



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PELEMİR BİTKİSİNİNİN PİROLİZİ

Osman ALTUNBAŞ

YÜKSEK LİSANS

KİMYA Anabilim Dalını

Haziran-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Osman ALTUNBAŞ tarafından hazırlanan " PELEMİR BİTKİSİNİN PİROLİZİ" adlı tez çalışması 19/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ORGANİK KİMYA Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Danışman Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN	.....
Üye Prof.Dr. Abdulkadir SIRIT	.....
Üye Doç.Dr. Hüseyin DEVECİ	.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 11201094 nolu proje ile desteklemiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Osman ALTUNBAŞ

19.06.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

PELEMİR BİTKİSİNİN PİROLİZİ

Osman ALTUNBAŞ

SELÇUK ÜNİRVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Yrd.Doç.Dr. Nejdet ŞEN

2015, 107 Sayfa

Jüri
Yrd.Doç.Dr. Nejdet ŞEN
Prof.Dr. Abdulkadir SIRIT
Doç.Dr. Hüseyin DEVECİ

Bu tez çalışmasında; Pelemir bitkisi dönüşüm yöntemi (piroliz) ile günümüzde kullanılan yakıtlara alternatif olabilecek sıvı ürün (bio-oil)'e dönüştürülme olanakları araştırılmıştır. Sıvı ürün elde etmek için optimum çalışma şartları (piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, azot gazı akış hızı, alıkonma zamanı ve yoğunlaşma sıcaklığı) belirlenmiş ve sıvı (bio-oil) ürünün alternatif enerji kaynağı olabilirliği araştırılmıştır. Sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri yapılmıştır.

Elde edilen bio-oilin yapısı çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş ve neticede bio-oilin günümüzde kullanılan sıvı yakıtlara alternatif, yenilenebilir çevre dostu enerji kaynağı olabileceği gibi birçok kimya endüstrisi içinde kimyasal hammadde girdisi olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelime: Pelemir bitkisi, piroliz, alternatif enerji kaynakları, biyokütle

ABSTRACT

MS/Ph.D THESIS

PYROLYSIS PLANT OF PELEMİR

Osman ALTUNBAŞ

SELÇUK UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLİED SCIENCES

Advisor: Yrd.Doç.Dr. Nejdet ŞEN

2015, 107 Pages

Jury
Yrd.Doç.Dr. Nejdet ŞEN
Prof.Dr. Abdulkadir SIRIT
Doç.Dr. Hüseyin DEVECİ

In this study, the probability of liquid products transformation into currently used alternative fuels with the Pelemir plant transformation metod (pyrolysis) was investigated. Optimum conditions in terms of liquid products (pyrolysis temperature, particle size, heating rate, the nitrogen gas flow rate, retention time and the condensation temperature) are the possibility of the use of the liquid (bio-oil) as an alternative energy source was investigated. Prolysis tests have been carried out on the fixed bed reactors.

The resulting bio-oil structure was examined by various spectroscopic and chromatographic metods and in result bio-oil currently used as a liquid has been determined likely to be a renewable environmentally friendly energy source and also a chemical row material for many chemical industries.

Key Words: Pelemir plant**,** pyrolysis, alternative energy sources, biomass

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışma S.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü tarafından 11201094 numaralı proje olarak desteklenmiştir.

Yüksek lisans çalışmamın konusunun seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyle bana yön veren, saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN' e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarımda bana bilgi ve tecrübesiyle her konuda yardımcı olan ve tezimin hazırlanmasında emeği geçen, doktora öğrencisi Sayın Caner DEMİR' e sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme ve eşime sonsuz teşekkür ederim.

Osman ALTUNBAŞ
KONYA-2015

İçindekiler

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

ŞEKİLLERİN GÖSTERİMİ ..... **ix**

ÇİZELGE GÖSTERİMİ ..... **x**

TABLO GÖSTERİMİ ..... **x**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xi**

1.GİRİŞ **1**

1.1. Enerji ve kaynakları 2
1.2. Dünyada ve Türkiye'de birincil enerji kaynakları 2
1.2.1. Fosil yakıtları 4
1.3. Yenilenebilir enerji kaynakları 4
1.3.1. Hidrolik enerjisi 4
1.3.2. Rüzgar enerjisi 6
2.3.3.Güneş enerjisi 8
1.3.4. Jeotermal enerjisi 9
1.3.5. Hidrojen enerjisi 10
1.3.6. Dalga enerjisi 11
1.3.7. Gelgit enerjisi 11
1.3.8. Biyokütle enerjisi 12
1.4. Biyokütlenin kimyasal yapısı ve bileşenleri 16
1.4.1. Selüloz 17
1.4.2. Hemiselüloz 19
1.4.3. Lignin 19
1.4.4. İnorganik mineraller 20
1.4.5. Organik ekstraktifler 21
1.5. Biyokütlenin dönüşüm prosesleri 21
1.5.1. Termokimyasal dönüşüm prosesleri 22
1.6. Piroliz 27
1.6.1. Pirolize etki eden faktörler 29
1.6.2.Piroliz yöntemleri 40
1.6.3. Piroliz mekanizmaları 47
1.6.4. Piroliz kinetiği 49
1.6.5. Fizikokimyasal dönüşüm prosesleri 51
1.6.6. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri 58
1.6.7. Biyokütle piroliz ürünleri ve uygulama alanları 61
1.6.8. Biyokütle hammaddesine uygulanabilir analizler 66
1.6.8.1. Nem tayini 66

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI **68**

3. MATERYAL VE YÖNTEM 72

3.1. Deneyde kullanılan hammadde seçimi 72
3.2. Kurutulması ve depolanması 74
3.3. Öğütme işlemi 74
3.4. Ekstrakte edilen miktar tayini 75
3.5. Biyokütlenin pirolizi 75
3.6. Piroliz sıvı ürünlerin analizi 76

4.4. DENEYSEL BULGULAR 76

4.1. Kısa analiz sonuçları 77
4.2. Ekstrakte analiz sonuçu 78
4.3. Piroliz sonuçları 78
4.4. Sıcaklığın etkisi 78
4.5. Akış hızının etkisi 79
4.6. Elementel analiz sonuçları 79
4.7. GS-MS sonuçları 82

5. SONUÇ VE TARTIŞMA 87

6.KAYNAKLAR 88

ÖZGEÇMİŞ 96

ŞEKİLLERİN GÖSTERİMİ

Şekil 2.1. Dünyada kullanılan enerji kaynakları 3
Şekil 2.2. 2012 yılı güç kurulumu 3
Şekil 2.3. Türkiye' de ki santraller ve projeler 6
Şekil 2.4. Elektrik enerjisi Tüketimi 6
Şekil 2.5. Türkiye' nin rüzgar atlası 7
Şekil 2.6. Güneş enerji sistemi 12
Şekil 2.7. Biyokütle kaynaklarının yüzdesel dağılımı 14
Şekil 2.8. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006). 17
Şekil 2.9. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan vd., 2006). 18
Şekil 2.10. Selülozdan levoglikosan oluşumu (Mohan vd., 2006). 18
Şekil 2.11. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan vd., 2006). 19
Şekil 2.12. Avrupa kayınından (Fagus Sylvatica) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur (Mohan vd., 2006). 20
Şekil 2.13. Termokimyasal prosesler, ara taşıyıcılar, elde edilen ürünler ve uygulama alanları. 23
Şekil 2.14. Odunun oksijensiz ortamda ısıl bozundurulması 25
Şekil 2.15.. Odunun oksijen ortamında ısıl bozundurulması 25
Şekil 2.16. Odun icerisindeki nem miktarının gazın kalorifik değerine etkisi 26
Şekil 2.17. Biyokütle pirolizi ve elde edilen ürünlerin uygulamaları. 28
Şekil 2.18. 200 cm3' deki akış hızının ürün veriminin üzerindeki sıcaklık etkisi 30
..... 31
Şekil 2.19. 300 cm^3' deki akış hızının ürün veriminin üzerindeki sıcaklık etkisi 31
Şekil 2.20 300 cm^3' deki akış hızının ürün veriminin üzerindeki sıcaklık etkisi 31
Şekil 2.21. Iowa State University'de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü 37
Şekil 2.22. BioTherm reaktörü 37
Şekil 2.23. Ablative piroliz reaktörü 38
Şekil 2.24. Döner konik reaktörü 39
Şekil 2.25. Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri 41
Şekil 2.26. Hızlı pirolizde oluşan reaksiyonlar 48
Şekil 2.27. Trigliseritlerin pirolizi için reaksiyon mekanizması 54
Şekil 2.28. Bitkisel yağlardan metil ester (biyodizel) üretimi akış diyagramı. 56
Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli piroliz düzeneği 72

ÇİZELGE GÖSTERİMİ

Çizelge 2.1. Piroliz yöntemlerine göre ürün dağılımı 40
Çizelge 2.2. Trigliseritin genel reaksiyonu 55
Çizelge 2.3. Biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen birincil ve ikincil ürünler 61
Çizelge 2.4. Pirolitik sıvı ürünlerle bazı geleneksel yakıtların (dizel ve ağır fuel-oil) yakıt özellikleri bakımından kıyaslanması. 64
Çizelge 4.1. Pelemir bitkisinin, 3 farklı numunesinin sülfür içeriği..... 79
Numune 1 (katı), numune 2 (sıvı) ve numune 3 (sıvı) sülfür içerikleri yüzde olarak yukarıda belirtilmiştir. 80
Çizelge 4.2. Pelemir bitkisinin, numune 1' in elementel içeriği. 80
Çizelge 4.3. Pelemir bitkisinin, numune 2' nin elementel içeriği. 81
Çizelge 4.4. Pelemir bitkisinin, numune 3' ün elementel içeriği. 81
Çizelge 4.5. Numunen 1' in (katı) spekturumu. 83
Çizelge 4.6. Numunen 2' in (sıvı) spekturumu. 85

TABLO GÖSTERİMİ

Tablo 2.1. Türkiye'nin Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyeli Kaynak: EİE Genel Müdürlüğü 9
Tablo 2.2. Dalga enerjisi için mevcut sistemler ve işlemler 11
Tablo 2.3. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği (Mohan vd., 2006). 21
Resim 3.1. Pelemir bitkisi görünümü 73
Resim 3.2. Pelemir bitkisi görünümü 73
Resim 3.3. Öğütme makinesi 74
Tablo 4.1. Sonuçların karşılaştırılması..... 77
Tablo 4.2. Kısa analiz sonuçların % ağırlık değerleri 77
Tablo 4.3. Ekstrakte analiz sonuçların % ağırlık değerleri 78
Tablo 4.4. 550oC' deki analiz sonuçları. 78

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	**:**	Karbon
N_2	**:**	Nitrojen
M	**:**	Molarite
He	**:**	Helyum
K	**:**	Kelvin
µm	**:**	Mikron
^oC	**:**	Santigrat
%	:	Yüzde
H	**:**	Hidrojen

Kısaltmalar

mtep	**:**	Milyon ton eşdeğer petrol
IEA	**:**	International Energy Agency
kW	**:**	Kilowatt
gWh	**:**	Gigawatt saat
kWh	:	Kilowatt saat
kcal	**:**	Kilo kalori
GC-MS	**:**	Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
HES	**:**	Hidroelektrik Santral
MW	**:**	Mega Watt
MJ	**:**	Mega Joule
MWt	**:**	Toplam Mega Watt
cSt	**:**	Santi Stokes
PJ	**:**	Peta Joule

1.GİRİŞ

İnsanoğlunun yüz yıllardan bugünlere kadar olan sürede, çeşitli işlemleri (ısınma, yakma vb.) yapabilmek için hep enerjiye ihtiyaç duymuşlardır. Bu sebeplerden dolayı yeryüzünde var olan enerji kaynaklarını kullanabilme yönünde hep çalışmalar yapılmıştır. Dünya da ki hızlı nüfus artışı ile birlikte fazlasıyla enerji tüketimi artmıştır. Bu durum Modern Çağ'ın vazgeçilmez bir unsuru olarak hayatımız da yer tutmasına neden olmuştur. Enerji; üretimde kullanılması zorunlu bir hal olup toplumların refah düzeylerinin belirlenmesinde temel ölçülerden biri haline gelmiştir.

Enerji; bir ülkenin hem sosyal hem de ekonomik açıdan gelişiminin en önemli unsurlarından biri haline gelmiştir. Bu nedenle ülkeler ihtiyaç duydukları enerjiyi, öncelikle kendi öz kaynaklarından başlayarak, ucuz, verimli, kolay bulunabilinirlik ve çevre dostu enerji elde etmeleri yönünden büyük adımlar atmışlardır.

Son yıllarda artan enerji tüketimi ile mevcut olan fosil yakıt rezervlerinin (petrol, doğal gaz, kömür gibi) büyüyen ekonomi ve nüfuslara yeterli olmadığı öngörülmüştür.

Dünyada 2011 yılı verilerine göre birincil enerji kullanım miktarı 12274,6 mtep olarak görülmüştür. Bu enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynaklar sırasıyla; petrol %33.1, kömür %30.3, doğal gaz %23.7 olduğu görülmüştür. Petrol için 40 yıl, Doğal gaz için 62 yıl, Kömür için 240 yıl ömür biçilmektedir. Bu sebep den dolayı alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Bugün dünyada ve ülkemizde, alternatif enerji kaynaklarına (hidrolik, rüzgar, güneş, jeotermal ve biokütle), gerek çevre dostu yakıtlar olmaları ve gerekse yenilenebilir yakıt kaynakları olmaları yönünden, geleceğin enerji kaynakları olarak görülmektedir. Bu kaynaklar arasında bulunan biokütle, gerek çeşitlilik açısından gerekse potansiyeli açısından ülkemizde olduğu gibi tüm dünyanın dikkatini çekmiş ve biokütle üzerine araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Biokütle kaynaklarının arasında tarımsal atıkların yenilenebilir enerji olarak günümüzde önemi artmıştır. Bu tarımsal atıkların özellikle de, yağlı tohum (kolza, soya, ayçiçeği v.b.), elyaf (keten, kenevir v.b.), karbonhidrat (patates, pancar, mısır v.b.) ve protein (bezelye, fasulye v.b.) bitkilerinin üretiminden oluşan atıklar (dal, saman, sap, kök, yaprak v.b.), ayrıca bu ürünlerin endüstriyel olarak üretimin sonunda oluşan yan

ürünler (posa, melas v.b.) gibi çeşitli dönüşüm teknolojileri ile günümüz yakıtlarına alternatif olacak şekilde katı, sıvı ve gaz yakıtlarına dönüştürülebilmektedir.

Sonuç olarak ülkemizin, her türlü yağlı bitki üretimi için gerek coğrafi özellikler gerekse iklim şartları uygun olmasına rağmen günümüzde yeterli ilgiyi bulamamıştır.

1.1. Enerji ve kaynakları

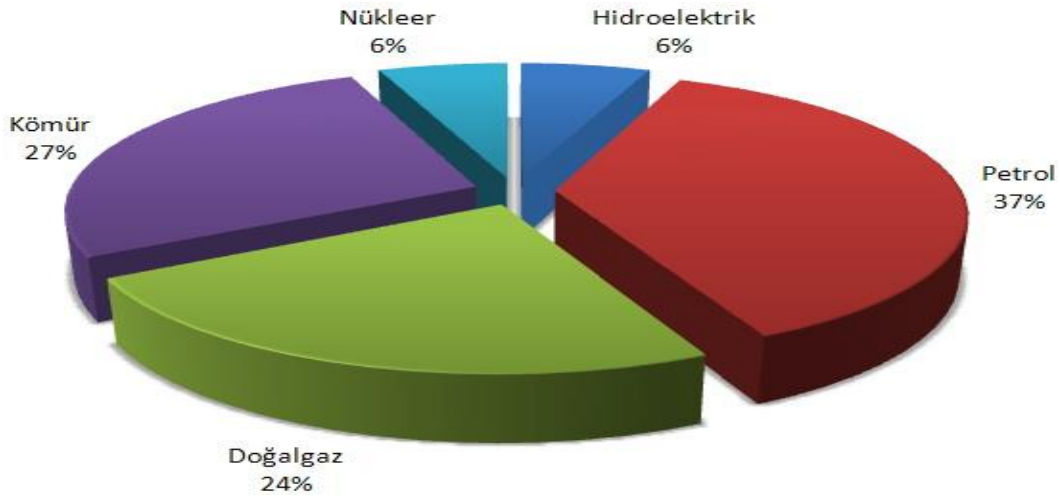
Herhangi bir hareketi (aksiyonu) yapan ya da yapmaya hazır olan kabiliyete **Enerji** denir. Kısaca "iş yapma yeteneği" olarak da tanımlanabilir.

Enerji fiziksel durumuna göre potansiyel enerji ve kinetik enerji olarak sınıflandırılabildiği gibi, kaynağına göre de nükleer enerji, hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, dalga enerjisi, hidrojen enerjisi, biokütle enerjisi v.b. sınıflandırılabilir. Ayrıca hammaddenin alternatif olup olmadığına göre de yenilenebilir (alternatif) enerji ve yenilenemeyen (fosil kaynaklı) enerji olarak da sınıflandırılabilir.

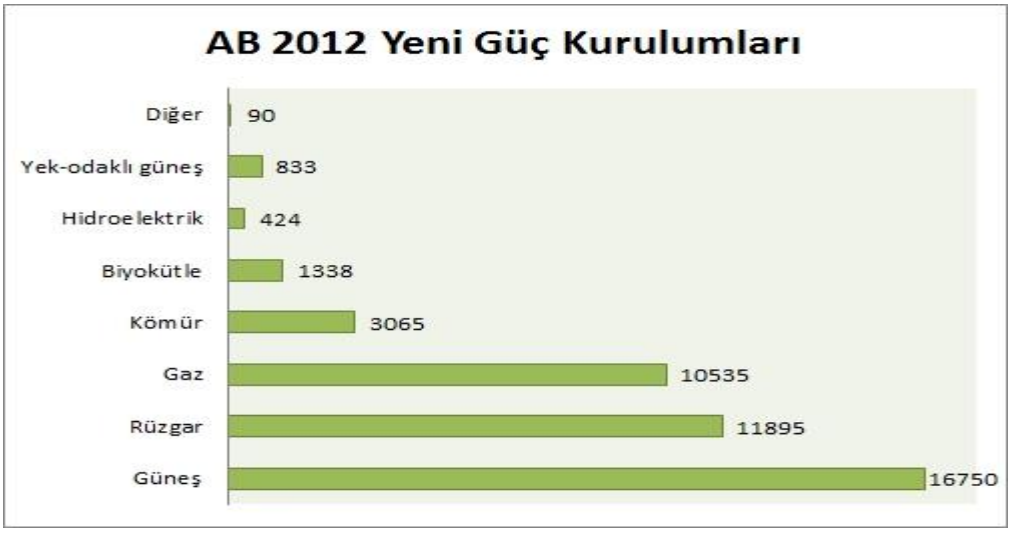
1.2. Dünyada ve Türkiye'de birincil enerji kaynakları

1990 yıllarından bugüne kadar geçen sürelerde dünyada birincil enerjiye olan ihtiyaç ve elektrik üretiminde ki payları ile enerji sektöründe önemli gelişmeler olmaktadır. Dünyada azalmakta olan kaynaklar, hammadde ihtiyaçları v.b. sebeplerden dolayı alternatif enerji kaynaklarına duyulan ilgi artmıştır.

Dünyada ki iklim değişikliği, kullanılan kaynakların giderek azalması, teknoloji ve enerji verimliliğindeki gelişmeler, ekonomik ve sosyal şartların getireceği sorumluluklar düşünülerek yapılan yeni politikalar ve senaryolarında, gelecekte birincil enerji arzı toplamında ve kaynakların çeşitliliğinde mevcut trendin dışına çıkılacağı öngörülmektedir (IEA, 2012).



Şekil 2.1. Dünyada kullanılan enerji kaynakları



Şekil 2.2. 2012 yılı güç kurulumu

Dünyada olduğu gibi Türkiye' de de alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç olduğu bilinmektedir. Türkiye'de genellikle dünyada olduğu gibi fosil kaynaklı yakıtlar kullanılmaktadır. Buda enerjide fosil yakıtların ne kadar önem arz ettiğini ve büyük ölçüde yer bulduğunu göstermektedir.

Enerji alanında petrole olan bağımlılığın azaltılması için, alternatif enerji kaynakların geliştirilmesinde gerek yurt içinde gerekse yurt dışında gerekli çalışmalar yapılarak yoğun bir çaba harcanmaktadır

1.2.1. Fosil yakıtları

Fosil yakıtlar, mineral yakıtlar olarak da bilinir. Hidrokarbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtlar endüstriyel alanda çok geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

20 ve 21. yüzyılda dünya çapındaki teknolojik gelişmelerle, fosil yakıtlardan elde edilen enerjiye olan ihtiyaç artmaktadır. Özellikle petrolden elde edilen benzin, dünya çapında ve bölgesel olarak büyük çatışmaların ana sebebi haline gelmektedir. Dünya çapındaki bu enerji ihtiyacının artması ile çözüm arayışları, yenilenebilir enerji kaynaklarına doğru yönelmelidir.

Isı enerjisi elde etmek için kullandığımız yakıtların büyük bir kısmı fosil yakıtlardır. Fosil yakıtlar; birikmiş güneş enerjisinin depo edilmiş şeklidir. Bitki ve hayvanların kalıntılarıyla oluşur. Oluşumları milyonlarca yıl sürer. Genellikle kaya katmanların altında sıkışmış ve gömülmüş olarak bulunmuştur. Kömür, bataklıklardaki bitkiler ve bitkisel atıklardan oluşur. Kömürlerin oluşumu milyonlarca yıl sürebilir.

Petrol, hayvan ve bitki atıklarından oluşmuştur. Karaların hemen altında ya da deniz altındaki yataklarda bulunur. Doğal gaz da petrol gibi karaların altındaki boşluklarda ya da deniz altında bulunur. Yakıt olarak kullanılan odun, bitkilerden elde edilir. Bitkiler büyümeyi, gelişmeyi ve besin yapmayı güneş enerjisi ile gerçekleştirir. Bu enerjiyi depo eder. Odun yakıldığında bu enerji, ısı enerjisine dönüşür.

