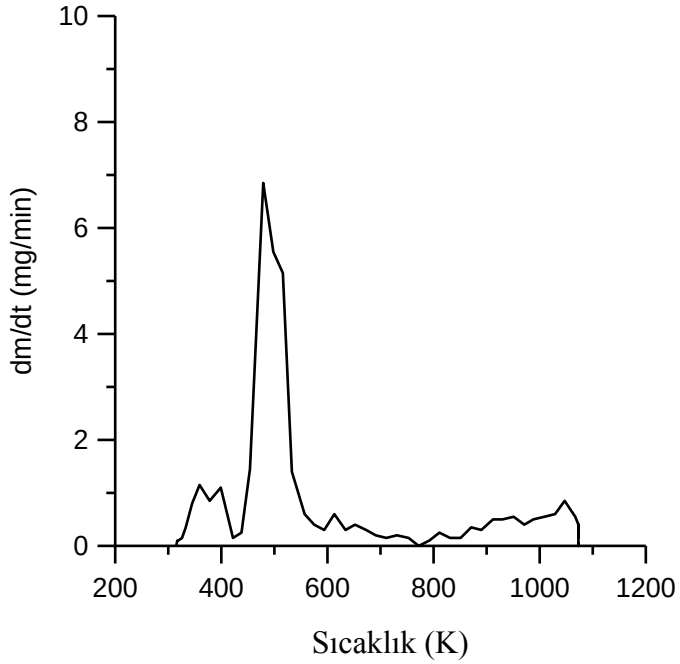


Şekil F.6 Ekstraktif Maddesi Giderilmiş Tütün Numunesinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

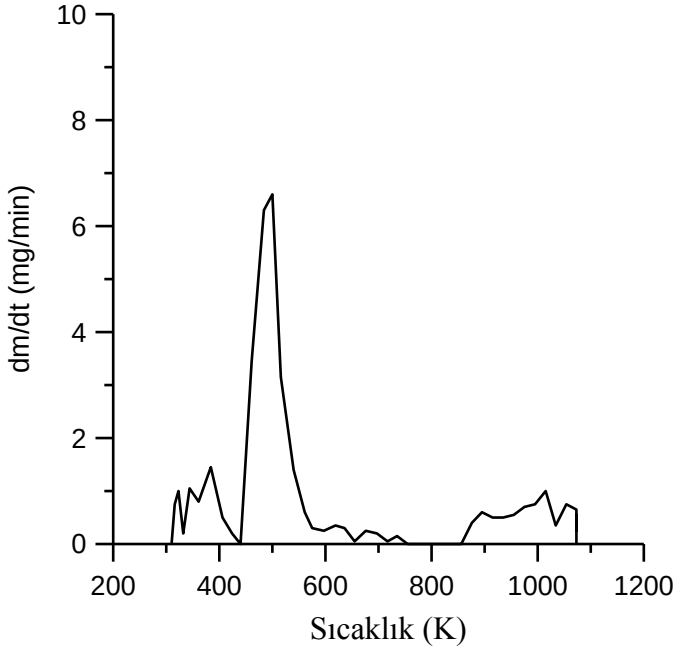
G. Biyokütlelerin Holoselüloz İçeriklerinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrileri



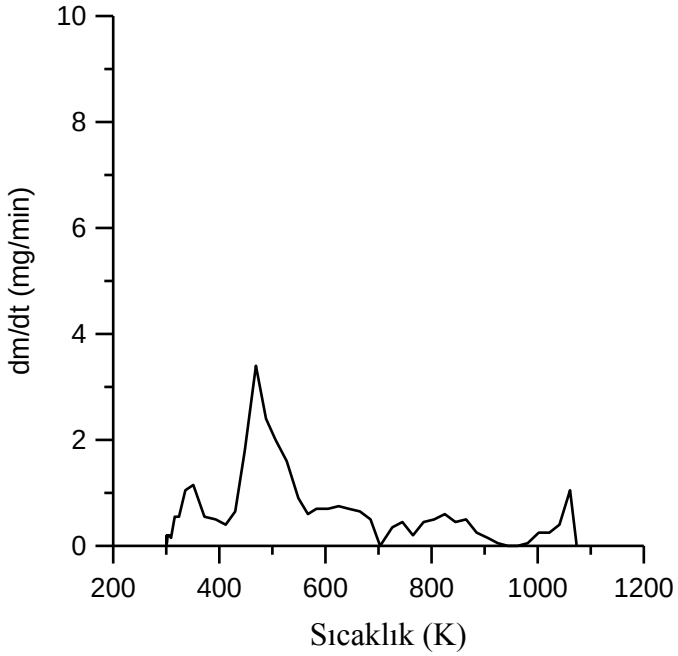
Şekil G.1 Badem Kabuğu Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



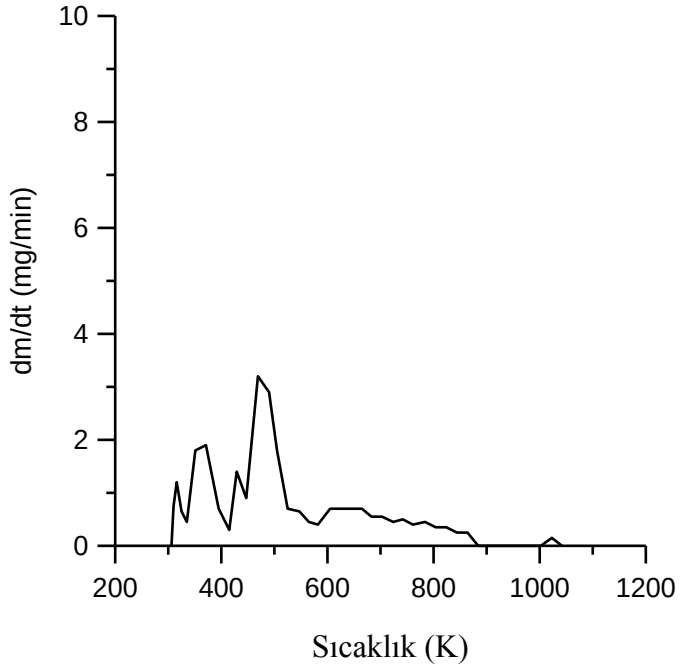
Şekil G.2 Ceviz Kabuğu Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



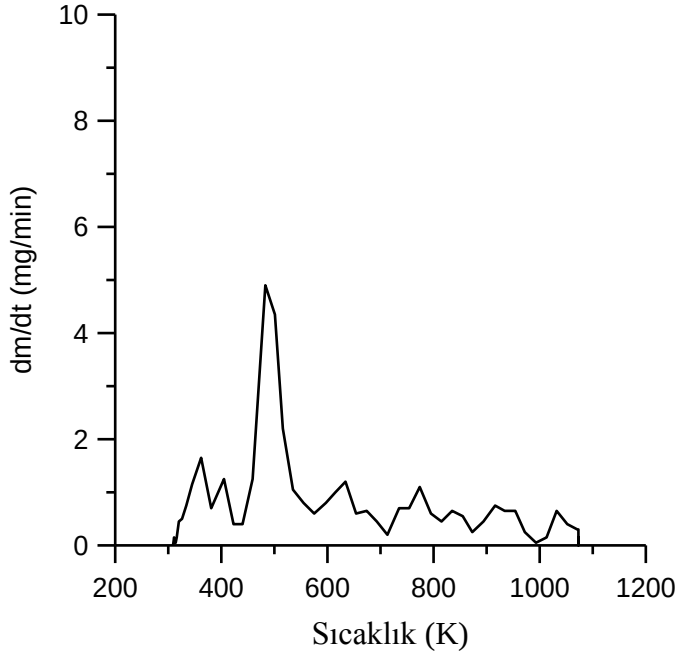
Şekil G.3 Fındık Kabuğu Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil G.4 Kolza Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