Bugün dünyada harcanan enerjinin yaklaşık % 34'ü petrol, % 21'i doğal gaz, % 25'i kömür, % 11'i biyogaz, %6,5'i nükleer, %2,2'si hidrolik ve geriye kalan yaklaşık %0,4'ü de diğer yenilenebilir kaynaklardan temin edilmektedir (EIA's World Energy Statistics, 2006).

1.3. Yenilenebilir enerji kaynakları

1.3.1. Hidrolik enerjisi

Türkiye'de ilk hidroelektrik üretimi, küçük ölçekteki hidroelektrik santrallerle başlamıştır. Türkiye'de HES ilk defa 1902 Tarsus'ta yılında yapılan 60 kW'lık HES'dir. Sadece 3 şehirde yani, İstanbul, Adapazarı ve Tarsus'ta elektriğin olduğu yıllarda Türkiye'nin toplam 30 000 kWh kurulu gücü ve yıllık 45 GWh üretimi vardı. Ülkenin

elektrik talebini tahmin etmek ve ayrıca bu talebi hidroelektrik ya da diğer enerji kaynaklarıyla karşılamak için gerekli araştırmaları yapmak üzere Elektrik İşleri Etüd İdaresi 1935 yılında kuruldu.

Türkiye'de 1950'li yıllarda toplam güç santrali 408 MW idi, bu gücün sadece %4,4'ü (18 MW Kurulu Kapasite) hidroelektrik enerjisiydi. Sonra, Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü su kaynaklarının planlaması, projelendirmesi, inşaatı ve işletilmesi amacıyla kuruldu. Tarımsal sulamanın geliştirilmesi, şehirlere içme kullanma suyu temini, taşkın kontrolü ve diğer çevresel çalışmaların yanında, Hidroelektrik Santral (HES) projelerinin geliştirilmesi DSİ'nin en önemli görevlerinden biridir.

Bir ülkenin elektrik enerjisi tüketimi o ülkenin kalkınmışlığının bir göstergesidir. 2008 yılında Türkiye'de kişi başına yıllık elektrik tüketimi 3 000 kWh (kilovat saat) iken, dünya ortalaması 2 500 kWh, gelişmiş ülkelerde 8 900 kWh, Çin'de 827 kWh, ABD'de ise 12 322 kWh civarındadır.

Türkiye gibi büyüme sürecinde olan, tüketimi her geçen gün artan ülkeler için enerji daha da büyük bir önem arz etmektedir. Yıllık enerji artış hızı ortalama % 8 civarında olan ülkemizin, 2020 yılında 450 milyar kWh enerjiye ihtiyacı olacağı tahmin edilmektedir. Kişi başına enerji ihtiyacı için ise yine 2020 için yıllık 5.200 kilowatt.saat enerji öngörülmektedir (Altaş ve ark., 2003).

Ülke olarak enerjiye 2020 yılına kadar yaklaşık 40.000 MW"lık kurulu gücü sağlayacak bir yatırım yapmak, üretim maliyetlerini düşürmek ve enerji arzında dışa bağımlılığımızı azaltabilmek için toplam enerji üretimi içerisinde yerli enerji kaynaklarının payını artırmak ve mâliyetleri düşürmek için yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı elektrik üretimi geliştirmek mecburiyetindeyiz.

Hidroelektrik Santrallerin Mevcut Durumu

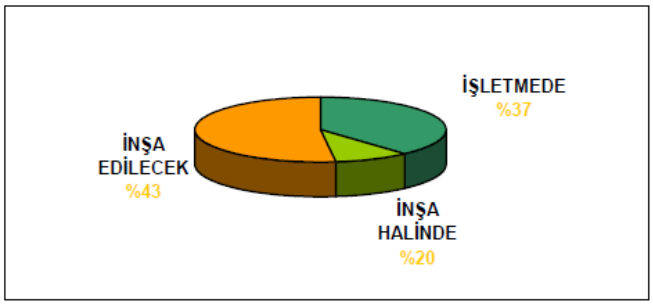
İşletmede Olan Santraller %37

- DSİ: 11.265 MW
- DİĞER: 3.935 MW

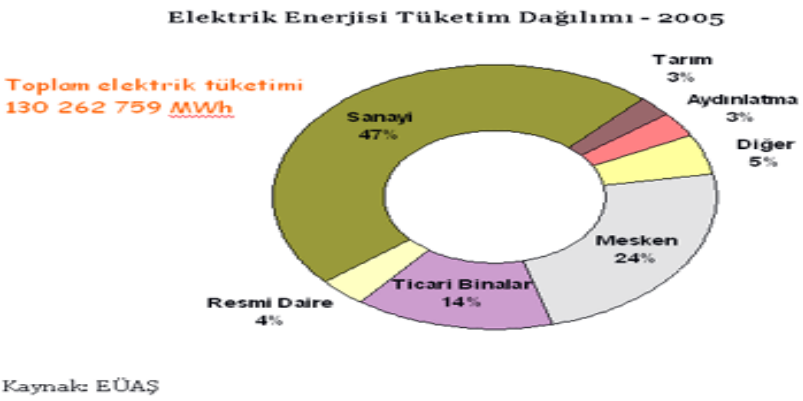
Toplam: 15.200 MW

- DSİ Yatırım Programında: 3.094 MW
- Özel Sektör Tarafından Müracaat Edilen: 22.706 MW

TOPLAM: 41.000 MW



Şekil 2.3. Türkiye' de ki santraller ve projeler



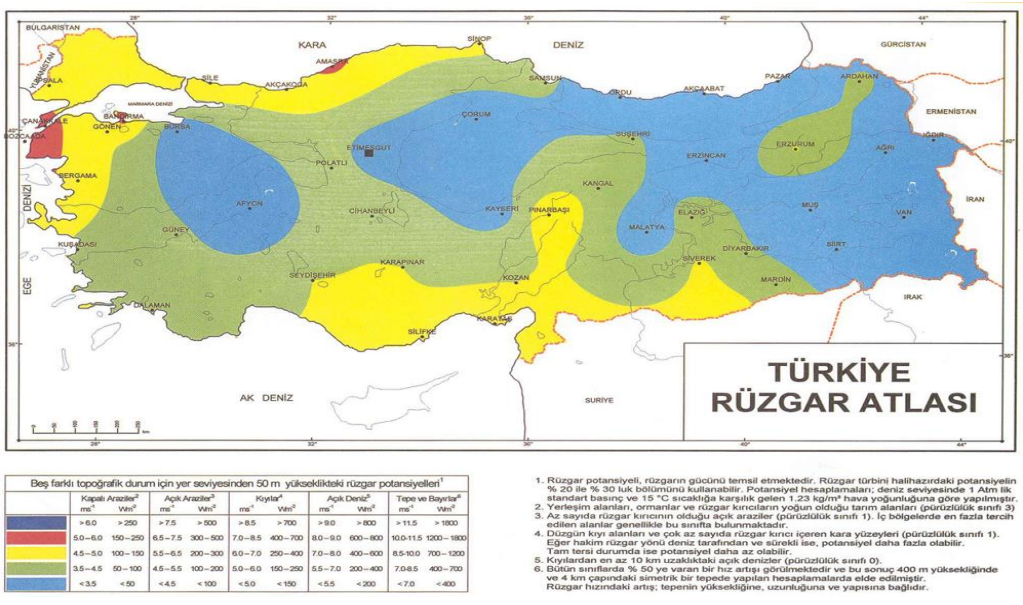
Şekil 2.4. Elektrik enerjisi Tüketimi

1.3.2. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi; doğal, yenilenebilir, temiz ve sonsuz bir güç olup kaynağı güneştir. Güneşin dünyaya gönderdiği enerjinin %1-2 gibi küçük bir miktarı rüzgar enerjisine dönüşmektedir. Güneşin, yer yüzeyini ve atmosferi homojen ısıtamamasının bir sonucu olarak ortaya çıkan sıcaklık ve basınç farkından dolayı hava akımı oluşur. Bir hava kütlesi mevcut durumundan daha fazla ısınırsa atmosferin yukarısına doğru yükselir ve bu hava kütlesinin yükselmesiyle boşalan yere, aynı hacimdeki soğuk hava kütlesi yerleşir. Bu hava kütlelerinin yer değiştirmelerine rüzgar denir. Diğer bir ifadeyle rüzgar; birbirine komşu bulunan iki basınç bölgesi arasındaki basınç farklarından dolayı meydana gelen ve yüksek basınç merkezinden alçak basınç merkezine doğru hareket eden hava akımıdır.

Rüzgar enerjisinden yararlanmak fikri oldukça eskiye dayanmaktadır. Tekne ve Gemilerin harekete edebilmesi için kullanımından ayrı olarak rüzgar enerjisi insan oğlunun kullandığı en eski enerji kaynaklarından biridir. Örneğin; Perslerin günümüzden yaklaşık 2000 yıl kadar önce buğday değirmenlerini çalıştırabilmek için düşey eksenli rüzgâr türbinine benzer bir sistem kullandıkları bilinmektedir. O Yıllarda Çin'de de basit yel değirmenlerinden su pompalamak için yararlanılmaktaydı. 640 yılında ilk defa Türkler tarafından yapılan yel değirmenleri, haçlı seferleriyle Avrupa'ya geçmiştir. Daha sonra Hollanda'da rotor çapı 15-30 m, gücü 1-10 Hp olan Dutch tipi türbinler geliştirilmiştir. Değişik amaçlar için kullanılan bu türbinler oldukça başarılı olmuş ve Avrupa'nın her tarafına yaygınlaşmıştır. (EİEİ,1992: 5)

Aynı dönemlerde Amerika'da da bir kaç sistemin bulunduğu bilinmektedir. Amerikan tipi bu türbinlerde kanat malzemesi olarak başlangıçta ağaç kullanılmıştır. 1888 yılında çeliğe dönülmüştür. Bu gelişmenin benimsenmesi ile çelik malzemeli kanatlara ağırlık verilmiştir. Aynı dönemde Rusya'da 100 KW'lık bir rüzgar türbini ünitesi üzerinde çalışmalar yapılmaktaydı. 1950'lı yıllarda benzin ve dizel motorlarının yaygınlaşması ve elektrifikasyonda sağlanan aşamalar rüzgar sistemine olan ilgiyi azaltmıştır. Rüzgar enerjisi 1973-1974 yılları arasındaki enerji krizi sonucunda yeniden alternatif enerji kaynağı olarak önem kazanmıştır. Yeni sistemler geliştirilmiş birçok yeni üretici pazara katılmıştır.



Beş farklı topoğrafik durum için yer seviyesinden 50 m yüksekliklerdeki rüzgar potansiyelleri[1]

	Kapalı Araziler[2]		Açık Araziler[3]		Kıyılar[4]		Açık Deniz[5]		Tepe ve Sırtlar[6]	
	ms^{-1}	W/m^2	ms^{-1}	W/m^2	ms^{-1}	W/m^2	ms^{-1}	W/m^2	ms^{-1}	W/m^2
	> 6.0	> 250	> 7.5	> 500	> 8.5	> 700	> 9.0	> 800	> 11.5	> 1800
	5.0 – 6.0	150 – 250	6.5 – 7.5	300 – 500	7.0 – 8.5	400 – 700	8.0 – 9.0	600 – 800	10.0-11.5	1200 – 1800
	4.5 – 5.0	100 – 150	5.5 – 6.5	200 – 300	6.0 – 7.0	250 – 400	7.0 – 8.0	400 – 600	8.5-10.0	700 – 1200
	3.5 – 4.5	50 – 100	4.5 – 5.5	100 – 200	5.0 – 6.0	150 – 250	5.5 – 7.0	200 – 400	7.0-8.5	400 – 700
	< 3.5	< 50	< 4.5	< 100	< 5.0	< 150	< 5.5	< 200	< 7.0	< 400

1. Rüzgar potansiyeli, rüzgarın gücünü temsil etmektedir. Rüzgar türbini halihazırdaki potansiyelin % 20 ile % 30 luk bölümünü kullanabilir. Potansiyel hesaplamaları; deniz seviyesinde 1 Atm lik standart basınç ve 15 °C sıcaklığa karşılık gelen 1.23 kg/m³ hava yoğunluğuna göre yapılmıştır.
2. Yerleşim alanları, ormanlar ve rüzgar kırıcıların yoğun olduğu tarım alanları (pürüzlülük sınıfı 3)
3. Az sayıda rüzgar kırıcının olduğu açık araziler (pürüzlülük sınıfı 1). İç bölgelerde en fazla tercih edilen alanlar genellikle bu sınıfta bulunmaktadır.
4. Düzgün kıyı alanları ve çok az sayıda rüzgar kırıcı içeren kara yüzeyleri (pürüzlülük sınıfı 1). Eğer hakim rüzgar yönü deniz tarafından ve sürekli ise, potansiyel daha fazla olabilir. Tam tersi durumda ise potansiyel daha az olabilir.
5. Kıyılardan en az 10 km uzaklıktaki açık denizler (pürüzlülük sınıfı 0).
6. Bütün sınıflarda % 50 ye varan bir hız artışı görülmektedir ve bu sonuç 400 m yüksekliğinde ve 4 km çapındaki simetrik bir tepede yapılan hesaplamalarda elde edilmiştir. Rüzgar hızındaki artış; tepenin yüksekliğine, uzunluğuna ve yapısına bağlıdır.

Şekil 2.5. Türkiye' nin rüzgar atlası

1.3.3.Güneş enerjisi

Yaşamın kaynağı olan güneş, doğal sistem enerjisinin büyük bir bölümünü sağlar. Çapı yaklaşık 1,4 milyon km olan ve iç çevresinde çok yoğun gazlar bulunan yaklaşık küresel geometrideki güneş dünyamızdan yaklaşık olarak 150 milyon km uzaklıktadır.

Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğindeki hidrojen gazını helyuma dönüştüren füzyon sonucunda ortaya çıkar. Güneşin merkezindeki sıcaklık milyonlarca dereceye ulaşırken, sıcak cisimlerden ışınım, sıcaklığın fonksiyonu olarak dalga boyuna göre dağılım gösteren elektromanyetik ışınımı oluşturur. Enerji uzaya ve gezegenlere elektromanyetik ışınım şeklinde yayılır. Güneş ışınımı dünya üst atmosferindeki bir noktada birim yüzeye gelen toplam güç 1366 watt/m^2 değerine ulaşır. Bu değere güneş değişmezi denir.

Güneş ışınımı atmosferi geçerken enerjisi önemli ölçüde değişikliğe uğrar. Güneşli, açık bir havada güneş ışınları su buharı, oksijen, karbondioksit, ozon, azot, metan gibi gaz moleküllerinin yanında, aerosol ve toz zerreciklerinde elektromanyetik dalgalar saçılarak yeryüzüne ancak enerjisinin %70'i ulaşır. Dünya atmosferinin dışında güneş enerjisinin şiddeti, yaklaşık olarak 1370 W/m^2 değerinde olup, ancak yeryüzüne ulaşan miktarı atmosferden dolayı 0 – 1100 W/m^2 değeri arasında değişim gösterir. Yeryüzüne düşen güneş ışınları, doğrudan güneşten gelen ve havakürede saçıldıktan sonra yayınıma (difüzyona) uğramış ışınların toplamıdır. Bulutlu olması, sisli, tozlu, hava kirliliği gibi olumsuz atmosfer koşulları sebebiyle, güneş ışınımının önemli bir bölümü, saçılmış (yansıyan) ışınlardan oluşur. Direk ve yansıyan güneş ışınımı değerlerinin ne olduğu fotovoltaik sistemlerin seçiminde önemlidir.

Yeryüzüne ulaşan maksimum güneş ışınımı (güneşin yerküreye en yakın olduğu ve güneş ışınlarının dik geldiği noktada) 0.3-2.5 dalga boyları arasında ortalama 1,020 W/m^2'ye düşer.

Tablo 2.1. Türkiye'nin Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyeli
Kaynak: EİE Genel Müdürlüğü 2007

AYLAR	TOPLAM GÜNEŞ ENERJİSİ (Kcal/cm^2-ay)	(kWh/m^2-ay)	GÜNEŞLENME SÜRESİ (Saat/ay)
OCAK	4,45	51,75	103,0
ŞUBAT	5,44	63,27	115,0
MART	8,31	96,65	165,0
NİSAN	10,51	122,23	197,0
MAYIS	13,23	153,86	273,0
HAZİRAN	14,51	168,75	325,0
TEMMUZ	15,08	175,38	365,0
AĞUSTOS	13,62	158,40	343,0
EYLÜL	10,60	123,28	280,0
EKİM	7,73	89,90	214,0
KASIM	5,23	60,82	157,0
ARALIK	4,03	46,87	103,0
TOPLAM	112,74	1311	2640
ORTALAMA	308,0 cal/cm^2-gün	3,6 kWh/m^2-gün	7,2 saat/gün

1.3.4. Jeotermal enerjisi

Jeotermal enerji kısaca yer ısısı olup, yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş basınç altındaki sıcak su, buhar, gaz veya sıcak kuru kayaçların içerdiği termal enerji olarak tanımlanmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar ve hesaplamalar dünyanın başlangıçta eriyik halde bulunduğu ve binlerce yıl önce katı hale geldiğini göstermektedir. Yer kabuğunun derinliklerinde bulunan uranyum (U238, U235) toryum (Th232) ve potasyum (K40) gibi radyoaktif maddelerin bozuşması sonucu sürekli olarak ısı üretmesi prosesinin, jeotermal enerjinin kaynağı olduğuna inanılmaktadır.

Bu tür enerji kaynakları, sıcaklıklarına bağlı olarak, başta elektrik üretimi olmak üzere, ağırlıklı olarak ısıtmacıklıkta (konut, sera, termal tesis ısıtması), endüstriyel uygulamalar (hidrojen sülfit yolu ile ağır su eldesi, çimentonun kurutulması, şeker

endüstrisi v.b.), termal turizm – tedavi ve kültür balıkçılığında kullanılmaktadır (EİE 2007).

Ülkemiz de elektrik üretiminde, kimyasal madde üretimi (sıvı karbondioksit, 120000 ton/yıl) ve deri işlemesinde, sanayi ve kaplıcalarda kullanılmaktadır. Bugüne kadar başlıca kullanım alanı ısıtmacılık (konut ve sera, 827 MWt) ve sağlık turizmi (kaplıca, 402 MWt) olarak gerçekleşmiştir.

Hazne sıcaklığı 200 °C ve daha fazla olan jeotermal akışkandan elektrik üretimi gerçekleşmektedir. Ancak günden güne gelişmekte olan yeni teknolojilere göre 150°C''ye kadar düşük hazne çıkışlı akışkandan da elektrik üretilebilmektedir (URL 1, 2013).

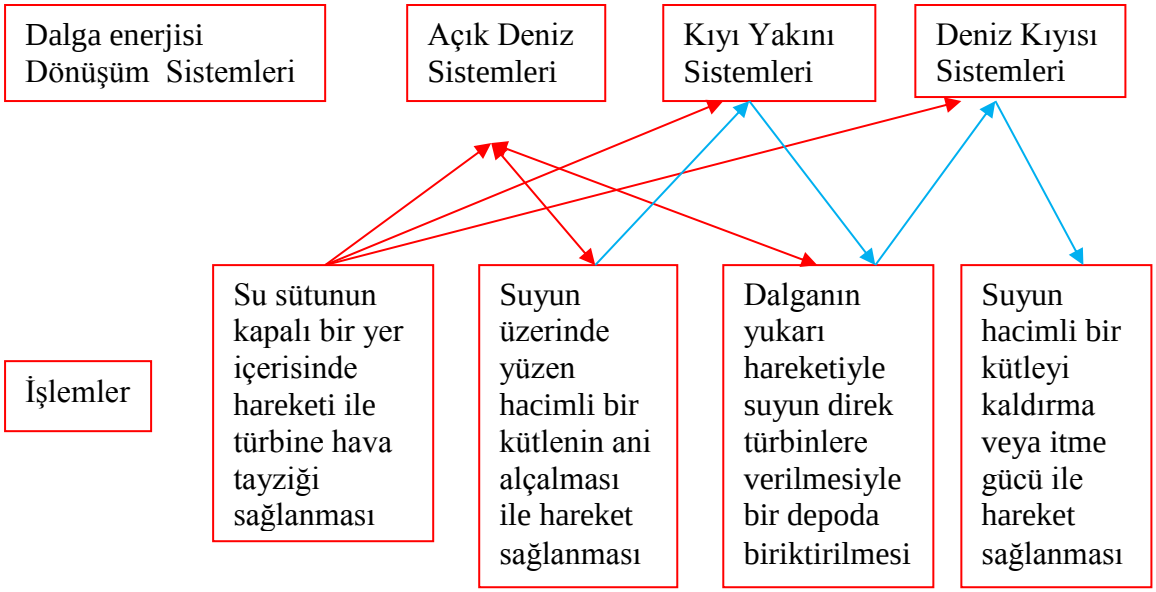
1.3.5. Hidrojen enerjisi

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14.4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252.77°C'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2.1 kg doğal gaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Hidrojen gazı farklı yöntemlerle elde edildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biokütle ile de üretilebilmektedir (URL 1, 2013)

1.3.6. Dalga enerjisi

Dalgalar güçlü ve sınırsız bir doğal yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu enerji, dalganın yüzeyinden ya da yüzey altındaki dalgaların basıncından elde edilmektedir. Dalgalanma bilindiği gibi rüzgarın su yüzeyinde yaptığı salınım hareketidir. Yeryüzünün %10 dan fazlası su ile kaplıdır. Buna bağlı olarak dalgaların oluşturduğu bu enerji yılda 80.000 TWh ye kadar üretim potansiyeline sahiptir. Bu da küresel enerji talebinin 1/5 karşılamak için yeterli bir rakamdır (URL 1, 2013).

Tablo 2.2. Dalga enerjisi için mevcut sistemler ve işlemler



1.3.7. Gelgit enerjisi

Gelgit enerjisi, denizlerdeki oluşan gelgit olayından yararlanan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Gelgit enerjisinde, gelgit olayı için üretilmiş olan özel türbinler kullanılır. Bu türbinler, iki taraflı olarak hareket edebilirler. Gelgit olayı ile, deniz kabarır ve alçalır. Bu iki deniz seviyesi farkından yararlanılarak, türbinler çalışır. Böylece, elektrik üretilir. Gelgit enerjisi için özel türbinlerin yanında, gelgit barajı da gereklidir. Gelgit barajları, köprü gibidir. Altındaki, gelgit türbinleri ile haliçteki gelgit olayı ile elektrik üretilir (URL 1, 2013).

1.3.8. Biyokütle enerjisi

Biyokütle enerjisi, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarını içerir. Bunlar bitkisel kaynaklar, orman ürünleri, tarımsal ürünler, hayvansal atıklar, belediye atıkları ve enrji bitkileri şeklinde sırayabiliriz (Şimşek 2006).

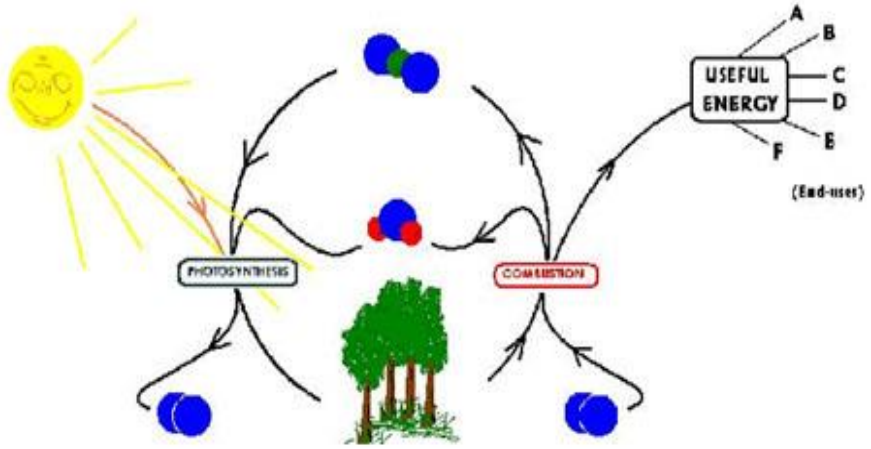
Biyokütle terimi biyolojik orjinli oluşan organik maddeler olarak tanımlanır. Bu maddeler kaynaklarına göre ikiye ayrılır. Bu kaynaklardan birincisi ototrof canlıların fotesentezi sonucunda oluşan ağaçlar, tarımsal ürünler ve alglerdir. İkinci kaynak ise heterotrof canlılar tarafından üretilen biyokütle ve atıklarıdır $(CH_2O)X$ (Crocker, 2010).

Bitki sabit karbon gibi güneş enerjisini yakalar, karbondioksit ve suyu şekere çevrir, $(CH_2O)X$;

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{Işık}} (CH_2O)X + O_2 \qquad (1.1)$$

Üretilen bu şeker selüloz, hemiselüloz ve nişasta gibi farklı polimer yapılarda depolanır (Crocker, 2010).

Biyokütleyi aynı zamanda bir organik karbon olarak da kabul etmek olanaklıdır. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir.



Şekil 2.6. Güneş enerji sistemi

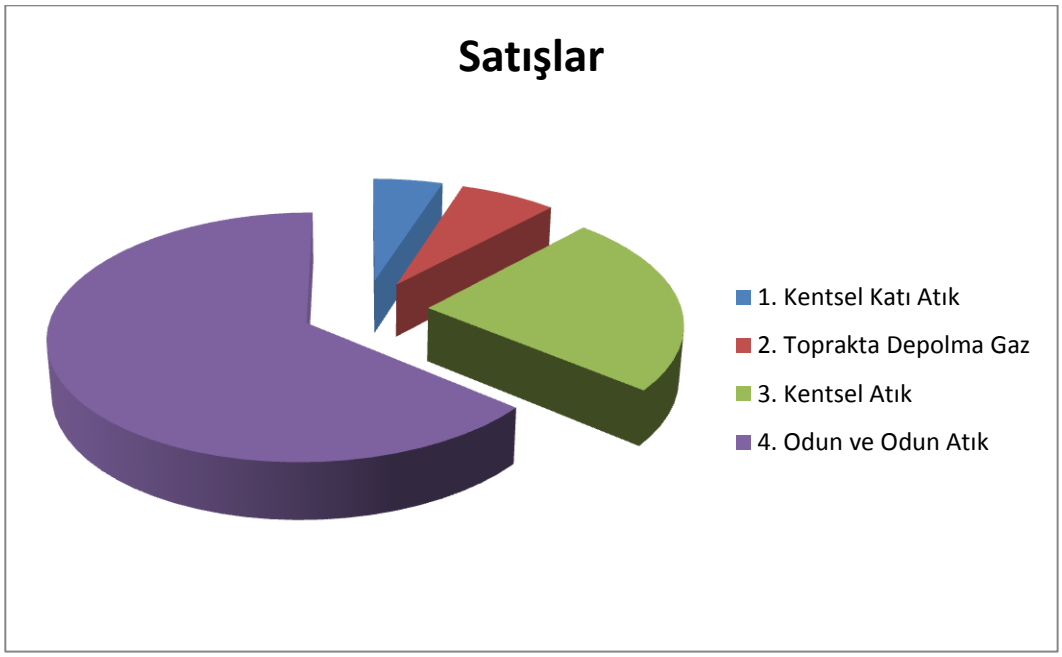
Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerji ye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Canlı organizmaların fotosentez sonucu oluşması ve bütün yaşamın güneş enerjisinin depo edildiği oksijene bağlı olması yenilenebilir enerji oluşturan fotosentez olayının önemini açıkça göstermektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezleşirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijeni de atmosfere verir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO_2 salımı açısından korunmuş olacaktır. Görüldüğü gibi bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez enerji kaynaklarıdır.

Alternatif enerji kaynakları arasında biyokütle enerjisi, özellikle gelişmekte olan ülkelerde büyük bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütlenin dünyada ki yıllık üretimi $10^{11} - 10^{12}$ ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünya enerji tüketiminin %15, gelişmekte olan ülkelerde ise % 43' ü biyokütleden sağlanmaktadır. Sanayileşmiş ülkelerde, biyokütle enerjisinin birincil enerji kaynakları içerisindeki kullanım payı %3'ün altındadır (Açıkgöz ve ark. 2000). Dünyada bazı ülkelerde enerji tüketiminin büyük bir kısmı biyokütle enerjisinden karşılanmaktadır. Örneğin; Nepal enerji üretiminin %95' ini, Kenya %75'ini, Hindistan %50'sini, Çin %33'ünü, Brezilya %25'ini, Mısır ve Fas %20'sini biyokütleden karşılamaktadır (Şimşek ve Yorgun 2002).

1.3.8.1. Biyokütle kaynakları

En önemli potansiyel olan biyokütle kaynakları,

- tarımsal ürünlerin atıkları (sap, saman, meyve ve sebze atıkları),
- orman ürünleri atıkları
- gıda ve tarım endüstri atıkları
- evsel atık su
- organik yapılı endüstriyel atık sular
- evsel katı atıkların organik kısmı ve
- hayvan gübreleridir.



Şekil 2.7. Biyokütle kaynaklarının yüzdesel dağılımı

1.3.8.1.1. Odun ve odun atıkları

Odun enerji kaynakları arasında en çok bilinen ve ilk kullanılandır. Isıl değeri 18 – 21 MJ/kg arasında olan odun, kütlece %43 selüloz, %36 lignin ve % 21 hemiselüloz ihtiva etmektedir. Elementel bileşimi ise; genel olarak kütlece %52 C, %6.3 H ve %0.4 N' dur (Encinar ve ark. 1995).

Ülkemizde odun çoğunlukla klasik biyokütle enerji alanında değerlendirilmektedir. Örneğin; evsel kullanımı (yemek pişirme, su ısıtma, ısınma v.b.), ticari ve endüstriyel kullanımı (su ısıtma ve proses ısısını sağlama) ve kırsal endüstri alanındaki kullanımı ise (tuğla fırınları, çömlek yapımı, odun kömürü v.b.) olarak gerçekleşmektedir.

1.3.8.1.2. Tarımsal atıklar

Tarımsal atık; hasattan sonra tarlada kalan bitki atıkları (dal, sap, kök v.b.), paketleme işlemlerinden sonra ortaya çıkan kalıntılar ve işleme prosesinden sonra atılan kısımlar olarak tanımlanabilir.

Tarımsal atıklar; yıllık ürün atıkları (ürünlerin hasadından sonra kalan kısım olup) Türkiye' de bu alanda en fazla tarımı yapılan başlıca ürünleri, tahıllar, mısır, pamuk, pirinç, tütün, ayçiçeği, yerfıstığı ve soya olarak sayabiliriz. Çok yıllık ürün atıkları (ağaçların budanması, kabuklar, çekirdekler v.b. kalıntılar) ve tarıma dayalı endüstri atıkları (pamuk çırçır atığı, tohum yağı endüstrileri, zeytinyağı endüstrileri, pirinç endüstrileri, mısır endüstrileri, şarap ve çekirdek fabrikaları v.b.) üç grup altında incelenebilir.

1.3.8.1.3. Hayvansal atıklar

Hayvansal atık; sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların gübreleri, mezbaha atıkları ve hayvansal ürünleri işlenmesi sırasında meydana gelen atıklara denir. Türkiye' de atığı katı yakıt (tezek) olarak kullanılan hayvanlar genellikle sığır, kümes hayvanları, koyun, keçi, at, eşek ve katırdır.

Ülkemizde tarımsal ve hayvansal atıklardan sırasıyla yıllık olarak 467 – 623 PJ ve 50,172 PJ enerji elde edilebilir. Buda Türkiye'nin enerji tüketiminin % 22-27'sine eşdeğerdir (Taner ve ark 2004).

1.3.8.1.4. Kentsel ve endüstriyel atıklar

Evsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek v.b. atıklardan ve kanalizasyon atıklarından oluşmaktadır. Endüstriyel atıklar ise; işleme, paketleme, pazarlama, taşıma ve diğer işlemler sonucunda oluşan atıklardır. Bu tür atıkların yeniden değerlendirilme yoluyla imhası, hem çevre korunması hem de ek enerji kaynağı meydana getirme yönünden önem taşımaktadır.

1.3.8.1.5. Enerji bitkileri

Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve oldukça verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu tür bitkiler arasında şeker kamışı, mısır, şeker pancarı gibi iyi bilinen ürünler bulunmaktadır.

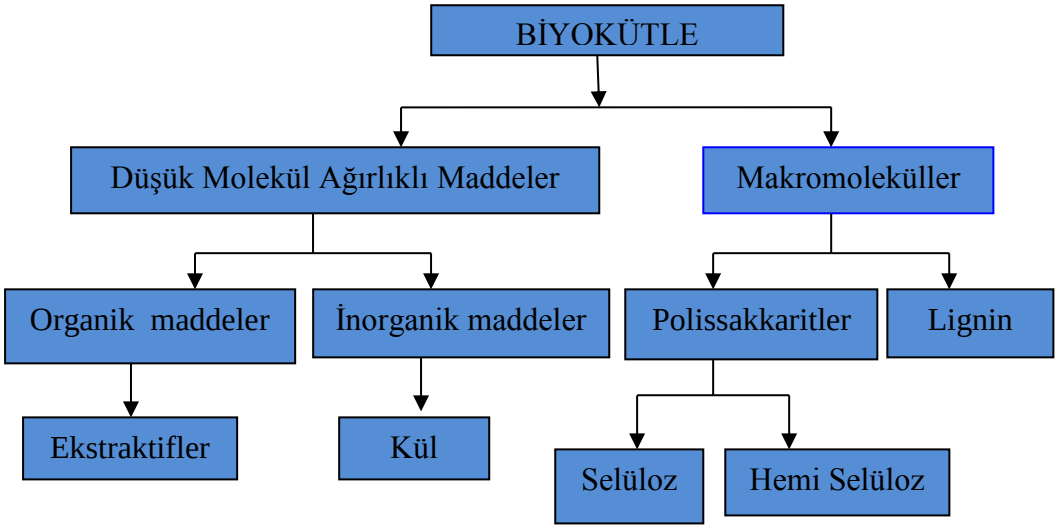
1.3.8.1.6. Su bitkileri

Yeşil ve mavi-yeşil algler gibi birçok bitki çeşidi su içerisinde fotosentez yoluyla gelişebilmektedir. Azot, fosfor gibi besleyici maddelerin bol bulunduğu lağım arıtma tesislerinin havuzlarında, bazı alg çeşitleri çok hızlı büyümektedir. Havuzlarda yetiştirilen bu algler toplanarak metan gazı üretiminde kullanılmaktadır. Su bitkileri enerji kaynağı olarak başta tek ve çok hücreli su yosunları olmak üzere, su üstünde yüzen ve su yüzeyine çıkabilen bitkiler kullanılmaktadır.

1.4. Biyokütlenin kimyasal yapısı ve bileşenleri

Biyokütlenin kimyasal bileşimi, kömür ve petrolün kimyasal bileşimlerinden oldukça farklıdır. Bitki içerisinde yüksek oranda oksijen ihtiva eden karbonhidrat polimerleri nedeniyle diğer fosil yakıtlardan oldukça farklı bir yapıya sahiptir.

Odun ve diğer biyokütle türleri oksijen ihtiva eden organik polimerlerden oluşan bir materyaldir. Biyokütle içerisinde yüksek mol kütlesine sahip esas yapısal kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (%65 - %75) ile lignindir (%18 - %35). Ayrıca odun içerisinde düşük mol kütlesine sahip çoğunlukla organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (%4 - %10) maddeleri ihtiva etmektedir. Özetle biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir.

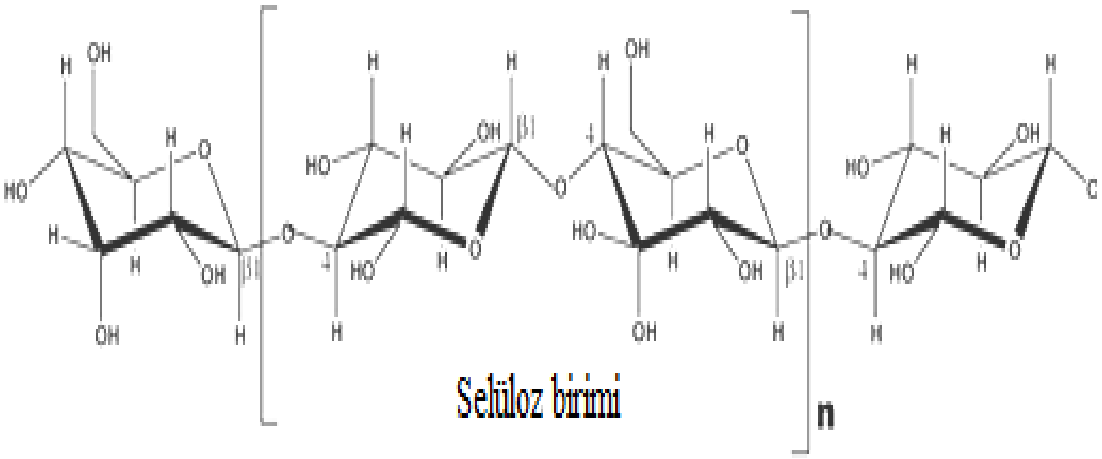


Şekil 2.8. Biyokütlenin temel bileşenleri (Mohan vd., 2006).

1.4.1. Selüloz

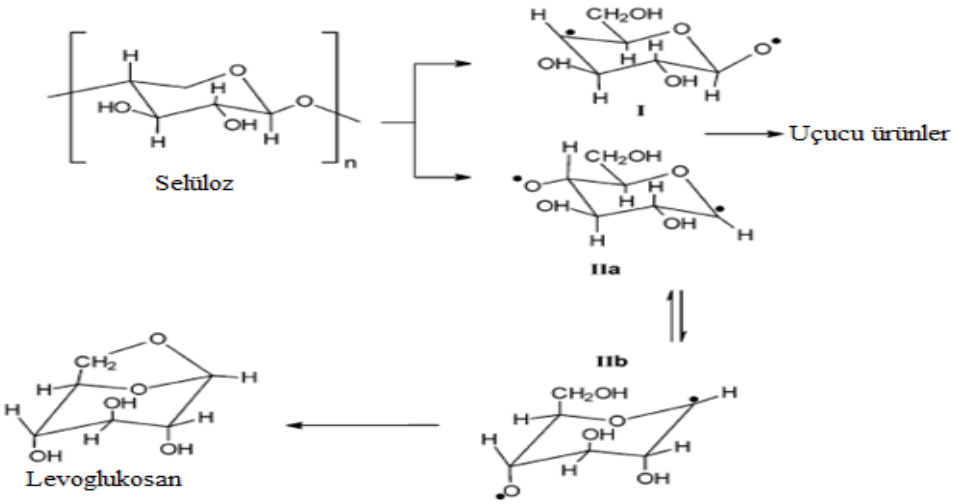
Selüloz bir polisakkarittir, molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)n$ ve ortalama molekül ağırlığı 300,000-500,000 aralığındadır. Pamuk hemen hemen saf alfa selülozdan oluşurken kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisi için ham madde olarak kullanılan odun selülozu ise yapısında selülozun yanında hemiselüloz ve lignini de içermektedir. Su içinde çözünemeyen selüloz çoğu karasal biyokütlenin iskelet yapısını ve hücre duvarı bileşenlerinin yaklaşık olarak %50'sini oluşturmaktadır. Nişasta $(C_6H_{10}O_5)n$ genel formülüne sahip bir polisakkarittir.

Selüloz fiberleri oduna dayanıklılık sağlarlar. Kuru odunun ağırlıkça %40–%50'sini oluştururlar. Selüloz, β-(1–4)-D- glukopranoz birimlerinin yüksek molekül ağırlıklı (106 veya daha çok) lineer bir polimeridir. Şekil 9'da selülozun moleküler yapısı verilmiştir. Her bir glikoz biriminden suyun uzaklaştırılması ile elde edilen anhidro glikoz polimerleşerek selüloz birimlerini oluşturur ve her bir selüloz birimi yaklaşık olarak 5000 ile 10000 arasında anhidro glikoz birimlerinden oluşmaktadır. Selüloz birimlerinin temel tekrarlanan birimleri iki tane anhidro glukoz molekülünden oluşur.



Şekil 2.9. Selülozun kimyasal yapısı (Mohan vd., 2006).

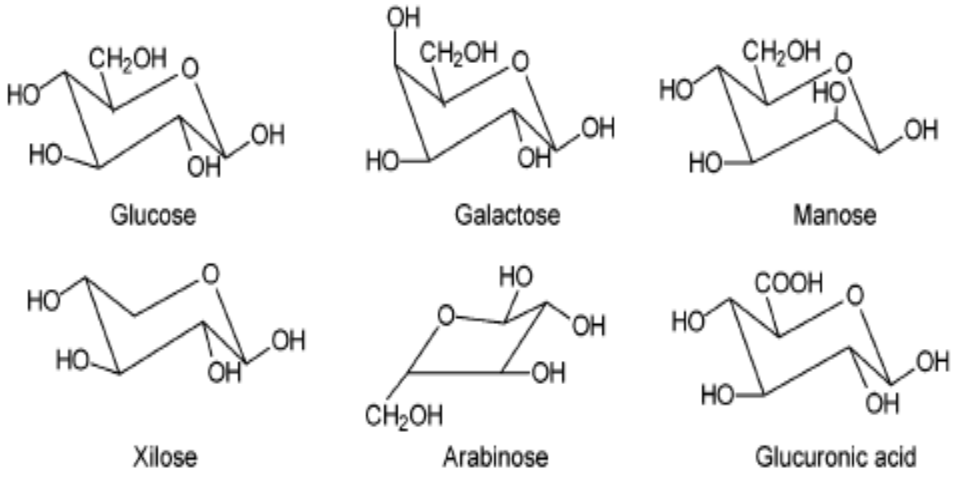
Selülozun bozulması 240–350°C arasında olur ve bu bozulma sonucunda anhidroselüloz ve levoglukosan oluşur. Levoglukosan birbirlerini izleyen monomer birimlerinden oksijen köprülerinin kırılmalarıyla oluşmaktadır.



Şekil 2.10. Selülozdan levoglikosan oluşumu (Mohan vd., 2006).

1.4.2. Hemiselüloz

İkinci esas odun kimyasal bileşeni polyos olarak da bilinen hemiselülozdur. Genellikle hemiselüloz kuru odunun kütlece %25 - %35'ini oluşturmaktadır. Bu oran yumuşak odunda %28 iken sert odunda %35'lere çıkmaktadır. Hemiselüloz; glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4 -o- metil glukuronik asit ve galakturonik asit gibi birkaç tane polimerleşmiş monosakkaritin bir karışımıdır ve Şekil 11'te gösterilmiştir. Hemiselüloz selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Tekrarlanan sakkarit monomerlerinin sayısı selülozda 5000 ile 10000 arasında değişirken hemiselülozda bu sayı yaklaşık 150 civarındadır. Selüloz, yapısında sadece glikoz moleküllerine sahipken hemiselüloz bir heteropolisakkarittir ve ana polimer zincirine sahip bazı kısa yan zincirleri de ihtiva etmektedir yani dallanmış bir yapıya sahiptir.