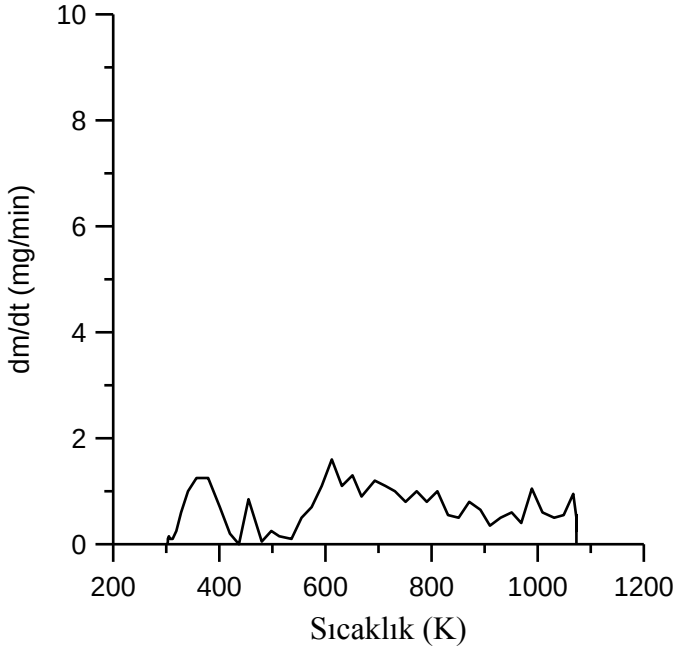


Şekil G.5 Pirina Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

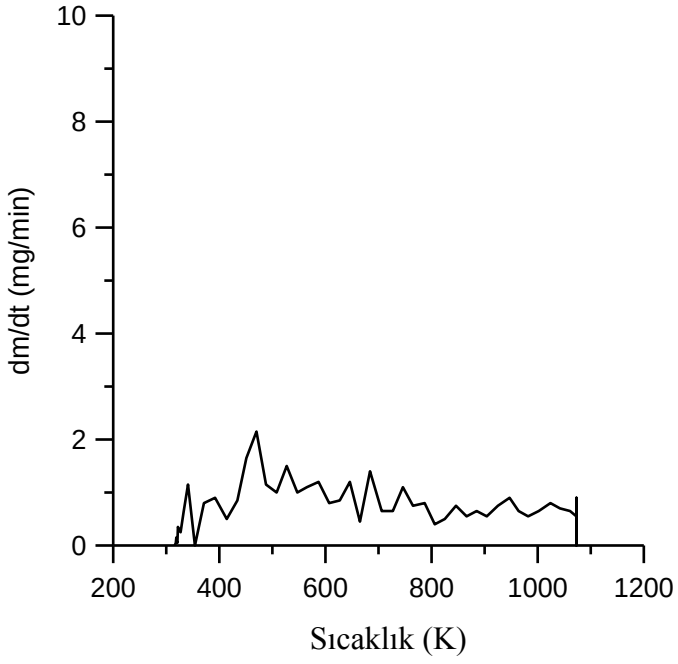


Şekil G.6 Tütün Numunesinin Holoselüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

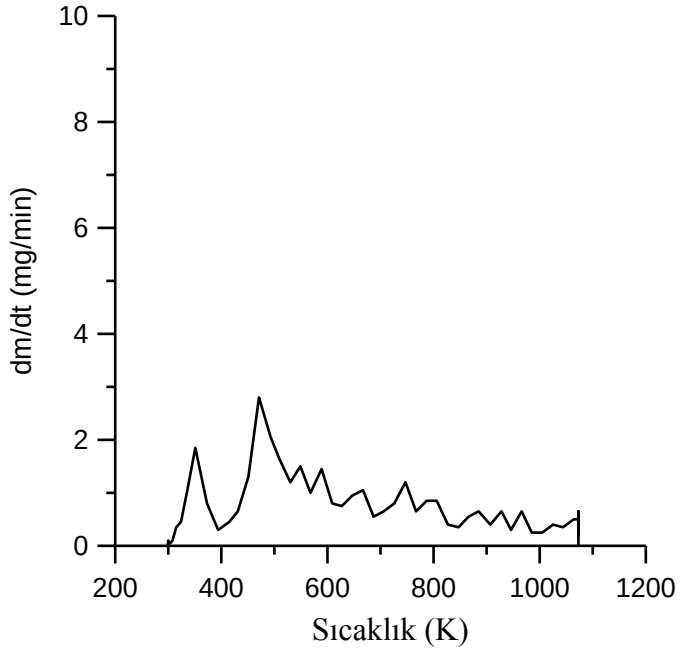
H. Biyokütlelerin Lignin İçeriklerinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrileri



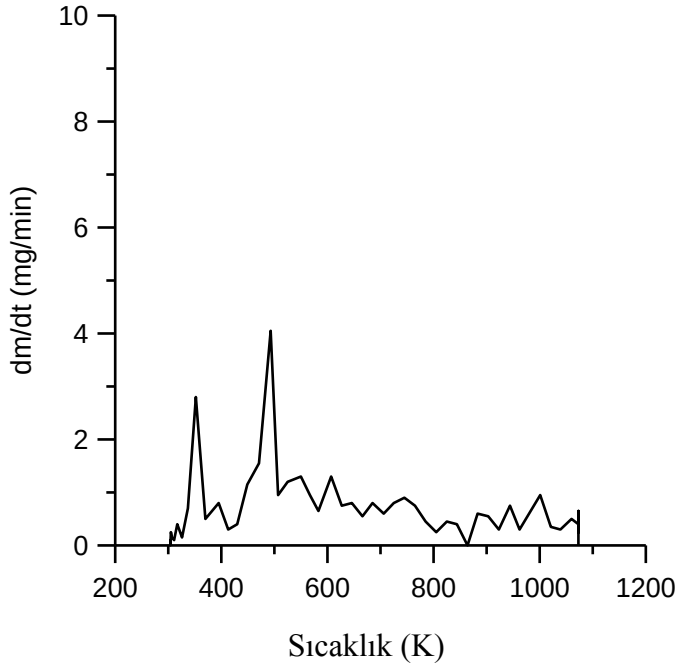
Şekil H.1 Badem Kabuğu Numunesinin Lignin İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



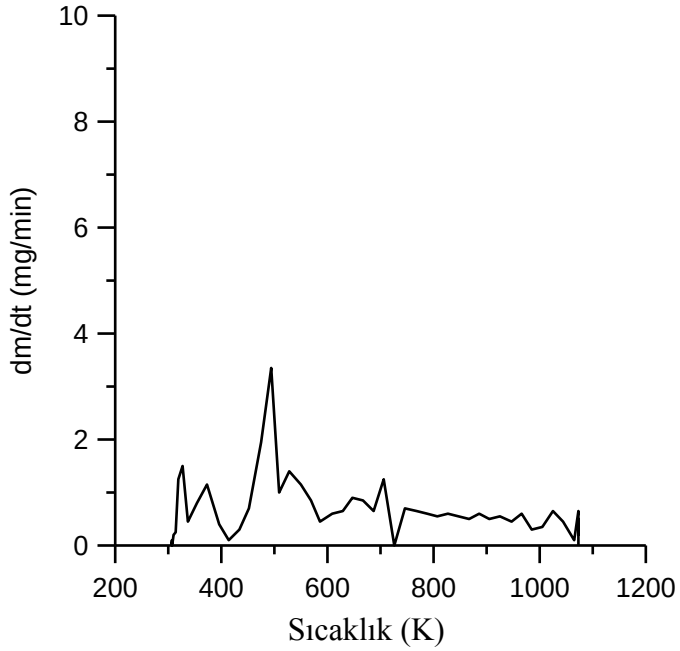
Şekil H.2 Ceviz Kabuğu Numunesinin Lignin İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