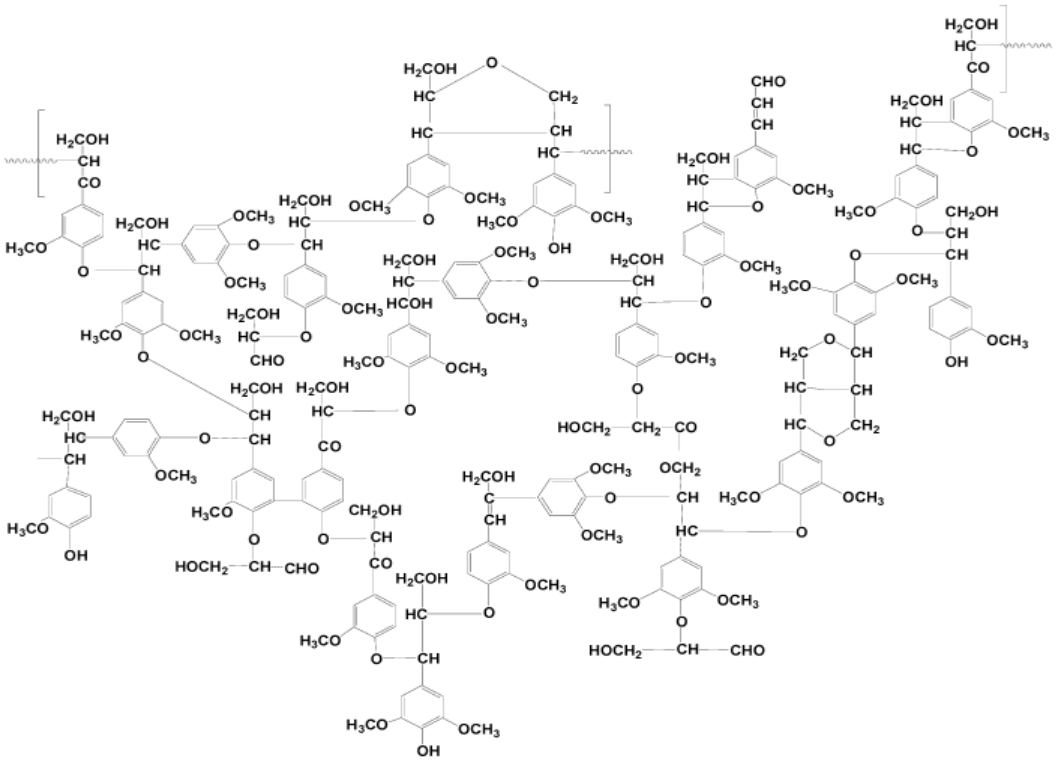


Şekil 2.11. Hemiselülozu oluşturan monosakkaritler (Mohan vd., 2006).

1.4.3. Lignin

Odunun üçüncü büyük bileşeni yumuşak odunun %23 - %33'ünü oluşturan ve sert odunun %16 - %25 ini oluşturan lignindir. Tam yapısı bilinmeyen çapraz bağlı

amorf bir reçinedir. Lignin üç boyutlu yüksek oranda dallanmış hidroksi ve metoksi substitue olmuş fenil propan birimlerinin düzensiz bağlanmasından oluşan bir yapıdır.



Şekil 2.12. Avrupa kayınından (Fagus Sylvatica) elde edilen lignin molekülünün parça yapısı. Lignin, fenil propanoid birimlerinin karmaşık bir şekilde bağlanmasıyla oluşmuştur (Mohan vd., 2006)

1.4.4. İnorganik mineraller

Biyokütle az miktarda mineral içermektedir ve bu mineraller piroliz işlemi sonucunda külde kalmaktadır. Tablo 2.3'de, odun yongaları içerisindeki minarelerin oranlarını vermektedir.

Tablo 2.3. Odun yongaları içerisindeki mineral içeriği (Mohan vd., 2006).

ELEMENT	KURU MADDEDEKİ ORANI
POTASYUM	0,1
SODYUM	0,015
FOSFOR	0,02
KALSİYUM	0,2
MAGNEZYUM	0,04

1.4.5. Organik ekstraktifler

Beş farklı odun bileşeninin organik ekstaktifler açısından karşılaştırılması literatürde verildi (Yaman, 2004). Bunlar polar çözücüler (metilen klorür, su ve alkol) ve apolar çözücüler (toluen ve hekzan gibi) yardımıyla odundan ekstrakte edildiler. Bu organik ekstaktiflere şu örnekleri verebiliriz; yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, zamklar, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar, glikositler ve saponinlerdir. Ekstaktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı kullanılmaktadır (Mohan vd., 2006 ; Yaman, 2004).

1.5. Biyokütlenin dönüşüm prosesleri

Biyokütle kaynaklarının katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmesinde çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyoetanol, biyo-gaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen, gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha birçok yakıt saymak mümkündür. Bu yakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırılan yeni teknikler geliştirilmiş ve yıllar içinde verimi araştırılmıştır.

Genelde, biyokütle kaynakları; anti homojen yapıya, yüksek su ve oksijen içeriğine, düşük yoğunluğuna ve düşük ısıl değere sahiptirler. Biyokütle kaynaklarının bu olumsuz yönleri, bir takım fiziksel ve dönüşüm prosesleri sayesinde iyileştirilmekte olup, bu süreçler sonunda fosil yakıtlar ile rekabet edebilecek ve onlara alternatif olabilecek değişik formlarda (katı, sıvı ve gaz) yakıtlar ile kimya sanayi hammadde

niteliği taşıyan çok sayıda ürün elde edilebilmektedir (Bridgwater and Bridge 1991, Overende et. Al 1985).

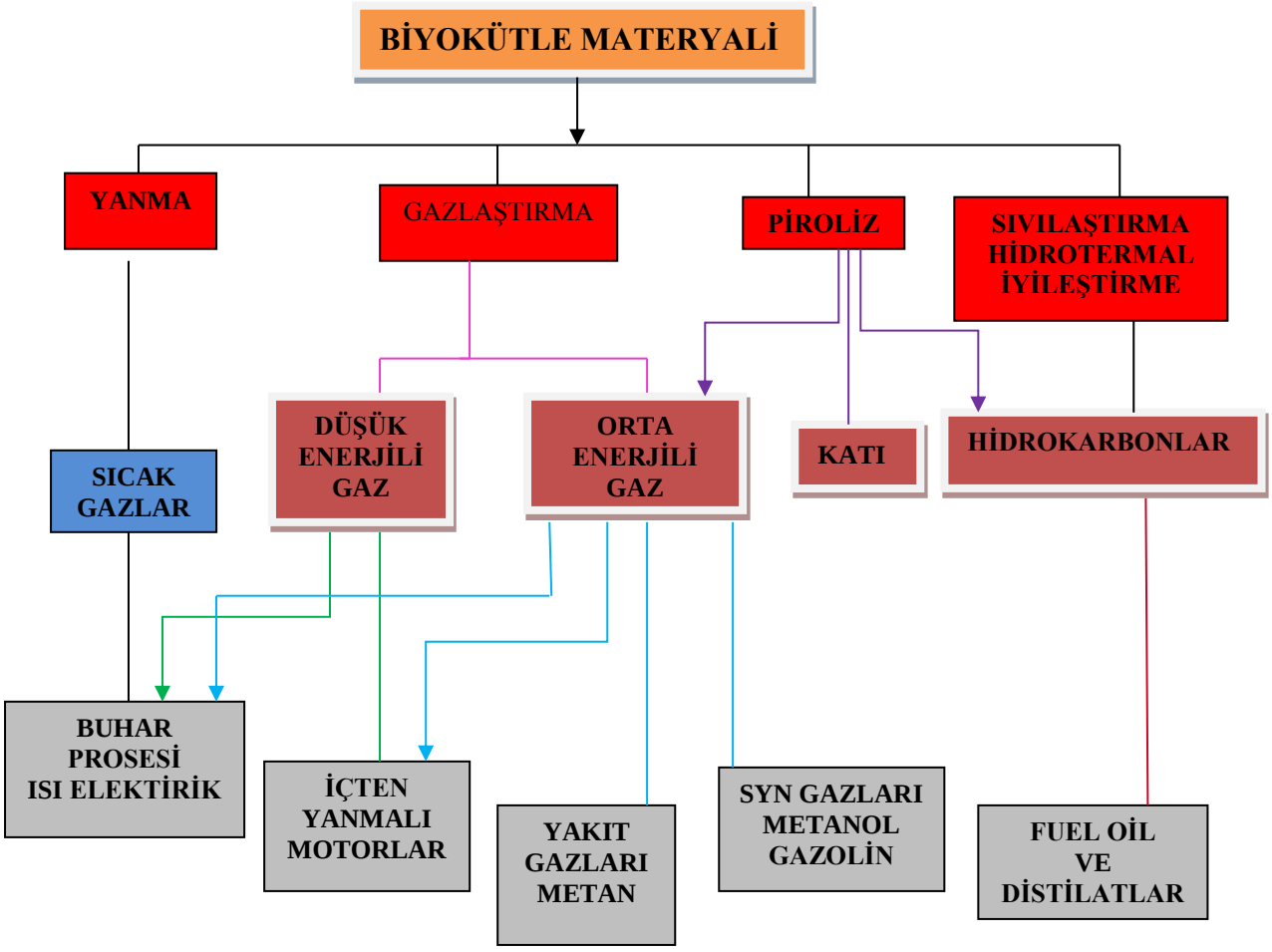
Biyokütleden elde edilen yakıtların türü, biyokütlenin yapısına ve uygulanan prosesin özelliğine göre farklılık gösterir (Matthew 1989). Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir. Bunlardan ikisi enerjiyle ilgili olan, güç/ısı üretimi ve taşıt yakıtları olup diğeri ise kimyasal hammaddedir. Biyokütlenin enerjiye dönüşümü iki temel proses teknolojisinin kullanımıyla gerçekleşir. Bu iki proses teknolojisine ek olarak, biyokütleden enerji elde edilmesinde üçüncü bir teknoloji ise mekaniksel ekstraksiyon (esterleşme ile birlikte) dur.

Termokimyasal dönüşüm olarak; yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere dört ana proses yer almaktadır. Biyokimyasal dönüşüm kapsamında ise; parçalanma (çoğunlukla metan ve karbondioksit içeren bir gaz karışımı olan biyogaz üretimi) ve mayalanma (etanol üretimi) olmak üzere iki önemli prosesi saymak mümkündür (McKendry 2002a).

1.5.1. Termokimyasal dönüşüm prosesleri

Bu proseslerde biyokütle materyali, su ya da oksijenli (ya da oksijensiz) ortamda kısa bir süre için ısıtılır. Elde edilen ürünler, gaz yakıtlar ve çeşitli bileşimlerde kimyasallar ve enerji elde etmek için diğer farklı proseslerle iyileştirme işlemlerine tabi tutulan biyo yakıtlardır (Singh ve Misra 2005).

Termokimyasal dönüşüm prosesleri iki temel yaklaşıma sahiptir. Birincisi, biyokütlenin gazifikasyonu ve onun hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. İkinci yaklaşım ise; yüksek sıcaklık pirolizi, yüksek basınçlı sıvılaştırma, ultra-piroliz ya da süperkritik ekstraksiyonu gibi yöntemlerle biyokütlenin doğrudan sıvılaştırılmasıdır.



Şekil 2.13. Termokimyasal prosesler, ara taşıyıcılar, elde edilen ürünler ve uygulama alanları.

1.5.1.1. Yanma

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen eski yöntemlerdendir. Yanma biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüşmekte kullanılmaktadır.

Hemen her türlü biyokütle kaynağı doğrudan yakmak mümkündür. Ancak nem oranı yükseldikçe elde edilen ısıl değeri azalır. Yanma, biyokütle içindeki yanabilir maddelerin oksijenle hızlı kimyasal tepkimesi olarak tanımlanır.

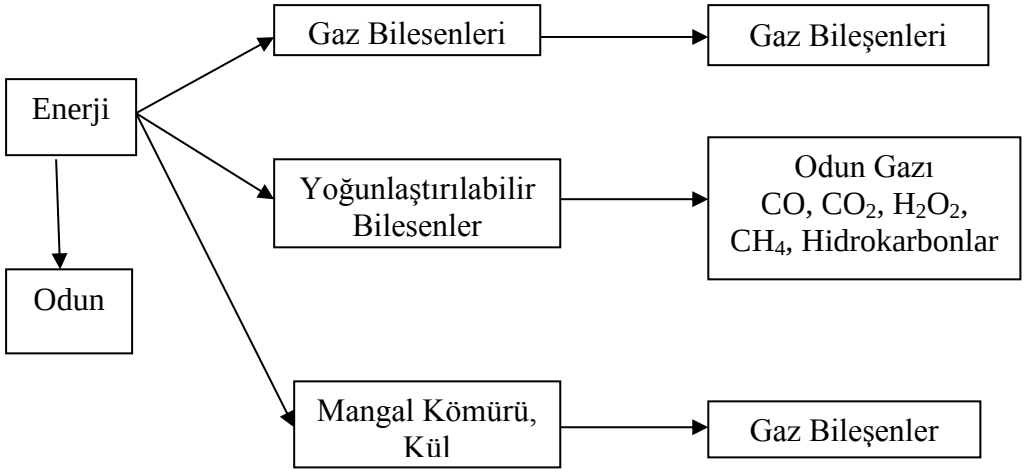
1.5.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma; karbonca zengin katı biyokütle materyalinin 1300ºC' a kadar yükseltilebilen, genellikle 800 – 900ºC gibi yüksek sıcaklık aralığında ve sınırlandırılmış hava ya da oksijen atmosferinde, karbonmonoksit, karbondioksit, hidrojen, azot, metan, su ve az miktarda daha yüksek hidrokarbonları içeren, gazla çalışan motorlarda ve türbinlerde doğrudan yakıt ve birçok kimyasalın üretiminde girdi maddesi olarak kullanılabilen bir gaz karışımına dönüştürülmesidir (Schuck 2006, Hamelinck ve Faaij 2002, Demirbaş 2001c, McKendry 2002a).

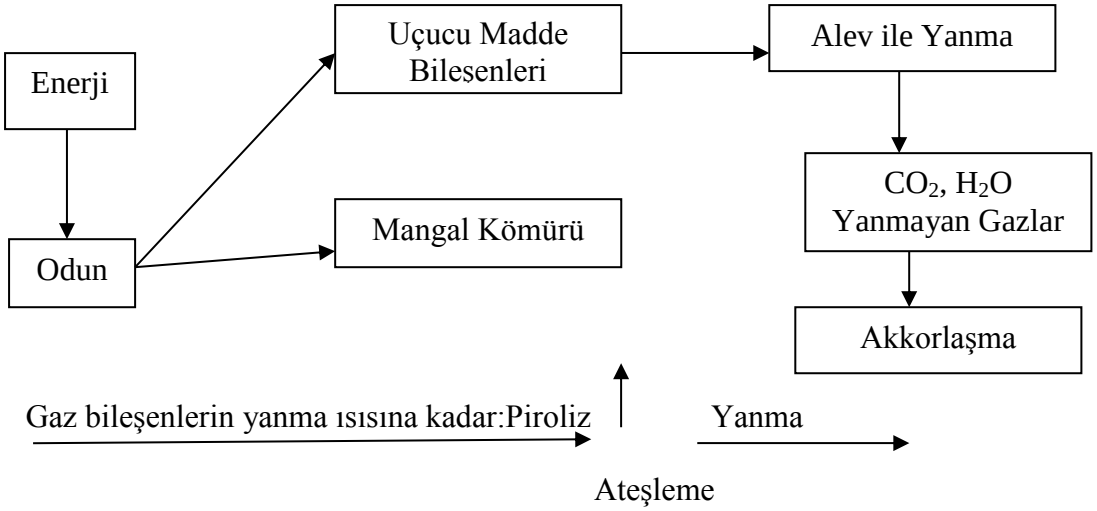
Gazlaştırma işlemi birkaç sıralı adımda oluşur. Bunlardan, ilki biyokütlenin neminin uzaklaştırılması aşamasını oluşturan kurutma işlemidir. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem oranının %30' u geçmemesidir. İçerisinde %35' den daha fazla oranda su ihtiva eden biyokütle kaynağı termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir. Nem miktarı, gazın kalorifik değeri ve gaz bileşenlerinin hacimsel miktarı üzerinde son derece etkilidir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmekte ve yanabilir gaz olan karbonmonoksitin hacimsel olarak miktarda azalırken karbondioksit miktarı da artmaktadır. Bu nedenle biyokütlenin gazlaştırma sisteminin özelliğine göre nem içeriğinin ayarlanması gerekir ki buda kurutma işlemi ile sağlanır. Örneğin; Dondraft gazlaştırıcı için en uygun nem içeriği %8 – 20 arasında olmalıdır (Olgun ve ark.1999).

İkincisi ise; kurutulmuş materyalin, 300 - 500 ºC sıcaklık aralığında ve oksijensiz ortamda ısıtılması sonucunda katı ürün (char), yoğunlaşabilen hidrokarbonların karışımı olan sıvı ürün (bio-oil) ve gaz ürünlere dönüşümü olan piroliz aşamasıdır. Bu aşamada meydana gelen ürünlerin bağıl verimleri, başlıca hızına ve son piroliz sıcaklığı parametrelerine bağlıdır (Bridgater ve Maniatis 2004, Bridgwater 2006).

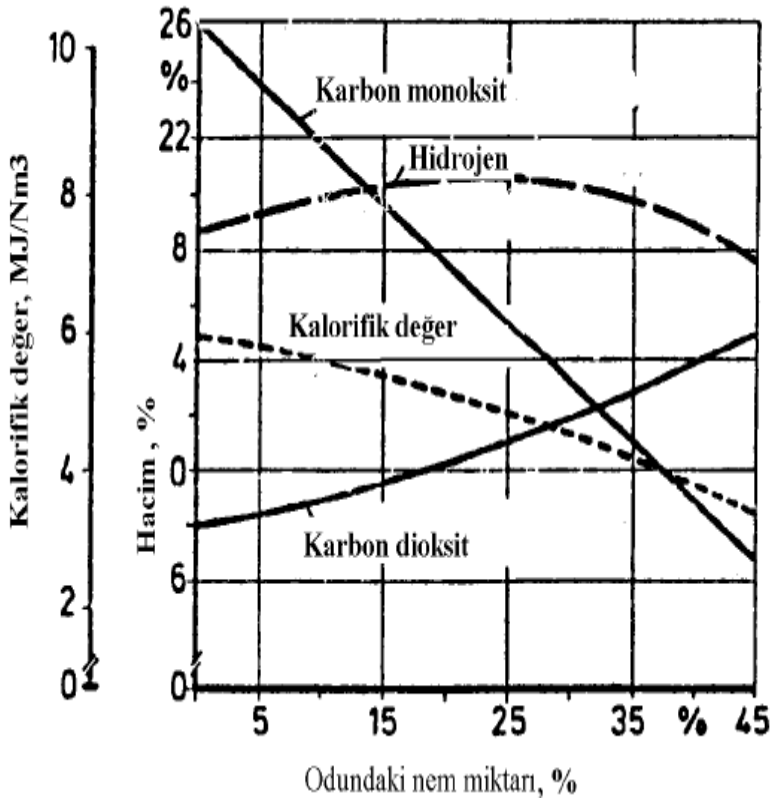
Son aşama ise; piroliz aşamasında meydana gelen katı, sıvı ve gaz ürünlerin, çeşitli oksitleyici vasıtalarla kısmi oksidasyonu ve gazlaştırılması aşamasıdır (Bridgater 2003).



Şekil 2.14. Odunun oksijensiz ortamda ısıl bozundurulması



Şekil 2.15.. Odunun oksijen ortamında ısıl bozundurulması



Şekil 2.16. Odun icerisindeki nem miktarının gazın kalorifik değerine etkisi

1.5.1.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma; biyokütle materyalinin, düşük sıcaklıkta (250-500ºC), yüksek basınçta (~150 bar) ve katalizör varlığında, 35 – 40 Mj/kg ısıl değerli, düşük oksijen içerikli ve daha kararlı olan sıvı ana ürüne dönüşüm sürecidir (Venturi 2005). Sıvılaştırmada, biyokütle hammaddesinin kurutulmasına gerek yoktur. Bu proses de ana ürün olan sıvı, biyokütle materyalinin hidrojen ortamında, bir katalizör eşliğinde, düşük sıcaklık ve yüksek basınç şartlarında termokimyasal oalrak dönüşümünden elde edilir (Demirbaş 2001c ve 2000).

Sıvılaştırma da esas amaç; sıvılaştırma işleminde kullanılan biyokütleye göre; sıvı ürünün H:C oranı artırmak, aynı zamanda hidrokarbon gibi ürünler elde etmek için de O:C oranı düşürmek gereklidir. Bunun için de yani H:C oranını artırmak içi ortama CO VE H_2 gibi indirgeyici gaz ilave etmek gerekir. Biyokütle materyallerindeki mevcut oksijen uzaklaştırılması, ilk piroliz aşamaları süresince iç kısımlarda meydana gelen dehidratasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları vasıtasıyla gerçekleşir.

Sıvılaştırmanın başarılı olması için başka bir önemli husus ise, özel bir çözücü ya da bir sulu sistem gibi bir taşıyıcı sıvı içinde mümkün mertebede homojen yapıda olan biyokütle bulamacı kullanmaktır (He ve McDonald 2006).

1.6. Piroliz

1920' li yıllardan beri çalışılmakta olan piroliz; organik maddenin genellikle 400 - 800ºC sıcaklık aralığında, havasız ya da oksijensiz ortamda termal parçalanması sürecidir (Veringa 2005, Schuck 2006, Bridgwater 2006).

Bu ısıl bozunma, katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon olup, bu yönüyle bu proses, yüzyıllardan beri, 30 kj/kg ısıl değerli ve %35' e kadar ulaşılan verimle mangal kömürü veya odun kömürü elde etmek için, yaklaşık olarak 400ºC düşük reaksiyon sıcaklığı ve çok uzun alıkonma zamanı (günlerce) gibi şartlarda uygulanmış ve hala da uygulanmaktadır (Demirbaş 2001c, Schuck 2006, Bridgwater 2006). Sıvı ve gaz ürün açısından bakıldığında ise bu termal bozunma süreci piroliz olarak adlandırılır.

Lignoselülozik materyalin pirolizinden elde edilen ürünler; katılar (odun kömürü veya mangal kömürü), sıvılar (piroliz yağları) ve büyük oranda yanabilir özellikte olan gazlardan oluşan bir gaz karışımıdır (örneğin; CH_4, CH_2, H_2, CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_4^+, v.b.).