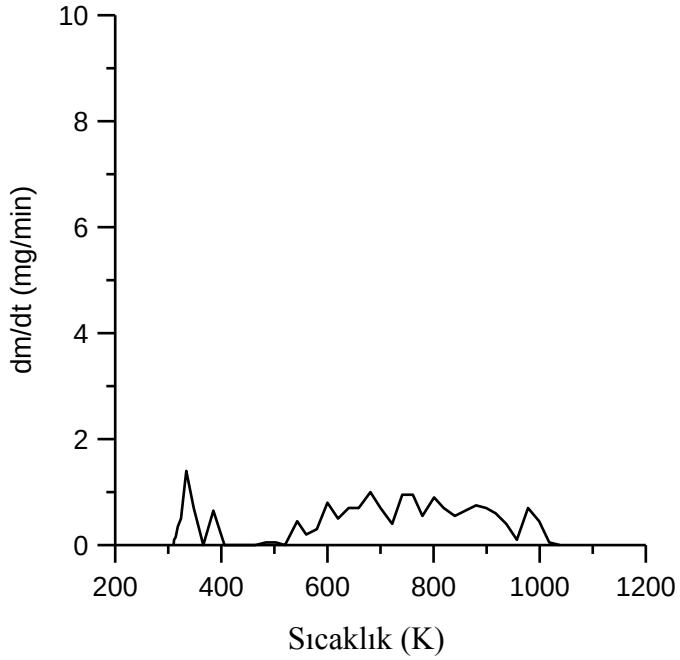
Şekil H.3 Fındık Kabuğu Numunesinin Lignin İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil H.4 Kolza Numunesinin Lignin İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

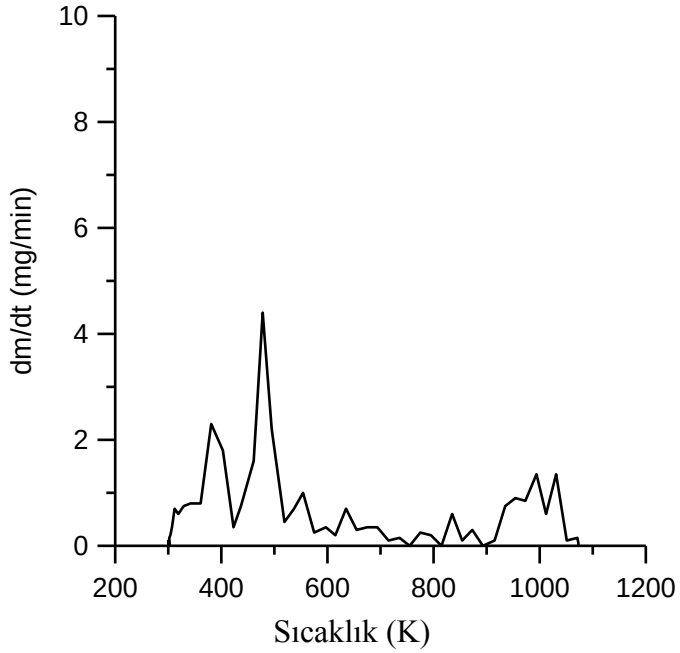


Şekil H.5 Pirina Numunesinin Lignin İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