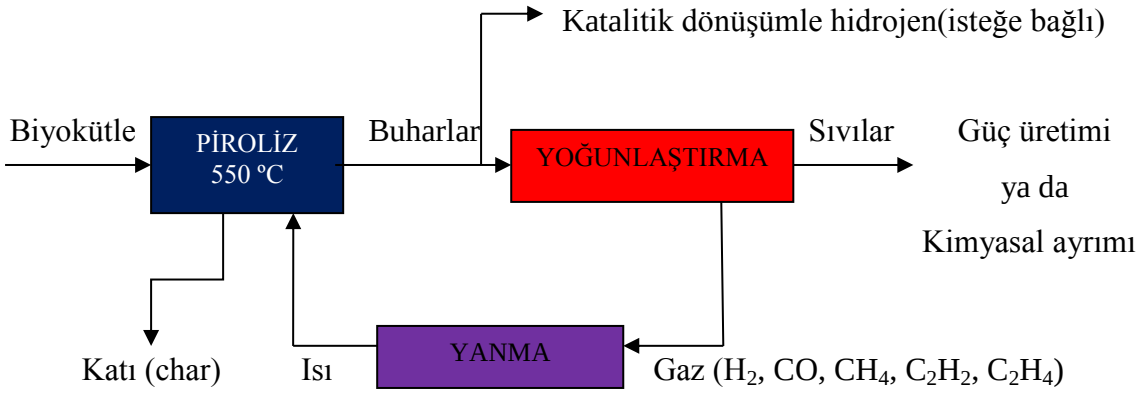
Piroliz değerlendirilmesi zor olan biyokütle kaynaklarının daha değerli olan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir termokimyasal süreç olup, bu ürünlerin taşıma, depolama ve yakılmalarının kolay ve birçok sentezlerde kullanılabilir olması pirolizin önemini daha da artırmaktadır. Bu süreç, biyokütleyi çeşitli yakıtlara çevirmek için kullanılan en iyi yöntemlerden biridir (Türe 2001). Bu gün çok sayıda piroliz tesisi özellikle üniform yapıdaki plastik ve biyokatı yığınlarının üzerine faaliyet göstermektedir.

Elde edilen ürünlerin her birinin bileşimi ve oranları, sisteme beslenen biyokütle materyalinin bileşimine, tabi tutulduğu ön işleme, sıcaklık, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, reaksiyon hızı ve uygulanan çalışma basıncına bağlıdır.

500ºC civarındaki sıcaklık da ve kısa reaksiyon zamanında (2 saniyenin altında) meydana gelen biyokütle pirolizinden elde edilen piroliz yağlarının miktarı, sistemde

dönüşüme uğrayan beslemenin yaklaşık %80'i kadardır. Piroliz yağının ısıl değeri 17 MJ/kg civarında ya da hacim temelinde dizel yakıtının %60'ı kadardır. Piroliz yağı (bio-oil), performans, emisyon ve motor parametreleri bakımından dizel motorlara benzerlik gösteren, birkaç dizel test motorunda başarılı bir şekilde yakılmaktadır. Piroliz yağı, motorlar gibi türbinlerde de kullanılabilmekte ve aynı zamanda onun rafineriler için kimyasal hammadde olarak kullanımı da düşünülmektedir (Schuck 2006, McKendry 2002a).

Piroliz prosesi sonucunda oluşan gaz ürün ise, büyük oranda karbonmonoksit, karbondioksit ve metan gazları ihtiva etmekte olup, bunların yanında propan, propilen, hidrojen, bütan, bütenler, etan, v.b. bulunur. Metanla birlikte önemli miktarda karbondioksit içeren piroliz gazı, endüstriyel yanma amaçları için bir yakıt olarak kullanılabilir.



Şekil 2.17. Biyokütle pirolizi ve elde edilen ürünlerin uygulamaları.

Katı ürün (char) ise, hidrojen ile birlikte elementel karbon ve bunlara ilaveten çeşitli inorganik türleri içerir. Katı üründen çeşitli endüstriyel alanlarda faydalanılabilir. Örneğin, aktif karbon üretimi, kazanlar için değişik formlarda katı yakıt olarak kullanım, termal kraking yöntemiyle hidrojence zengin gaz karışımı eldesi v.b. (Goyal ve ark. 2006).

Piroliz proseslerini; çalışma şartlarına ve elde edilecek ürünlerin formuna göre, geleneksel (yavaş), fast, flash (hidro-flash, hızlı termal, solar flash ve vakum flash) ve katalitik piroliz olarak sıralayabiliriz (Goyal ve ark. 2006).

1.6.1. Pirolize etki eden faktörler

Biyokütle; her biri farklı mekanizmalarla ve yollarla farklı hızlarda bozunan ya da piroliz olan hemiselüloz, selüloz, lignin ve küçük miktarda diğer organiklerin karışımıdır. Lignin, daha dar sıcaklık aralıkları üzerinde hızlı bir şekilde bozunanan hemiselüloz ve selüloza kıyasla daha geniş sıcaklık aralığı üzerinde bozunur. Bu nedenle de lignin süreci ve hızı; piroliz reaktör sıcaklığı, biyokütle ısıtma hızı ve basınç gibi piroliz proses parametrelerine bağlıdır (Bridgwater 1999).

Piroliz proses dizaynını ve/veya oluşan ürünlerin formunu ve kompozisyonu etkileyen değişkenler olarak; biyokütle bileşimi, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, buhar alıkonma zamanı, parçacık boyutu ve nem içeriği, piroliz ortamı, basınç, reaktör konfigürasyonu ve katalizörü sıralayabiliriz.

1.6.1.1. Biyokütle bileşimi

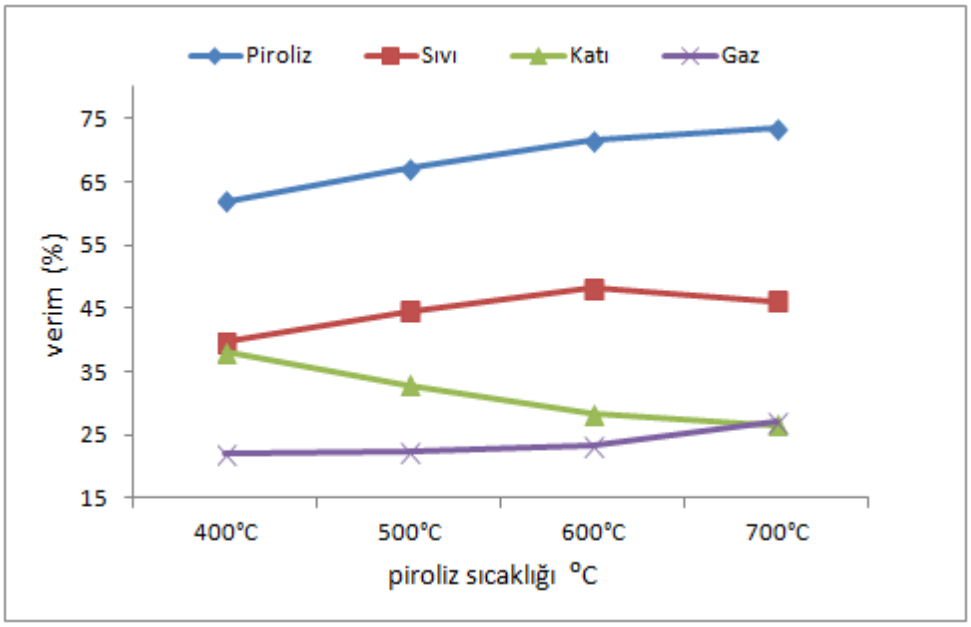
Genel olarak biyokütle; yaşayan ve ölü bitki hücrelerinden farklı türlerinden türeyen kompleks ve heterojen hammaddedir. Biyokütle yapısı ve derişimi biyokütlenin türediği bitkiye göre değişir. Odunsular %30-40 selüloz, %25-30 hemiselüloz ve %12-30 lignin içerirler. Biyokütlenin pirolizi sırasında oluşan ürünlerin çeşitliliği ve karmaşıklığından bu bileşenler sorumludur. 300^{o}C'nin üzerinde selüloz ve hemiselüloz hafif şeker türevleri içeren katransı piroliz ürününe ve küçük miktar katı üretmek üzere kırılır iken lignin karbonsu katı kodense olur ve fenolik bileşikler içeren küçük miktarda piroliz ürünleri verir. Buna rağmen biyokütlenin heterojenliği kimyasal olarak değerlendirilmesinde en büyük engeldir. Çünkü her bir bileşenin verimi düşüktür. Bu aynı zamanda charcoal verimini ve biyokütle pirolizinin ürünleri olan sıvı yakıtın diğer tiplerini de etkiler.

1.6.1.2. Sıcaklık

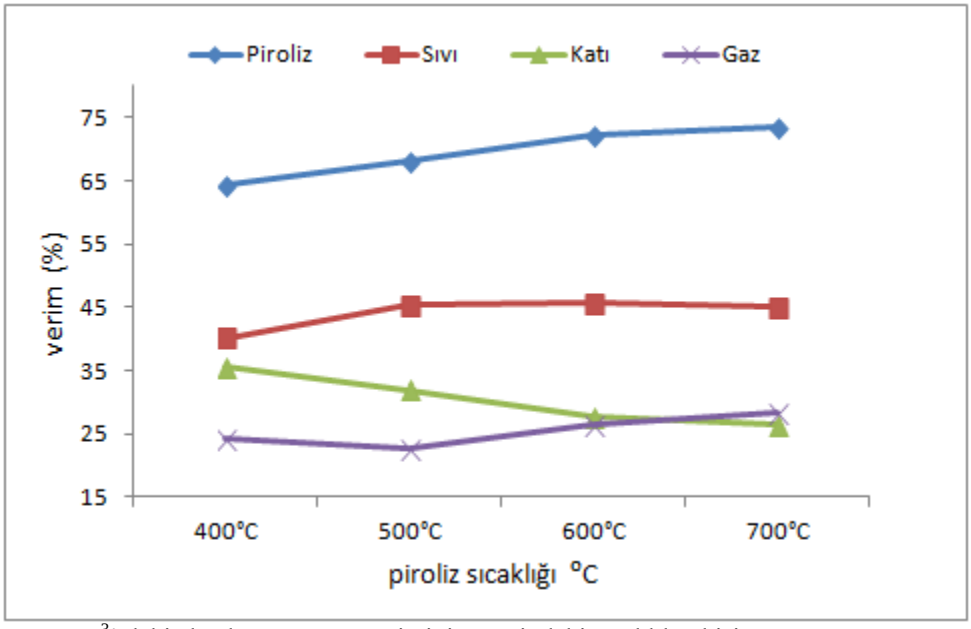
Piroliz sıcaklığı; en etkili proses değişkenidir. Piroliz sıcaklığı piroliz sonucunda elde edilecek ürünlere göre değişim gösterir. Piroliz sıcaklığı ile piroliz sonucunda elde

edilen gaz, katı ve sıvı ürünlerin hem miktarları hem de kimyasal yapıları farklılık gösterir. Bir araştırma sonucunda; maksimum sıvı ürün verimlerinin, ikincil reaksiyonları minimize etmek için yüksek ısıtma hızlarında, kısa alıkonma zamanlarında ve 500^{o}C civarında uygulanan sıcaklıkta elde edildiği belirlenmiştir.

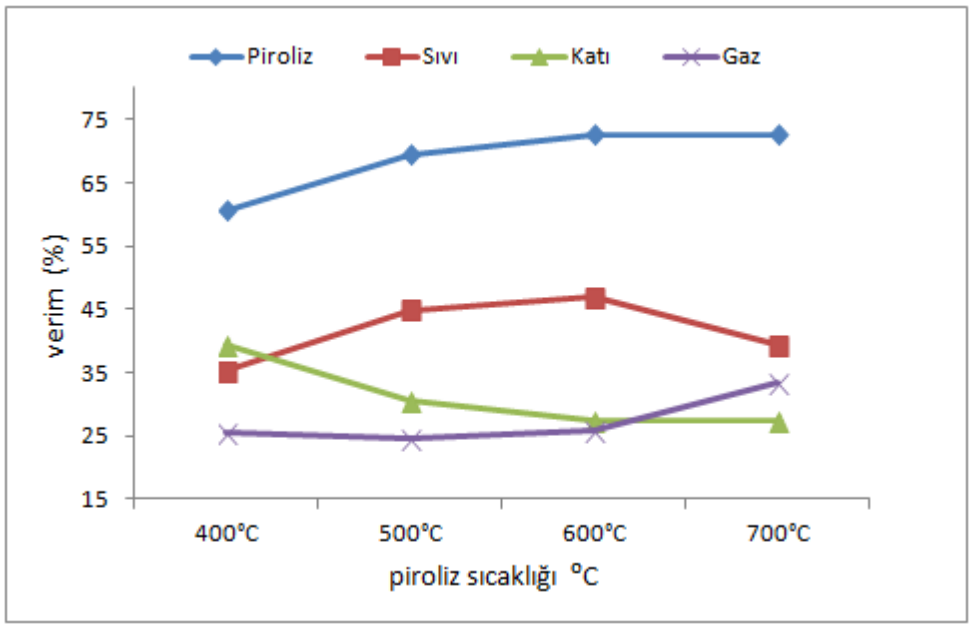
Genel olarak az katı, daha fazla gaz ve daha fazla sıvı ürün eldesinde, 500^{o}C civarında piroliz sıcaklığı uygulanır. Bu değerden daha yüksek piroliz sıcaklıklarında buharlarının ikincil parçalanmaya ve katı ürünün ikincil bozunmaya uğraması sonucunda; daha az sıvı, daha az katı ve daha fazla gaz ürün oluşur. Sıvı ürün eldesi amaçlanan bir sistem de uygulanması gereken piroliz sıcaklığı, kullanılan biyokütleye de bağlı olarak 400-600^{o}C arasında olmalıdır (Gürleyik 2006). Maksimum sıvı ürün verimi, 450 ve 550^{o}C arasındaki sıcaklıkta elde edilirken, 650^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda nispeten daha fazla hidrokarbonlar ve olefinler gaz fazında üretilir (Scott ve ark. 1988). Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalmaktadır (Deglise ve Magne 1987).



Şekil 2.18. 200 cm3' deki akış hızının ürün veriminin üzerindeki sıcaklık etkisi



Şekil 2.19. 300 cm^{3}' deki akış hızının ürün veriminin üzerindeki sıcaklık etkisi



Şekil 2.20 300 cm^{3}' deki akış hızının ürün veriminin üzerindeki sıcaklık etkisi

1.6.1.3. Isıtma hızı

Isıtma hızı; biyokütle pirolizinde sıcaklık gibi önemli parametrelerden biridir. Oluşan ürünlerin dağılımı ve kimyasal üzerinde önemli derecede etkisi olan

değişkendir. Fakat ısıtma hızının tek başına piroliz ürünleri üzerine olan etkisi önemsenmeyecek kadar azdır. Örneğin; Maniatis ve Buekens (1988) tarafından yapılan ve ısıtma hızının piroliz ürünleri verimi üzerinde olan etkisinin araştırılmasını kapsayan çalışmada; 0,5-20ºC/ms ısıtma hızı ve 800ºC sıcaklık değerlerinde yapılan bir dizi piroliz deneyleri sonucunda, ısıtma hızının oluşan ürünlerin verimi üzerinde olan etkisinin önemsenmeyecek derecede çok az olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle ısıtma hızının etkisi incelenirken, bu değişken sıcaklığın ve alıkonma zamanının bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Buna göre yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta alıkonma zamanlarında ve yüksek sıcaklıklarda maksimum gaz ürün verimi elde edilirken, düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün verimi elde edilir. Düşük ısıtma hızlarında, uzun alıkonma zamanlarında, düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimi birbirine yakın ve gaz ürün verimi ise düşük olurken, yüksek sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Şimşek 2006, Bridgater 2002). Biyokütle piroliz süreçleri ısıtma hızına ve alıkonma zamanına bağlı olarak, düşük ısıtma hızına yapılan süreç yavaş piroliz olarak adlandırılırken, yüksek ısıtma hızlarında yapılan süreçler ise ısıtma hızının şiddetine göre hızlı, ani (flash) ve ultra piroliz sınıflandırılır.

1.6.1.4. Alıkonma zamanı

Alıkonma zamanı; piroliz ürünlerinin verimini etkileyen ikincil reaksiyonlar üzerinde etkisi olan önemli parametrelerden biridir. Maksimum sıvı ürün eldesinde, ikincil reaksiyonları minimize etmek için kısa buhar alıkonma zamanı uygulanır. Yiyecek tatlandırıcıları, özel kimyasallar ve yakıtlar elde etmek için hızlı piroliz prosesleri geliştirilmektedir. Bu prosesler de 500°C civarındaki sıcaklıkta 30 ile 1500ms arasında alıkonma zamanlarında (6 saniyeye kadar olan zamanlarda) ve geniş sıcaklık aralığı üzerindeki sıcaklıklarda elde edilebilir. Birçok odunumsu materyalden, 500-520°C sıcaklıkta ve 1 s'den fazla olmayan alıkonma zamanlarında yapılan piroliz neticesinde kuru bazda %80 (%64 organikler ve %16 su) maksimum sıvı ürün verimi elde edilir. Daha uzun alıkonma zamanı şartlarında yapılan piroliz sonucunda, birincil ürünlerin ikincil parçalanmaya uğraması neticesinde oluşan sıvı ürünün hem verimi hem

de kalitesi düşük olurken, daha kısa alıkonma zamanları ise; daha az homojen sıvı ürün oluşumuna neden olan ligninin makromolekülleri arasındaki etkileşim ve rastgele bağ kırılması nedeniyle ligninin tamamlanmayan depolimerizasyonu ile sonuçlanır (Bridgwater 1999).

1.6.1.5. Parçacık boyutu

Parçacık boyutu; parçacık boyutunun artması ile numune bünyesinde oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolları artmaktadır. Başka bir ifade ile kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle uçucular yüzeyde daha fazla temas etmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşmesi ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları; uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip geri polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca, piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanılarak kütle iletimi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür (Ekinci ve Okutan 1991).

Birincil piroliz buharlarının ikincil reaksiyonlara maruz kalmasını minimize etmek için, birçok reaktör konfigürasyonunda kullanılan parçacık boyutu belli aralıklarda olmakla sınırlandırılır. İkincil reaksiyonlar sonucunda, parçacık yüzeyinde katı oluşur ki bu ikincil reaksiyonları katalizler ve düşük verimle sıvı ürün elde edilmesine neden olur. Örneğin; bubling (kabarcıklı) akış yataklı reaktörde parçacık boyutu 2 mm den küçük olmakla sınırlı iken, sirkülasyonlu akış yataklar veya taşıma reaktörlerinde ise parçacık boyutunun 5 mm'ye kadar olmasına müsaade edilmektedir (Brigwater ve ark. 2002).

1.6.1.6. Piroliz ortamı

Piroliz ortamı; piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerine dikkate değer ölçüde etkisi olan parametrelerdendir. Biyokütlenin normal (statik), sürükleyici gaz (N_2,

He, Ar gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamında gerçekleştirilir (Minkova ve ark.1990). Sürükleyici gazın oluşan piroliz ürünlerini hızlı ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşumunu önlemesi ve dolayısıyla da kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırması nedeniyle sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin statik piroliz ortamına göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şimşek 2006).

Hidrojen ortamında yapılan piroliz işleminde hidrojen, birincil ürünler ve bozulan organik madde ile arta kalan katı üründen daha hızlı reaksiyona girer. Hidrojen ortamında yapılan pirolizle, piroliz esnasında oluşan serbest radikallerin yeniden polimerize olması engellenmiş olur (Barth 1999).

Düşük katı ürün verimi ve yüksek sıvı ürün verimi, su buharını katı yüzeye nüfuz etmesi ve moleküllerin katı yüzeyden ayrılmasını ve uçucu ürünlerin bu ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ile gerçekleştirilir. Su buharı yalnızca molekülleri ortamdan uzaklaştırmakla kalmaz ayrıca piroliz ürünleri ile reaksiyona girer ve termal bozunma sırasında oluşan radikalleri kararlı hale getirerek uçucuların verimini artırır (Borgund ve Barth 1999).

1.6.1.7. Basınç

Basınç; orta sıcaklıklarda düşük basınç ile bio-oil miktarı artmaktadır. Bununla birlikte yüksek basınç ortamı parçalanma reaksiyonlarını artırır ve bunun sonucu olarak da hafif hidrokarbon gazlarının miktarında artış meydana gelir. Yüksek basınç ortamında yapılan piroliz süreçlerinde katı ürün verimi artarken, düşük basınç ortamında ise sıvı ürün veriminde artış meydana gelmektedir (Borgund ve Barth1999). Vakum gerçekleştirilen piroliz işleminde, oluşan uçucuların gaz faza ulaşmaları ile koklaşma ve ikincil reaksiyonlara girme şansları azalacaktır (Ekinci ve Okutan 1991).

1.6.1.8. Katalizör

Katalizör; biyokütlenin flash pirolizinden elde edilen ham veya rafine edilmemiş birincil sıvı ürün, birçok termal ve güç üretim uygulamalarında doğrudan kullanılabilir yada bir takım iyileştirme işlemlerine tabi tutulması sonucunda çok sayıda geleneksel hidrokarbon sıvı yakıtlara dönüştürülebilir. Biyokütle pirolizinden elde edilen gaz ve

sıvı yakıtların, ya veriminin ya da kalitesini geliştirmek için katalizörlerin kullanımı, hala gelişim aşamasındadır (Bridgater 1996).

Biyokütle pirolizinden elde edilen pirolitik sıvı ürünler (tars, bio-oils, crude oils, pyroltic oils), yüksek oksijen içeriği nedeniyle; yüksek oranda viskoz, korrozif ve nispeten kararsız ve zayıf ısıl değerli olabilir. Bu olumsuz özelliklerden dolayı bu ürünlerin doğrudan yakıt olarak kullanılmaları durumunda bazı güçlüklerle karşılaşılabilinir. Bu ürünlerin geleneksel yakıt olarak kullanılma aşamasına gelmesi için, öncelikle ürün yapısındaki oksijenin uzaklaştırılmasını sağlayan iyileştirme (upgrading) işlemine tabi tutulması gerekir. Son zamanlarda bu işlem için iki metot önerilmektedir. Birincisi; yüksek basınç altında, hidrojen ya da hidrojen ve karbonmonoksit ile ve/veya hidrojen verici çözücü ortamında yapılan tipik katalitik hidrojenlemedir. Katalizörsüz ortamda ki termal işlem önemli miktarda iyileştirme oluşturmadığı için gereken iyileştirme; zeolitler, silika-alümina ve moleküler elekler gibi katalizörlerin kullanılmasıyla sağlanır. Bu proses hidrojen gerektirmeyen atmosferik basınç altında gerçekleştirilir. Hidrojensiz ve atmosferik basınç ortamında uygulanması gibi avantajlar, ilgiyi bu iyileştirme prosesine yönlendirmiştir. Elde edilen ürünler, kullanılan katalizörlerin özelliklerine bağlıdır. Çoğunlukla alifatik karbonlardan oluşan ürünler, HY zeolitler ve silika-alümina kullanıldığında elde edilirken, yine büyük oranda aromatik hidrokarbonlardan oluşan ürünler ise, güçlü asit-şekil seçicili HZSM-5 zeolitleri (C_5-C_{10} hidrokarbonların oluşması, az miktarda kok kömürü oluşumu yönünde kuvvetli etki gösteren ve sıvı ürün bileşenlerinin deoksijenasyonu, dekarboksilasyonu, dekarbonilasyonu, krakingini, oligomerizasyonunu, alkilasyonunu, izomerizasyonunu, kristalizasyonunu ve aromatizasyonunu destekleyen) kullanıldığında elde edilir. Pirolitik sıvı ürünlerdeki oksijenli bileşiklerde bulunan oksijenin büyük bir kısmı CO, CO_2, H_2O' YA dönüştürülür. Katalitik iyileştirme prosesinde; tar, kok kömürü ve char gibi yüksek verimli, istenmeyen yan ürünlerin katalizörün üzerine kaplaması neticesinde katalizör deaktivassyonu meydana gelmekte ve bu olumsuz durumun giderilmesi için de sürekli olarak rejenerasyon işleminin yapılması gerekmektedir (Vitolo ve ark. 2001 ve 1999, Sharma ve Bakhshi 1993).