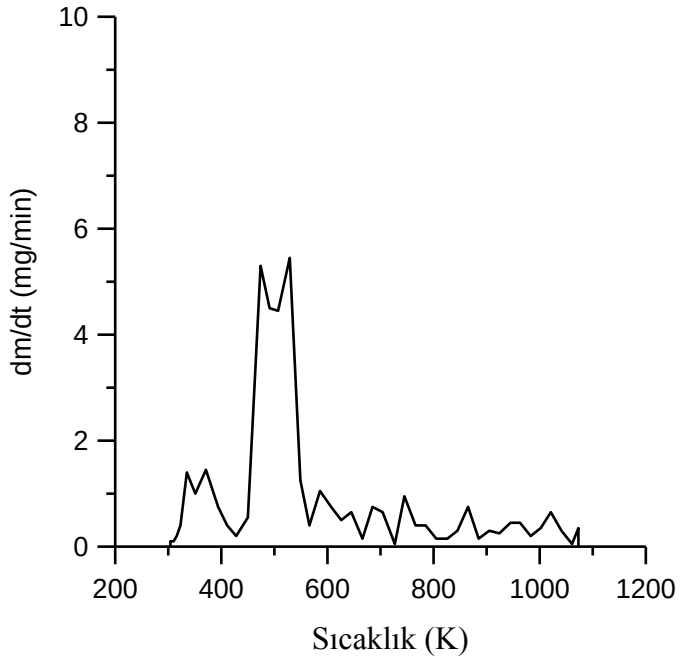


Şekil H.6 Tütün Numunesinin Lignin İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

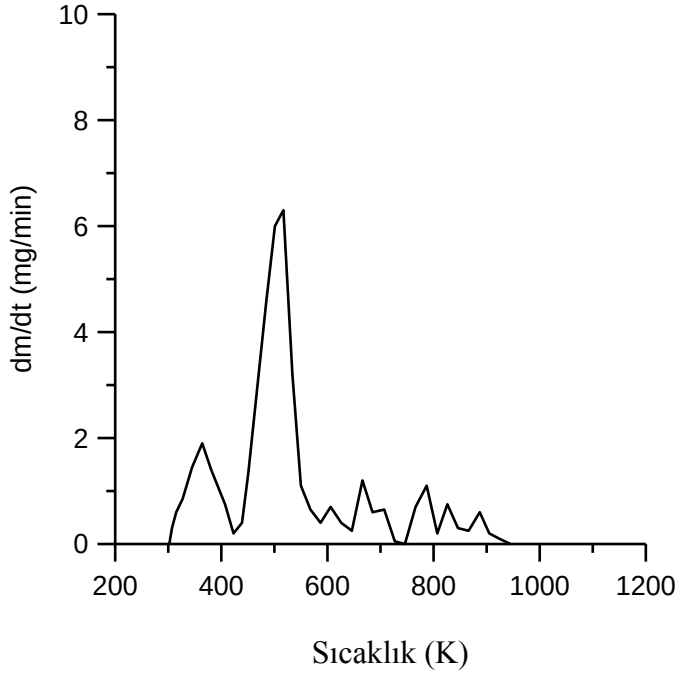
I. Biyokütlelerin α-Selüloz İçeriklerinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrileri



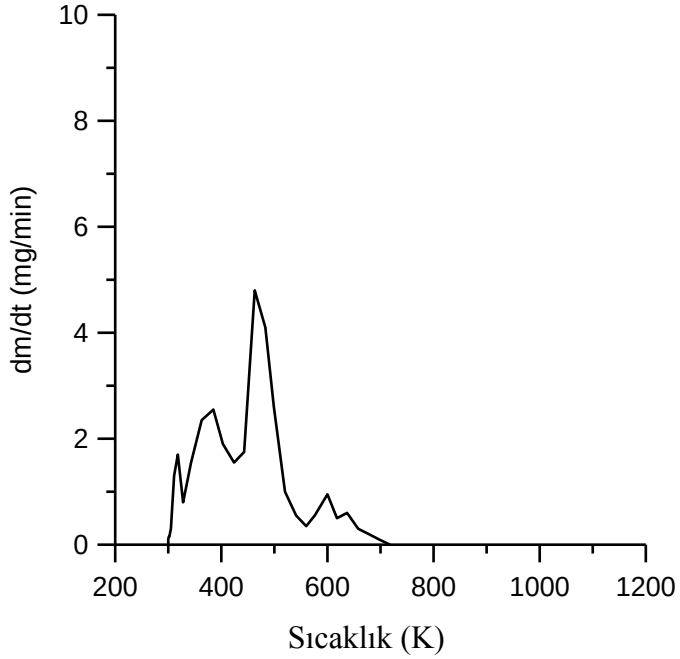
Şekil I.1 Badem Kabuğu Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



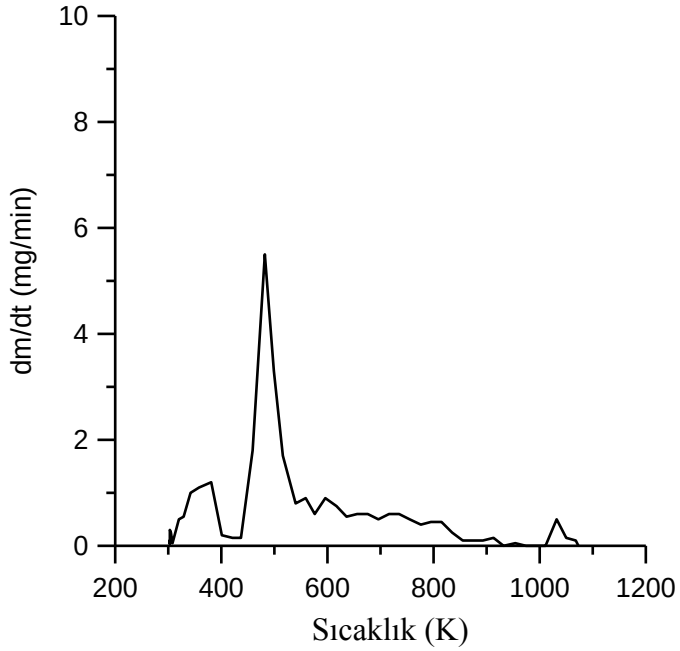
Şekil I.2 Ceviz Kabuğu Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



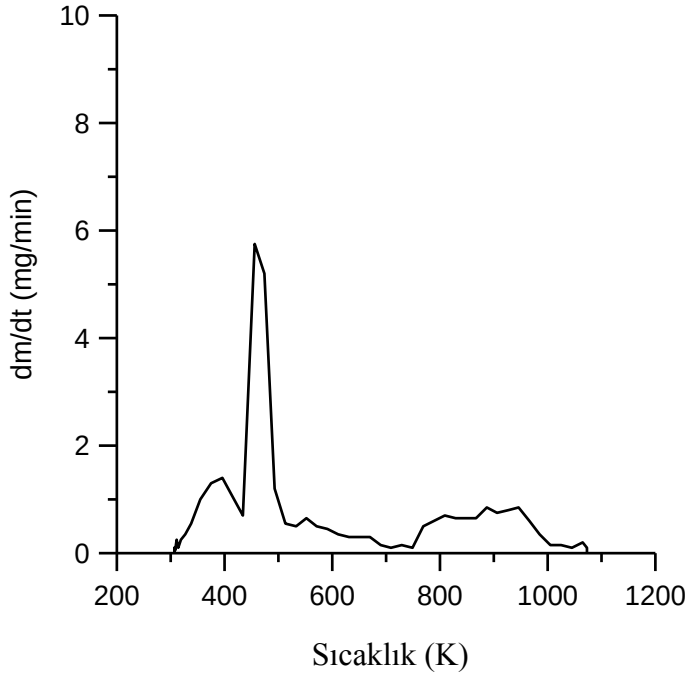
Şekil I.3 Fındık Kabuğu Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil I.4 Kolza Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil I.5 Pirina Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi



Şekil I.6 Tütün Numunesinin α-Selüloz İçeriğinin Kuru Hava Atmosferindeki DTG Eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul'da doğan Hümeyra ORAK ilköğrenimini Büyük Fuat Paşa İlkokulu'nda orta ve lise öğrenimini Bahçelievler Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı ve 2002 yılında 3.4 diploma notu ile mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Programına kabul edildi ve 2003 güz yarı yılında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitimini sürdürmektedir.