Genellikle hidropiroliz katalizörleri olarak bilinen, $NiMo/Al_2O_3$ veya $CoMo/Al_2O_3$, H-ZSM-5 gibi zeolitler, aktive edilmiş alümina ve son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışan Al-MCM-41 tipi katalizörler; piroliz tarlarını (pirolitik sıvı ürünler)

hidrokarbonlara dönüştürmek amacıyla kullanılan katalizörlerdir (Pindoria ve ark. 1998, Mohan ve ark. 2006).

1.6.1.9. Reaktör tipi

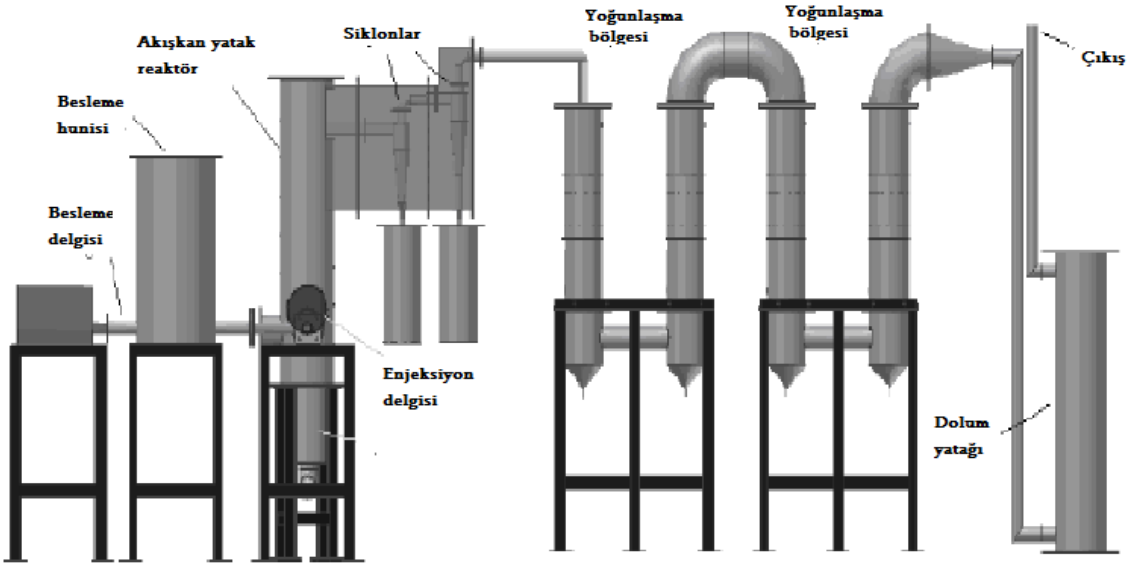
Reaktör tipi; özellikle hızlı piroliz proseslerinin kalbi olmakla birlikte, elde edilen ürünlerin bileşimi ve verimi üzerinde etkili olup, bir bütünleşmiş piroliz sisteminin maliyetinin yaklaşık olarak %10-15'lik kısmını oluşturmaktadır. Günümüzde yapılan araştırmalar ve geliştirme çalışmalarının büyük bir çoğunluğu reaktör üzerine odaklanmış durumdadır (Bridgwater 2006).

Piroliz reaktör tasarımları; sabit yatak, akışkan ve asılı yatak, hareketli yatak, serbest düşmeli beslemeli reaktör, eğimli dönen fırın vb. gibi reaktör yatak tiplerini kapsamaktadır. Sirkülasyonlu akışkan yatak, ablative, köpürmeli (bubbling) akışkan yatak, dönen koni, tel kafes örgülü ve sürüklemeli akış reaktörü, vb. gibi reaktörler, günümüzde kullanılan piroliz reaktör tiplerinden bazılarıdır (Goyal ve ark. 2006).

1.6.1.9.1. Kabarcık akışkan yataklı reaktör

Diğer reaktörlerle karşılaştırıldığında, akışkan yataklı reaktörlerin tasarımı ve yapımı daha basittir. İyi gaz katı teması, mükemmel ısı transfer özellikleri, daha iyi sıcaklık kontrolü ve büyük ısı depolama kapasitesi gibi pek çok avantajı vardır. Akışkan yatak pirolizi kuru besleme temelinde odundan, genellikle ağırlıkça %60-75 yüksek sıvı ürün verimliliği ile iyi ve tutarlı performans sunar. 2-3 m' den küçük biyokütle parçacık boyutlarının yüksek biyokütle ısıtma hızlarını gerektirir. Daha önce belirttiğimiz gibi, parçacık ısıtma hızı, genel olarak sınırlayıcı bileşendir.

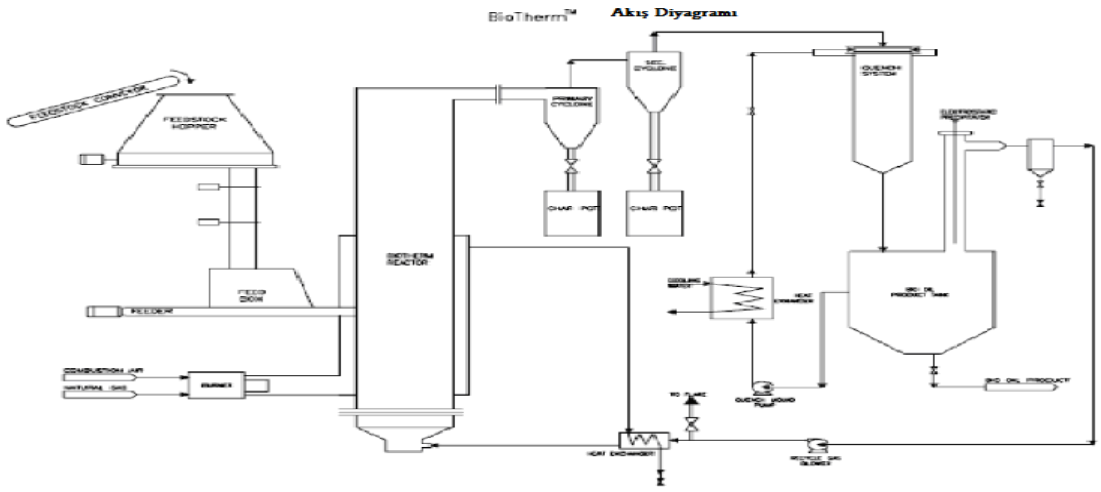
Piroliz süreci endotermik olduğundan dolayı dışarıda ısıtma gereklidir. Akışkan gaz akış hızı, katıların ve buharın alıkonma zamanını kontrol eder. Char bir katalizör gibi davranarak piroliz reaksiyonu esnasında, buharın parçalanmasını sağlar.



Şekil 2.21. Iowa State University'de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü

Akışkan yatak reaktörde yer alan ekipmanlar; huni ve besleme sistemi, piroliz reaktörü, siklon, bio-oil geri kazanımı söndürme sistemi, çöktürücü ve bio-oil tankını içermektedir.

BioTherm reaktöründe; akışkan kum oksijensiz ortamda beslemeyi hızla 450^{o}C'ye ısıtmak için kullanılmaktadır. Biyokütle katı char, gaz, buhar ve aerosole bozunur. Geri döndürülen piroliz gazı, yatak malzemelerini akışkanlaştırmak ve reaktörde yeni oluşan piroliz buharlarını uzaklaştırmak için kullanılır.



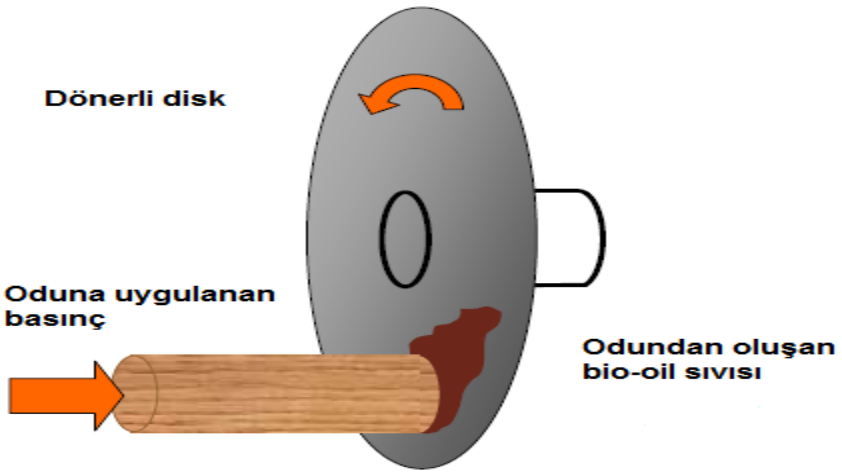
Şekil 2.22. BioTherm reaktörü

1.6.1.9.2. Dolaşımlı akışkan yatak ve taşınış yatak reaktörü

Dolaşımlı akışkan yatak piroliz reaktörleri, kabarcık piroliz reaktörlerin gibi benzer özelliklere sahiptir. Fakat char ve buharın alıkonma süreleri daha hızlıdır. Kabarcıklı akışkan yatak piroliz reaktörü ile karşılaştırıldığında, buhar ve char, daha yüksek gaz hızları nedeniyle, daha hızlı oluşur. Böylece bio-oil deki char içeriği daha fazladır. Dolaşımlı akışkan yatak piroliz reaktörü yüksek proses kapasitesi, daha iyi gaz-katı teması sağlamalıdır, yoksa akışkan yatağı akışkanlaştırmak güç olabilir. Bu avantajlarına rağmen dolaşımlı akışkan yataklar daha az kullanılmaktadır.

1.6.1.9.3. Ablative piroliz reaktörü

Ablative reaktörü, öncü olarak tasarlanmış ve yapılmıştır. Sıcak reaktör duvarından aktarılan ısı basınç altında temas ettiği hammaddeyi yumuşatır. Piroliz biyokütle parçacıkları arasında tek yönde hareket eder. Hammadde mekaniksel olarak ileri ittirildiği için, kalan sıvı film biyokütle parçacıkları için yağlama oluşturur. Aynı zamanda piroliz buharlarının toplanması için hızla buharlaşır. Basınç önemli bir şekilde reaksiyon hızını etkiler. Ablative piroliz reaktörün avantajları, parçacık ve reaktör duvarı arasında yüksek bağıl hareket ve mekanik güçten dolayı sıcak reaktör duvarı üzerinden parçacıkların yüksek basınç yaratmasıdır.

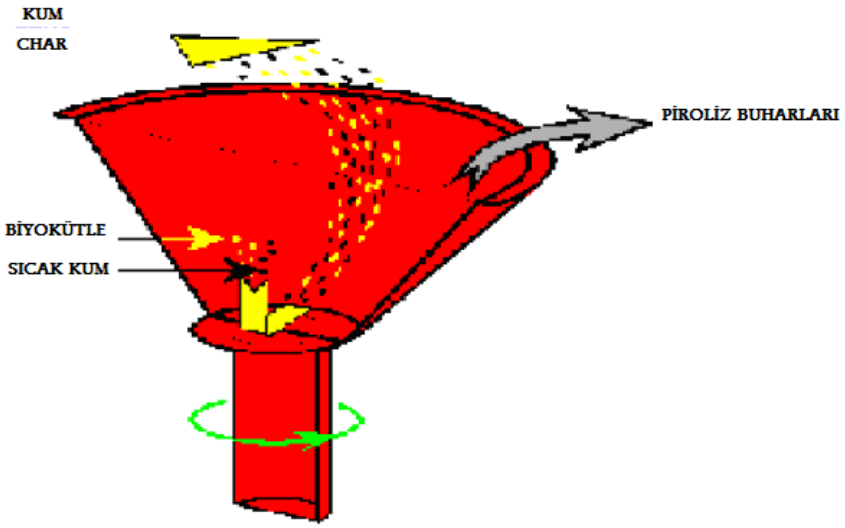


Şekil 2.23. Ablative piroliz reaktörü

Reaksiyon hızları biyokütle parçacığı içerisindeki ısı transferi ile sınırlı olmadığı için, büyük hammadde parçacıkları ablative reaktörde piroliz olabilir. Aslında proses diğer reaktörlerdeki gibi biyokütlenin pirolizlenmesiyle ısı absorpsiyon hızından ziyade reaktöre ısı sağlama hızı ile sınırlıdır. Ablative reaktörün diğer bir avantajı inert gazı istememesidir. Bu nedenle işleme donanımları daha küçüktür ve reaksiyon sistemi daha yoğundur. Buna rağmen proses, yüzey alanı kontrollüdür, yani ölçeklendirme daha pahalı ve reaktör mekanik işlemli ve bunu da ötesinde karmaşıktır.

1.6.1.9.4. Döner konik reaktör

Döner konik reaktör 'University of Tente' de geliştirilmiştir. Gaz-katı teması dönen konik reaktörde sağlanmıştır. Oda sıcaklığında biyokütle parçacıkları ve sıcak kum parçacıkları katıların karıştırıldığında koninin altı yakınlarında temas ettirilir ve koninin dönme hareketi ile yukarı taşınır. Bu tür reaktörlerde hızlı ısıtma ve kısa gaz alıkonma zamanı sağlanmalıdır. Basınç, atmosfer seviyelerinin hemen üstündedir. Başlangıçta sürüklenen biyokütle, yüzeysel olarak reaktöre girer ve böylece parçacıklar elektrikle 1000^{o}C sıcaklığa ısıtılan siklon duvarına karşı santifürüjlenir.



Şekil 2.24. Döner konik reaktörü

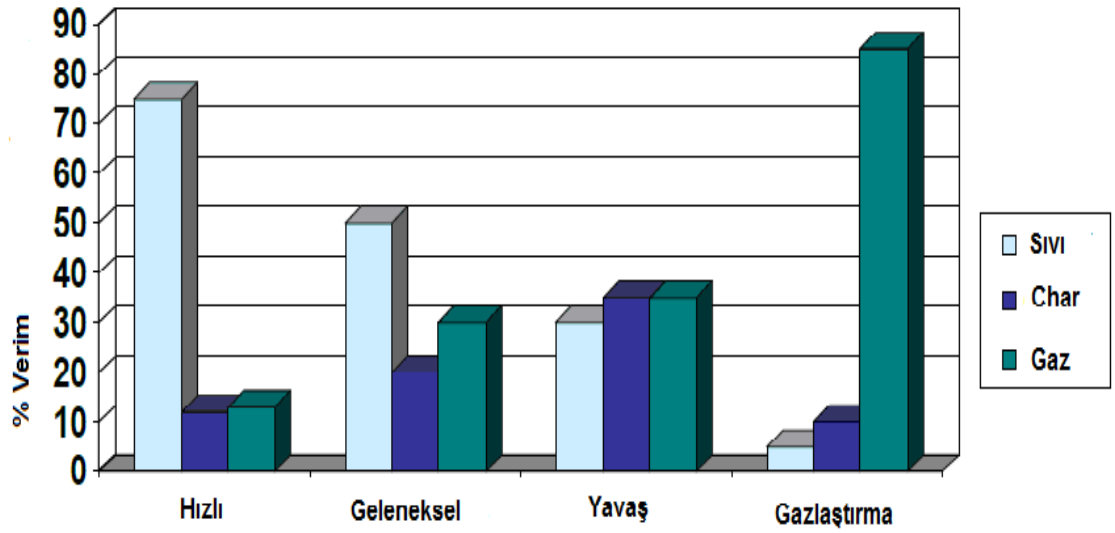
1.6.2.Piroliz yöntemleri

Piroliz, oksijensiz ortamda katı (char), sıvı ürün ve gaz üretimi için biyokütle ısıl bozundurulmasıdır. Farklı piroliz yöntemler göre ürün dağılım Çizelge 2.1. de verilmiştir.

YÖNTEM	KOŞUL	SIVI	KATI	GAZ
Karbonizasyon	Düşük sıcaklı, oluşan buharın çok uzun kalış süresi	% 30	% 35	% 35
Gazlaştırma	Yüksek sıcaklık, oluşan buharın uzun kalış süresi	% 5	% 10	% 85
Hızlı piroliz	Orta sıcaklı, oluşan buharın kısa kalış süresi	% 75	% 12	% 13

Çizelge 2.1. Piroliz yöntemlerine göre ürün dağılımı

Uygun sıcaklık ve alıkonma zamanı ile gerçekleşen piroliz yöntemi ile istenilen ürün elde edilir. Şekil 2.25.’ de farklı piroliz türlrinin son ürün verimi karşılaştırılmaları %’sel olarak verilmiştir



Şekil 2.25. Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri

1.6.2.1. Karbonizasyon

Karbonizasyonda odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda farklı sıcaklık bölgelerinde parçalanmaya uğrarlar. 170°C' de suyun buharlaşması tamamlanarak, 180°C' den yüksek sıcaklıklarda odun polimerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350°C sıcaklık aralığında metanol, asetik asit, katran, CO, su açığa çıkararak ekzotermik tepkime meydana gelir. 500°C' den yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon tepkimeleri oluşur. Odun kömürü verimi kuru odun temelinde yaklaşık olarak %28-38 arasında değişir. Bu verim aralığı odun tipine ve karbonlaştırma işleminin son sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterir. Karbonizasyon işlemi sonucnda açığa çıkan gaz bileşenleri %50 CO_2, %35 CO, %10 CH_4 ve %5 diğer hidrokarbon ve H_2'dir. Odun kömürünün kalorifik değeri 30 kJ/kg, gaz karışımının ise 8,9 MJ/m^3'tür. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler sulu faz ve katrandır.

1.6.2.2. Geleneksel piroliz

Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin ısıtılması, uzun gaz ve katı alıkonma zamanı, yavaş ya da geleneksel piroliz olarak adlandırılır. Sisteme bağlı olarak, ısıtma hızı

saniyede 0,1 - 2°C aralığında ve yaygın olarak piroliz sıcaklığı yaklaşık 500°C' dir. Gazın alıkonma zamanı biyokütleye göre 5 saniyeden, dakika ya da günlere kadar değişebilir. Geleneksel piroliz ile yaklaşık eşit miktarda gaz, sıvı ve katı ürün elde edilmektedir. Gaz ürün için 650°C' nin üzerinde sıcaklıklar kullanılır. Sıvı ürün için ise daha düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir.

Geleneksel piroliz sırasında, biyokütle yavaş pirolizlendiğinden dolayı ana ürünler katran ve chardır. Birincil tepkime oluştuktan sonra, yeniden polimerleşme ya da birleşme reaksiyonları oluşumuna izin verilir.

1.6.2.3. Flash piroliz

Biyokütlenin oksijensiz ortamda hızlı bir şekilde ısıtıldığı bir yüksek sıcaklık prosesidir. Biyokütle buharlar, aerosollar ve bir miktar odun kömürü üretmek için bozunur. Meydana gelen bu buhar ve aerosollar, soğutma ve yoğunlaştırma işleminden sonra koyu kahve renkli akışkan sıvı ürüne dönüşürler. Oluşan sıvı ürünün ısıl değeri (16-17 MJ/kg) geleneksel fuel-oil'in yaklaşık yarısı kadardır. Hızlı piroliz prosesleri sonucunda, kullanılan beslemenin (piroliz edilen materyal) ve uygulanan çalışma şartlarına bağlı olarak %60-75 sıvı ürün (bio-oil), %15-25 katı ürün ve %10-20 oranında yoğunlaşmayan gazlardan oluşan gaz ürün meydana gelir. Hızlı piroliz prosesleri belirtilen dört önemli özelliğe sahiptirler.

⇨ Reaksiyon ara yüzeyinde çok yüksek ısıtma transfer hızının kullanılması ki, genellikle çok ince öğütülmüş besleme materyali gerekir

⇨ Piroliz reaksiyon sıcaklığının 500ºC civarında ve 400-500ºC olan buhar fazı sıcaklığının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi

⇨ Genel olarak kısa sıcak buhar alıkonma zamanının 2 s' den daha kısa olması

⇨ Bio-oil olan sıvı yakıt meydana gelmesi için piroliz buharlarının hızlı bir şekilde soğutulması

Hızlı piroliz proseslerinde, yaklaşık 650ºC'nin altındaki sıcaklıklarda ısıtma hızının 1000ºC/s ve hatta 10000ºC/s olduğunda iddia edilmektedir (Mohan ve ark. 2006, Bridgwater 2006).

Hızlı piroliz, elde edildiği biyokütleden daha düşük maliyetlerde, daha kolay taşınabilme ve depolanabilme gibi özelliklere sahip sıvı ürün üretimi açısından, günümüzde en çok tercih edilen piroliz teknolojisi haline gelmiştir. Bu nedenle, bu süreç de kimyasal kinetik olayları kadar, ısı ve kütle transfer süreçleri ve faz geçişi olayı önemli rol oynamaktadır. Bu süreç de dikkat edilmesi gereken en önemli husus, ince öğütülmüş biyokütle materyalinin, mangal kömürü oluşumu lehine olan orta (daha düşük), ara reaksiyon sıcaklıklarına maruz kalmasını minimum seviyeye çekmek ve optimum piroliz sıcaklığında reaksiyon vermesini sağlamaktır. Bunu sağlamak içinde ablative piroliz de uygulandığı gibi, ısıyı ısı kaynağı ile direk temasla olan biyokütle yüzeyine çok hızlı bir şekilde transfer etmektir (Bridgwater 2006).

Bu prosesin en önemli avantajlarından biri de, ara ürün olan bio-oil'in taşınmasının ve depolanmasının ekonomik olması nedeniyle, bio-oil üretimi ve ısı ve/veya güç üretiminin bağımsız bir şekilde farklı bölgelerde ve zamanlarda, ekonomik olarak verimli ölçeklerde üretilebilir olmasıdır (Brammer ve ark.2006).

Bu proseslerde elde edilen sıvı ve katı ürün değişik formlarda enerji ve güç eldesin de kullanılan sistemlerde yakıt olarak ve gaz ürün ise proses ısısı elde etmek için kullanılabildiği gibi, taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilmektedir. Ayrıca beslemeyi kurutmak için tekrar sisteme verilebilir.

Fast piroliz proseslerinin dizaynında etkili olan değişkenleri beslemenin kurutulması, parçacık boyutu, ön işlem, reaktör konfigürasyonu, ısı sağlama, ısı transfe-ri, ısıtma hızı, reaksiyon sıcaklığı, buhar alıkonma zamanı, ikincil kraking, katı (char) ayrımı, kül ayrımı ve sıvı toplama şeklinde sıralayabiliriz (Mohan ve ark. 2006).

Flash piroliz, yaklaşık olarak 105-250 μm (-60+140 mesh) parçacık boyutundaki biyokütlenin (Gerçel 2002c), genellikle atmosferik basınç, birkaç saniye veya daha az milisaniye-saniye mertebesinde olan etkileşim süresi (alıkonma zamanı), 100^{o}C/s' den daha yüksek ısıtma hızı (Bridgwater ve Bridge 1991b) ve hedeflenen ürüne bağlı olarak 400-1200^{o}C sıcaklık aralığı (Bridgwater ve Bridge 1991a) şartlarında katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi sürecidir. Bu süreçte uygulanan ısıtma hızının çok yüksek olması, biyokütle alıkonma zamanının birkaç saniye olan özel reaktör

konfigürasyonu gerektirir. Sürüklemeli (Entrained) akış ve akışkan yatak (fluidized bed) reaktörleri, flash piroliz için uygun tasarımlardır (Goyal ve ark. 2006).

Biyokütleden hidrokarbon eldesinde en etkin süreç olan flash pirolizinin, diğer teknolojilere olan üstünlükleri ise;

⇨ Diğerlerine göre daha yüksek ısıtma hızı ve çok kısa alıkonma zamanı gibi şartlarda gerçekleştirdiği için, daha yoğun bir ısıtma sağlanmaktadır.

⇨ Düşük alıkonma zamanı ve yüksek ısıtma hızı nedeniyle uçucu ürün verimi yüksektir. Çünkü düşük ısıtma hızı ve yüksek alıkonma zamanı gibi şartlarda gerçekleştirilen piroliz sonucunda oluşan uçucu ürünlerin, kraking ve yeniden polimerleşme gibi reaksiyonlar vermesi, uçucu ürün veriminin azalmasına yol açar.

⇨ Hızlı ısıtma koşullarında yapıldığından, bozunma ve bozunma ürünleri oluşumu kontrollü yapılabilmektedir. Yavaş ısıtma koşullarında bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup, ikincil reaksiyon ürünleri oluşmaktadır.

Flash piroliz sürecinde meydana gelen bütün mekanizmalarda suyun ayrılması, erime ve buharlaşmayla devam eden depolimerizasyon neticesinde, başta gaz ve sıvı olmak üzere az miktarda da katı ürün meydana gelir. Flash piroliz proseslerinde, 400ºC' nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon yavaş olarak gerçekleşmekte ve ana ürün olarak gaz ve katı meydana gelirken, 400-600ºC sıcaklık aralığında ise maksimum verimle sıvı ürün oluşmakta olup daha yüksek sıcaklıklarda, moleküler parçalanmanın hızının artması nedeniyle, sıvı ürün verimi düşmekte ve gaz ürün verimi artmaktadır. 650ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda artık ana ürün gaz olmaya başlamaktadır (Bridgwater ve Bridge 1991a, 1991b).

Fash pirolizin; hidroiroliz, hızlı ısıl süreç, solar ve vakum olmak üzere dört tipi vardır (Goyal ve ark. 2006).

1.6.2.3.1. Hidropiroliz

20 MPa' a kadar olan basınç ve hidrojen atmosferinde yapılan, biyokütle materyalinin hidrokarbonca zengin sıvı ürüne dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeli olan flash piroliz türüdür (Gerçel 2002c, Barth 1999).

1.6.2.3.2. Hızlı ısıl süreç

400–950ºC sıcaklık aralığında yapılan, 30 milisaniye ve 1,5 s arasında çok kısa ısı alıkonma zamanına sahip olan önemli bir ısı transfer sürecidir. Bu süreç de biyokütle besleme materyalinin hızlı depolimerizasyon ve krakingi meydana gelir. Hızlı ısıtma yan reaksiyonların oluşumunu minimize eder ki bunun sonucunda da dizel yakıtı ile mukayese edilebilir viskozite değerine sahip ürünler oluşur (Funino ve ark. 1999).

1.6.2.3.3. Solar piroliz

Yoğunlaştırılmış güneş ışınının kullanılmasıyla gerçekleştirilebilecek olan bir flash piroliz türüdür. Bu piroliz için gerekli olan güneş enerjisi, güneş kuleleri, çukur ışın yansıtıcı konnektörler, güneş fırınları, vb. gibi cihazlar yardımıyla elde edilebilir. Örneğin, Lede ve Bouten (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, selüloz numunelerinin flash solar pirolizi rapor edilmiştir.

1.6.2.3.4. Vakum piroliz

Biyokütle materyalinin çoklu fırın reaktöründe vakum altında ısıl işleme tabi tutulması sürecidir. Bu süreç de, ikincil bozulma reaksiyonlarının oluşumu sınırlı olduğu için, yüksek verimde sıvı ürün ve düşük verimde gaz ürün meydana gelir. Uygulanan vakum, yoğunlaşabilir ürünlerin sıcak reaksiyon bölgesinde uzaklaşmasını kolaylaştırır. Böylece daha ileri parçalanma ve yeniden yoğunlaşma reaksiyonlarının oluşumu önlenmiş olur (Goyal ve ark. 2006).

Vakum pirolizine örnek olarak, Kanada'da geliştirilen bir süreç verilebilir. Bu süreçte çeşitli atıkların 723 K'de vakumda, 25 kg ilkel madde/sa kütlesel besleme hızı

ile pirolizi yapılmaktadır. Bu süreçte ana ürün olarak elde edilen pirolitik sıvı, ısıtma amaçlı yakıt veya çeşitli özel kimyasal maddelerin eldesinde giriş hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Oluşan ürünlerin kuru temelde, %50 verimle sıvı ve %25 verimle odun kömürü olduğu ifade edilmektedir. 2-30 s alıkonma zamanı, orta ısıtma hızı ve maksimum 400ºC sıcaklıkta yapılan vakum pirolizinde meydana gelen ana ürünün sıvı olduğu belirtilmiştir (Pütün ve ark. 1999, Bridgwater ve Grassi 1991).

1.6.2.4. Hızlı piroliz

Flash ve hızlı piroliz arasındaki en önemli fark ısıtma hızları (dolayısı ile alıkonma zamanları) ve elde edilen ürünlerdir.

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir. Birkaç saniye yada daha kısa surede gerçekleşir. Bu nedenle kimyasal reaksiyon kinetiğinin yanında ısı ve kütle aktarım prosesleri ile faz aktarımları da önemli rol oynar.

Isıtma hızı 200 ve 105 °C/sn aralığında ve piroliz sıcaklığı ise genellikle 550°C' den daha yüksektir. Buharın kısa alıkonma zamanından dolayı ürünler yüksek kalitelidir. Bu proseste char oluşumu oldukça düşüktür. Kısa buhar alıkonma zamanı nedeniyle, alkol ve benzin üretmek için kullanılabilir. Bu proseste katran ve char oluşumu daha azdır.

Hızlı piroliz sonucu elde edilen sıvı, biyokütlenin yaklaşık olarak %70-80'ini oluşturur. Bu sonuçlar ileriye dönük olarak fosil yakıtlara alternatif oluşturacağının göstergesidir. Biyokütlenin fizikokimyasal özellikleri üzerinde yapılan araştırmalar incelenmiş ve gelecekte uygulanabilmesi için yeni önerilerde bulunulmuştur.

1.6.2.5. Katalitik biyokütle pirolizi

Flash, hızlı ve yavaş piroliz prosesleri ile biyokütleden elde edilen sıvıların, taşıma yakıtı olarak doğrudan kullanılamadığı literatürde ifade edilmektedir. Bu sıvı ürünler yüksek oksijen ve su içeriği nedeniyle çeşitli iyileştirme işlemlerine tabi tutulmalıdır. Aynı zamanda bu ürünlerin bir diğer olumsuz tarafı ise, geleneksel yakıtlarla çok az karışabilir özellikli ve daha az kararlı olmalarıdır. Elde edilen sıvı ürün

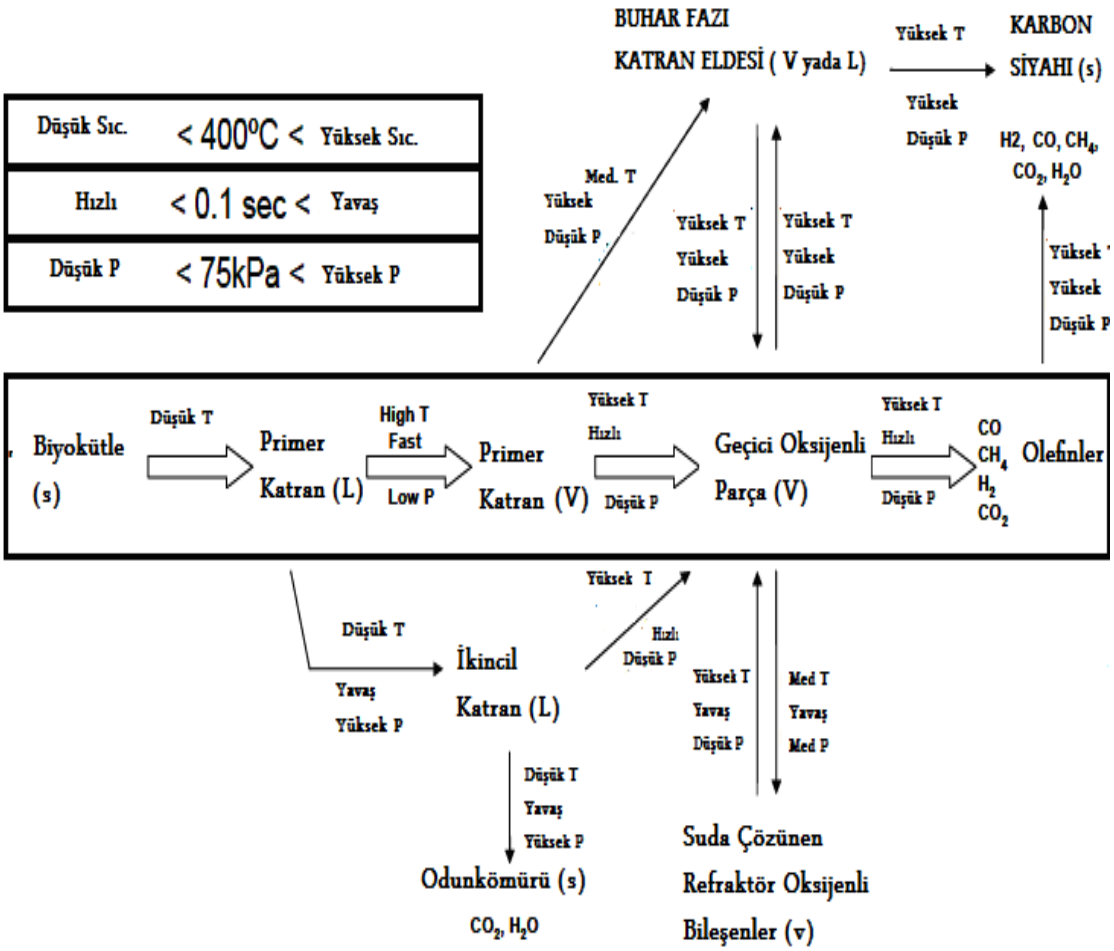
(bio-oil) kalitesinin artırılması için katalitik biyokütle pirolizi uygulanır. Katalitik biyokütle pirolizinden elde edilen pirolitik yağın, oldukça pahalı olan yeniden buharlaştırma ve yoğunlaştırma işlemlerini kapsayan ön iyileştirme tekniklerine tabi tutulması gerek kalmaz. Bu süreç de zeolitler ve temel materyaller gibi katalizörler biyokütle besleme malzemesi ile muamele edilir. Örneğin, bu amaçla kullanılan katalizörlere: saf zeolit (A: HZSM-5), FCC katalizörleri (FCC, B: Re USY), alüminyum oksitler (α-, γ-Al2O3) ve geçiş metal katalizörlerini (Fe/Cr) örnek gösterebiliriz (Samolada ve ark. 2000, Goyal ve ark. 2006).

1.6.3. Piroliz mekanizmaları

Bu alanda en çok çalışma yapılan alan hızlı pirolizdir. Çünkü ürünlerin oluşturduğu yakıtlar, doğal olan fosil yakıtlar ile şuanda kullanılan yakıtların benzeridir. Piroliz mekanizmasını anlamak için yapılan kinetik çalışmalar selüloz pirolizi üzerinde yapılmıştır. Ancak sonuçlar, ağaç ve diğer biyokütle formları ile de tutarlı görünmektedir.

1.6.3.1. Piroliz sürecinde meydana gelen reaksiyonlar

Tüm kimyasal piroliz mekanizması Sekil 2.26'te verilmektedir. Biyokütle piroliz reaksiyonlarından doğrudan, süreç ilerledikçe etkilenmektedir. Örneğin, biyokütlenin rengi beyazdan kahverengiye sonra da siyaha değişmektedir. Esnekliği ve mekanik güç kaybolduğu sırada, şekil ve ağırlığı azalır. Sıcaklık 350°C civarında %80 ağırlık kaybı oluşur ve geri kalan biyokütle chara dönüşür. Uzun sureli ısıtıldığında yada yaklaşık 600°C sıcaklığa maruz kaldığında orijinal biyokütle ağırlığınca %9 char fraksiyonuna dönüşür. Birincil piroliz tepkimeleri dehidratasyon ya da parçalanma tepkimeleridir. Daha sonra çeşitli ürünlerin oluşması kaçınılmazdır.



Şekil 2.26. Hızlı pirolizde oluşan reaksiyonlar

Dehidratasyon basamağı düşük sıcaklığın hakim olduğu, yavaş piroliz sırasında gerçekleşen 2 tepkimenin birinci basamağıdır. Bu tepkimeler 300°C'nin altında gerçekleşir ve biyokütlenin molekül ağırlığının azalması sonucunda su, CO, CO_2 ve char oluşur.

Parçalanma basamağı 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşur. Biyokütlenin parçalanmasıyla susuz glikoz bileşenlerine ve diğer hafif yanıcı uçucu bileşiklere dönüşür. Sıcaklık aralığından dolayı, parçalanma flash ve hızlı piroliz süreçleriyle daha fazla ilgilidir.

1.6.3.2. Piroliz sonucunda oluşan ürünler

Biyokütle karmaşık ve heterojendir. Son ürünler, kullanılan örneklerle sınırlıdır ve bu ürünler piroliz mekanizmalarına bağlıdır. Son ürünler üç kategoriye ayrılmaktadır; CO, CO_2, H_2O, furfural, acetol ve doymamış aldehitler gibi molekül ağılığı 105 olan uçucu ürünler, yüksek molekül ağırlıklı katranlar ve char.

Pirolizin birincil ürünleri (uçucular ve hafif katran) serbest radikallerle reaksiyon gösterir yada parçalanırlar. Bu olay, sıcaklık, alıkonma zamanı ve prosesin basıncına bağlıdır. Bir ya da daha fazla ürün maksimizasyonunda ve bazı süreçlerin gelişimi için ikincil tepkimeler daha iyi karakterize edilmelidir.

Uzun buhar alıkonma zamanları, orta sıcaklıklar ve yüksek basınçlar birincil ürünlerin yeniden birleşmesi ve kararlı ikincil ürünleri oluşturur. Bu ayrımsalar buhar aşamasında meydana gelmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki, düşük sıcaklıklar ve uzun alıkonma zamanlarında, char, su, CO, CO_2 oluşumu ikincil ürünlerden kaynaklanır, yüksek sıcaklıklarda ikincil ürünler hidrokarbonlara, H_2, CO, CO_2 ve karbon siyahına dönüşmektedir.

Piroliz reaksiyonları sırasında biyokütlenin bozundurulması sonucu katı atık (char) oluşur. Bu urun biyokütle ya da saf karbon ile etkileşmez. Ara char basamakları da oluşur, ve bunlar fonksiyonel gruplar, geniş yüzey alanı ve yüksek reaktiflik derecesi ile karakterize edilirler.

Isıl işlem sıcaklığının artırılması char verimini azaltır ve asitlerin aromatik karbon içeriğinin ölçülmesi gibi charın aromatikleşmesini yükseltir. Aromatikleşme; 300–400°C sıcaklık aralığında izole edilmiş aromatik yapılarının gelişimi ve çekirdekleşme süreçlerini içerir. Sıcaklık 400°C' yi aştığında aromatikler, asitlik sabit kalmak üzere buharlaşırlar, fakat aromatikleşme kondenzasyon sırasında devam eder ve aromatiklerin gruplaşması artar, sonuçta daha düşük H/C oranları verir.

1.6.4. Piroliz kinetiği

Farklı ısıtma hızları ile karakterize edilen piroliz yöntemlerine göz atılırsa süreçler arasında elementlerin hareketleri farklı olacaktır. Dolayısıyla, ilgili hareketlerin

kinetiğide aynı olmayacaktır. Bununla birlikte flash ve hızlı piroliz arasındaki ufak benzerlikten dolayı, ortak bir sunuş kabul edilebilir.

Düşük ısıtma hızlarında; bozunma kinetiklerini basit bir reaksiyon kontrol eder. TGA verilerinden kinetik sabitleri için kabul edilen genel bir metot yoktur. Veriler ayarlanabilir sabit aralığında elverişli şekilde uygulanabilir.

Biyokütlenin pirolizi için, sürecin birinci merteben olduğu kabul edilmiştir. Kural, matematiksel olarak aşağıdaki formülde ifade edilmiştir;

$$\frac{dW_t}{dt} - K_0 \left(W_\infty - W_1\right)_{exp}^{\binom{-E}{Rt}}$$

Wt: Reaksiyon sonrası parçacık ağırlığı (g)

t: Piroliz zamanı (s)

Ko : Frekans faktörü (ms^{-1})

W∞ : En son paçacık ağırlığı (g)

R : Gaz sabiti

E : Aktivasyon enerjisi

T : Sıcaklık (K)

Buna rağmen, yüksek ısıtma hızlarında, parçacık içerisinde daha fazla reaksiyon için uçucu maddelerin alıkonma zamanı yetersizdir. Bu nedenle reaksiyon endotermik olarak görünmektedir. Biyokütlenin; yoğunluk, spesifik ısı, termal iletkenlik gibi özellikleri dönüşüm hızını ve sıcaklığı etkiler. Bu gibi etkilerde deneyin dönüşüm aralığında olan bir ortalama değerin üzerinde alınabilir.

Aktivasyon enerjisi (E) ve e uslu faktörde alınan veriler (A) geniş çapta değişebilir. (E); 40–250 kJ/ mol' e arasında ve (A) 104 –1020 sn^{-1} arasında değişebilir. Ölçülen kinetik verileri; ısıtma hızı gibi isletme koşulları ve, malzemenin tipine bağlıdır. Raman ve arkadaşları, gübrenin bozundurulması için, (E) değerinin175 kJ/ mole ve (A) değerinin 1,67x1013 sn^{-1} olduğunu belirlemişlerdir.

1.6.5. Fizikokimyasal dönüşüm prosesleri

Fizikokimyasal dönüşüm prosesleri arasında yer alan ve ticari olarak yaygın olarak uygulanmakta olan süreçlerin en önemlileri olarak, presleme/ekstraksiyon ve esterifikasyon süreçlerini sayabiliriz.

Presleme / Ekstraksiyon işlemi, yağ bakımından zengin olan yağlı tohumlardan yağ elde etmek için kullanılır. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan yağlı tohumlar arasında; ayçiçeği, pamuk çiğidi, soya fasulyesi, haşhaş, mısır, kolza, zeytin, hurma, tütün, jojoba, jatropha, hindistan cevizi, susam ve fındık gibi yağlı ürünler yer alır.

Yağlı tohumlar ham yağa işlenmeden önce temizleme, tohumun nemlendirilmesi, kabuk kırma ve ayırma, pulcuk haline getirme ve kavurma gibi ön işlemlerden geçirilmektedir. Uygulanacak ön işlemler yağlı tohumun yapısal özelliklerine ve ham yağ üretiminde kullanılacak olan yönteme göre değişmektedir.

Önişlemlerden geçirilen yağlı tohumlardan ham yağ üretiminde hammaddenin yağ içeriğine bağlı olarak, mekanik presleme, solvent ekstraksiyonu, ön preslemesolvent ekstraksiyonu yada iki kademeli solvent ekstraksiyonu ve süperktitik sıvı ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır (Oğuz 2004).

Bitkisel yağların 38ºC' de kinematik viskoziteleri, 30 ile 40 cSt arasında değişmektedir. Yağların viskozitelerinin dizel yakıtına göre 10-20 kat daha fazla olmasının nedeni; yağın çok büyük molekül kütlesine ve kimyasal yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bitkisel yağların molekül kütleleri 600-900 arasında olup, dizel yakıtının molekül kütlesinden en az üç kat daha fazladır. Enerji içerikleri ise 39 ile 40 MJ/kg arasında olup, bu değer dizel yakıtına kıyasla (yaklaşık 45 MJ/kg), yağların yapısında kimyasal olarak bağlı bulunan oksijen içeriğinden dolayı yaklaşık olarak %10 daha düşüktür (Srivastava ve Prasad 2000).

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı çok eskilere dayanmaktadır. İlk olarak Rudolf Diesel bitkisel yağı kendi motorunda denemiştir. Ancak o yıllarda petrolün fiyatının bitkisel yağlara göre daha düşük olması, yakıt olarak bitkisel yağ kullanımına olan ilgiyi azaltmıştır. 1940'ların sonlarında II. Dünya savaşında petrol teminindeki zorluklardan dolayı bitkisel yağların kullanımı tekrar gündeme gelmiş ancak savaş sonrasında kullanımına olan ilgi tekrar azalmıştır. Günümüzde ise fosil kökenli olan petrolün yakın gelecekte tükenecek olması ve çevreye olan zararlı etkilerinden dolayı

bitkisel yakıtların alternatif enerji kaynakları olarak dizel motorlarda kullanımı tekrar gündeme gelmiştir (Gümüş ve Binark 2004).

Bitkisel yağların enerji içerikleri, petrol kökenli dizel yakıtları ile hemen hemen aynı düzeydedir. Ancak dizel yakıtına göre viskozitesinin 10-20 kat daha yüksek olması, bu yağların dizel motorlarında doğrudan kullanılmaları durumunda çok sayıda olumsuzluklara neden olmaktadır. Örneğin, yanma odasında kurum oluşması, enjektör meme tıkanması, iğne yapışması, yakıtın iyi atomize olamamasından dolayı da, daha düşük yanma verimi, motor gücünün düşmesi, yağlama yağının katılaşması ve piston segman yapışması, vb. gibi olumsuzluklardır (Gümüş ve Binark 2004, Acaroğlu 2003).

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılabilirliklerini sağlamak amacıyla yapılan çalışmalar iki yönde hız kazanmıştır. Birincisi, bitkisel yağların yakıtsal özelliklerinin iyileştirilmesi, diğeri ise, motor aksamında modifikasyonlar yapılmasıdır. Yakıtsal özelliklerinin iyileştirilmesi yönündeki çalışmaların büyük bir bölümü, yüksek olan viskozitenin azaltılması yönündedir. Bitkisel yağların viskozitelerinin azaltılmasında, ısıl ve kimyasal yöntem olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Isıl yöntemde, yakıt olarak kullanılacak olan yağın ön ısıtma ile sıcaklığının yükseltilmesidir. Ancak, bu yöntemin özellikle hareketli bir araç motorunda uygulama zorluğu vardır (Çildir ve Çanakçı 2006). Yüksek viskozite probleminin çözümünde, saf bitkisel yağlara uygulanan kimyasal yöntem kapsamında ise; seyreltme (inceltme), mikroemülsifikasyon, piroliz ve transesterifikasyon (ester değişimi) en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir (Acaroğlu 2003, Kaplan 2001, Oğuz 2004, Srivastava ve Prasad 2000, Karaosmanoğlu 1999).

Seyreltme (inceltme) yöntemi; bu yöntemde bitkisel yağlar, belirli oranlarda dizel yakıtı ile karıştırılarak seyreltilmekte, böylece bitkisel yağın viskozite değeri belirli oranlarda düşürülmektedir. Örneğin, ayçiçeği yağının %20, %50 ve %70 oranlarında dizel yakıtı ile seyreltilmesinde, 38ºC'de 120,9 Redwood saniye olan ayçiçeği yağının viskozitesi, bu karışım oranlarında sırasıyla 35.5, 48.8 ve 64.7 Redwood saniyeye düşmüştür. Viskozitesi düşürülen bu yakıt dizel motorda başarı ile kullanılmıştır (Oğuz ve ark. 2000).

Mikroemülsifikasyon; mikroemülsiyonlar; yağ, su, yüzey aktif ve genellikle kosurfaktan olarak adlandırılan küçük bir amfifil (hem suda çözünen hem de

çözünmeyen grupları içeren) molekülün, izotropik, berrak ya da yarı-berrak termodinamik olarak kararlı dağılımlarıdır.

Mikro-emülsiyonların damlacık çapı 100 ile 1000 Å arasındadır. Mikroemülsiyonlar, bitkisel yağlar ile bir ester ve bir seyreltici (kosolvent) veya bitkisel yağlar ile bir alkol ve bir yüzeyaktif veya dizel olmayan yakıtlarla oluşturulur.

Mikroemülsiyonlar, alkol içeriğinden dolayı dizel yakıtlara göre daha düşük ısıl değere sahiptirler. Fakat yüksek gizli buharlaşma ısısına sahip olan ve yanma odasının soğutulmasına katkıda bulunan alkoller meme koklaşmasını azaltır. Bitkisel yağlar ile metanolün mikroemülsiyonu, yaklaşık olarak dizel yakıtına yakın performansa sahiptir (Schwab ve ark. 1987, Srivastava ve Prasad 2000). Bu yöntemin olumsuz tarafı, alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle emülsiyonun setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda ayrışma eğilimi göstermesidir.

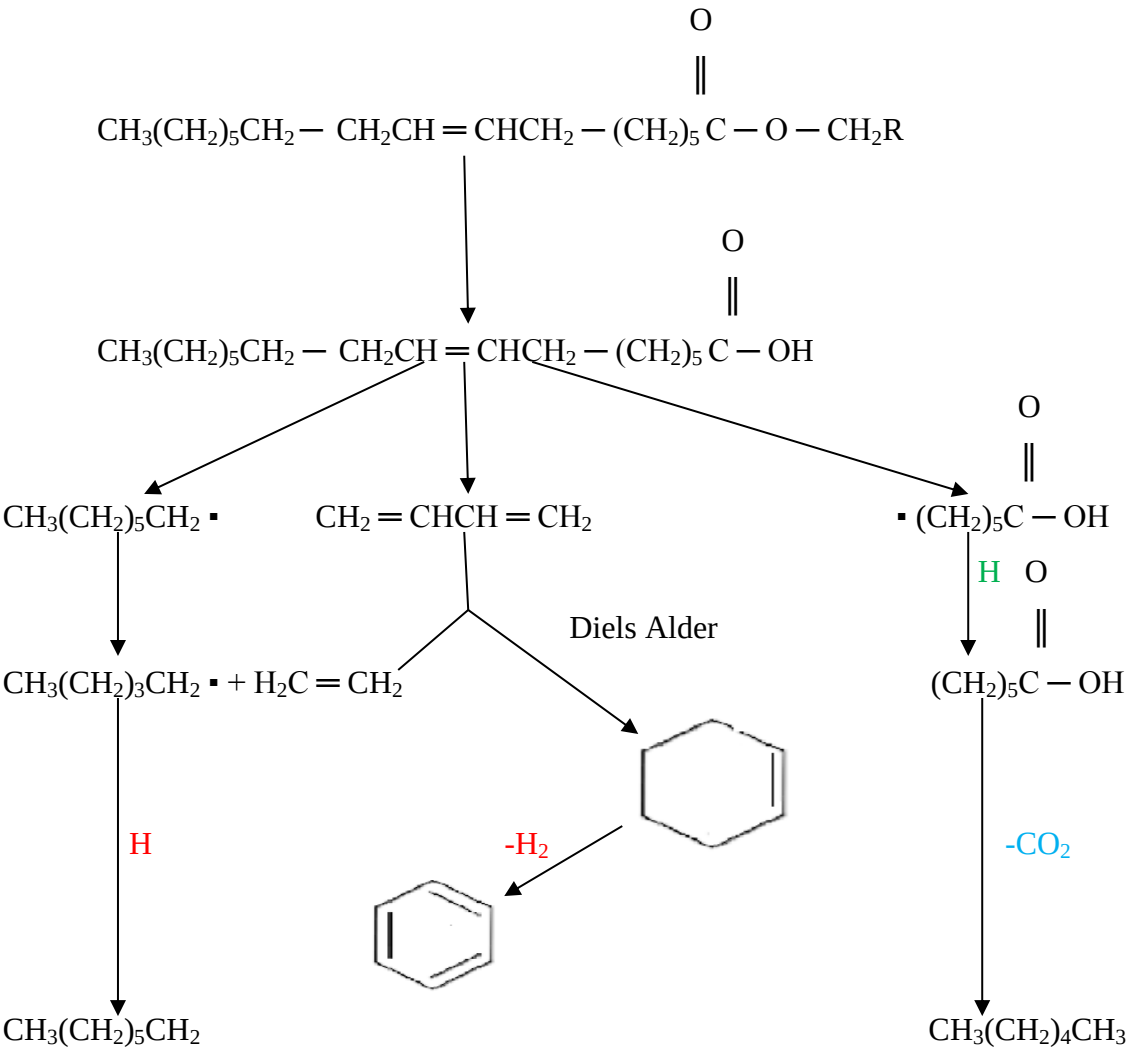
Piroliz yöntemi; bu yöntemle moleküller yüksek sıcaklıkta daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntem sayesinde viskozite oldukça düşürülmektedir. Örneğin, bitkisel yağın viskozitesi, mikroemilsiyon ile 11,2 cSt'a düşürülürken, piroliz yöntemiyle 10,2 cSt'a düşmektedir (Zhou 2000).

Birçok araştırmacı, dizel motorlara uygun ürünler elde etmek için trigliseritlerin pirolizini çalışmaktadır. Bu çalışmalar, hidrokarbon temelli dizel yakıtlarında mevcut olanlara benzer, olefinler ve parafinler elde etmek için, elde edilen ürünlerin tipi üzerine sıcaklığın ve katalizörün (çoğunlukla metalik tuzlar) etkisinin araştırıldığı ve ürünlerin termal bozulma karakterizasyonunun incelenmesini içeren çalışmaları kapsamaktadır.

Trigliseritlerin termal bozulması; alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatikler ve karboksilik asitler gibi bileşik sınıflarının oluşumuna neden olur. Farklı bitkisel yağların kullanılması durumunda, termal olarak bozunmuş yağın bileşiminde de büyük farklılıklar oluşur. Şekil 2.27'de trigliseritlerin pirolizi için Schwab ve ark. (1988) tarafından önerilen reaksiyon mekanizmasından da görüldüğü gibi, genel olarak bu yapıların termal bozunumu, ya serbest radikal ya da karbonyum iyon mekanizması eşliğinde ilerlemektedir. Alkanların ve alkenlerin homolog serilerinin oluşumu, trigliserit kırılmasından oluşan $RCOO^{\cdot}$ radikali ve bunu izleyen karbondioksit kaybına neden olmaktadır. R radikali ve etilen eliminasyonu tek numaralı karbon atomuna sahip alkanların ve alkenlerin oluşumuna neden olur. Doymamışlığın varlığı, doymamışlığa α, β pozisyununda olan karbon-karbon çift bağlarında kırılmayı artırır ve bu kırılma baskın

bir reaksiyondur. Aromatiklerin oluşumu, Piroliz reaksiyonunda oluşan konjuge bir diene, bir Diels-Alder etilen ilavesiyle desteklenir. Bitkisel yağların pirolizi sırasında karboksilik asitlerin oluşumu, büyük bir olasılıkla Nawar (1969) tarafından da önerildiği gibi gliserin kısmın (moiety) kırılması sonucunda gerçekleşmektedir (Maher ve Bressler 2007, Srivastava ve Prasad 2000).

Bitkisel yağların termal olarak bozulması sonucunda oluşan sıvı fraksiyonlar dizel yakıtlarına yapı bakımından uygunluk gösterirler. Örneğin, piroliz edilmiş soya yağı %79 karbon ve %11,88 hidrojen içerir (Schwab ve ark. 1988).



Şekil 2.27. Trigliseritlerin pirolizi için reaksiyon mekanizması

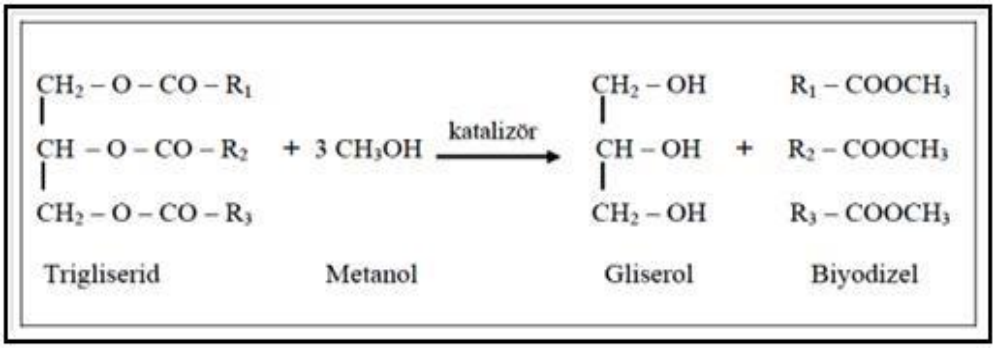
Piroliz edilmiş bitkisel yağlar, saf bitkisel yağlara göre daha düşük viskozite ve daha yüksek setan sayısına sahip olurlar. Örneğin, piroliz edilmiş soya yağının setan sayısı 37,9'dan 43'e yükselirken, viskozite değeri ise 38ºC'de 32,6'dan 10,2 değerine düşmüştür (Schwab ve ark. 1988, Bagby 1987). Piroliz edilmiş bitkisel yağlar, kabul edilir miktarlarda kükürt, su ve sediment değerlerine sahip ve kabul edilir bakır korozyon değerleri verir. Fakat kül ve karbon atığı miktarları ve akma noktası kabul edilir değerlerden yüksektir (Srivastava ve Prasad 2000).

Transesterifikasyon (ester değişimi); aynı zamanda alkoliz olarak da adlandırılan esterifikasyon, bitkisel ve hayvansal yağları oluşturan trigliseritlerdeki glioksi grubu ile monoalkoksi gruplarının yer değiştirmesi olan bir ester dönüşüm işlemi ya da kısacası gliserin esaslı triesterlerin alkil esaslı monoesterlere dönüştürülmesidir. Stokiyometrik (teorik) bir ester değişiminde bir mol yağ için üçn mol monoalkol kullanılır. Şekil 2.9'da verilen biyodizel üretim akış diyagramından da görüldüğü gibi ürünler, üç mol yağ asidi monoalkil esteri (biyodizel) ve yan ürün olan bir mol gliserindir (Çildir ve Çanakçı 2006).

Transesterifikasyon prosesi, trigliseritlerin viskozitesini azaltmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonu (1.2) numaralı denklemde görüldüğü gibi gerçekleşir.

$$RCOOR^{I} + R^{II}OH \leftrightarrow RCOOR^{II} + R^{I}OH \qquad (1.2.)$$

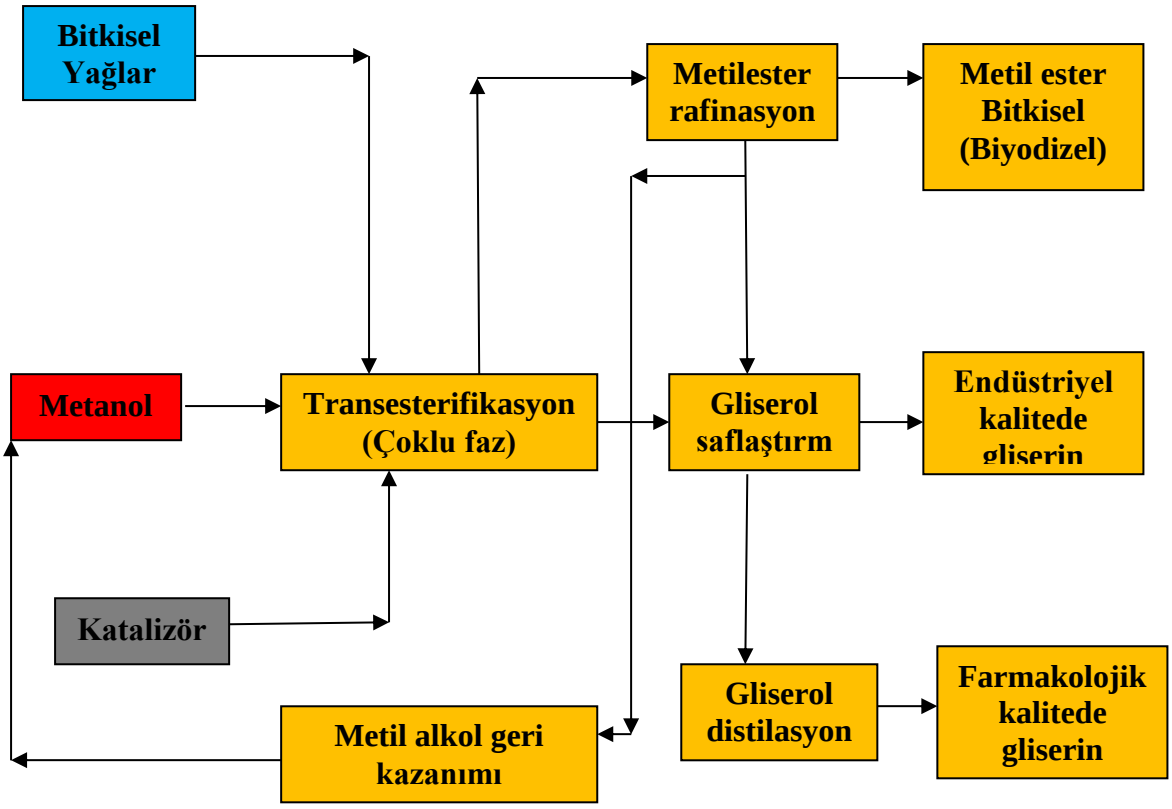
(1.2) numaralı denklemde şayet alkol olarak metanol kullanılırsa, bu proses metanoliz olarak isimlendirilir. Bu durumda, metanol ile trigliseritin genel reaksiyonu, denklem 2.2'de verildiği gibi gerçekleşir.



Çizelge 2.2. Trigliseritin genel reaksiyonu

Biyodizel, bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterleri olarak tanımlanmaktadır. Geleneksel dizel yakıtların kalitesinin artırıcısı ya da muhtemel alternatifi olarak düşünülen biyodizel, bitkisel yağlardaki trigliseritlerin metanol ile esterifikasyonundan elde edilen ve genellikle de yağ asitlerinin metil esterlerinden oluşur. Elde edilen biyodizel ana karakteristikleri ile geleneksel dizel yakıtlara oldukça benzerdir. Bugün bütün dünyada çok sayıda tesis biyodizel üretimi yapmaktadır. Bu tesisler trigliseritler kaynağı olarak, ayçiçeği yağı, kullanılmış kızartma yağı, jatropha, vb. gibi yağlar kullanılmaktadır (Krawczyk 1996).

Transesterifikasyon reaksiyon süresini ve dönüşümü etkileyen en önemli değişkenler olarak; reaksiyon sıcaklığı, alkol:yağ oranı, katalizör tipi ve konsantrasyonu, karıştırma şiddeti ve kullanılan reaktanların saflık derecesi olarak sıralayabiliriz (Freedman ve ark. 1984).



Şekil 2.28. Bitkisel yağlardan metil ester (biyodizel) üretimi akış diyagramı.

Biyodizel üretiminde genel olarak reaksiyon sıcaklığı olarak, atmosferik basınç altında metanolün kaynama noktasına yakın 60-70ºC sıcaklık aralığı uygulanır. Maksimum ester verimleri, 6:1(mol:mol) alkol:yağ oranında 60-80ºC sıcaklık aralığında oluşur (Feuge ve Gros 1949, Fillieres ve ark. 1995).

Kütlece % 98'den daha yüksek oranda metil ester verimleri elde etmek için endüstriyel proseslerde genel olarak, alkol:yağ oranı (molar olarak) 6:1 oranı kullanılmaktadır (Srivastava ve Prasad 2000). Reaksiyonlar da alkol olarak metanolün tercih edilmesinin sebebi, metanolün daha ucuz, fiziksel ve kimyasal açıdan daha avantajlı ve daha kolay reaksiyona girebilme kabiliyetine sahip olmasıdır (Çildir ve Çanakçı 2006, Gümüş ve Binark 2004).

Transesterifikasyon reaksiyonunu hızlandırmak için baz (NaOH, KOH), asit (H_2SO_4, HCI) veya enzim (biyolojik) katalizör kullanılabilir. Ancak asidik katalizöre kıyasla en etkili transesterifikasyon katalizörü alkali metal alkoksitlerdir. Bu amaç için NaOH ve KOH kullanılabilse de kullanılan en etkili katalizörler sodyum alkoksitlerdir. Transesterifikasyon reaksiyonu, aynı miktarda asit ve baz katalizörleri için, baz katalizör ortamında olan reaksiyon, asit ortamında olandan 4000 kat daha hızlı gerçekleşir (Formo 1954). Buna ilaveten, alkali katalizörler endüstriyel ekipmanlar da asit katalizörlere oranla daha az korozif etki yaparlar. Kullanılan alkali katalizör miktarı, %94-99 verimle esterlere dönüştürülen bitkisel yağın kütlece 0,5-1 arasındadır (Feuge ve Gros 1949, Krisnangkura ve Simamaharnnop 1992). Baz katalizör kullanıldığında oda sıcaklığı yeterli iken asit katalizör kullanıldığında reaksiyon sıcaklığını artırmak gerekir. Baz katalizör için kütlesel olarak reaksiyona sokulan yağın %0,1-1'i yeterli iken, bu oran asit katalizörler için %3-5'e çıkmaktadır (Ma ve Hanna 1999). Ayrıca baz katalizör kullanılması durumunda 6:1'lik alkol yağ oranı kullanılması durumunda elde edilen ester dönüşümü, aynı sürede ve asit katalizör kullanılması halinde 30:1'lik oranda başarılabilir (Freedman ve ark. 1984). Bu yöntemle bitkisel yağların viskoziteleri yaklaşık olarak 10 kat azalmaktadır (Demirbaş 2003).

Transesterifikasyon reaksiyonunda, reaktanlar başlangıçta iki fazlı bir sıvı sistemi oluşturur. Reaksiyon difüzyon kontrollü olup, fazlar arasındaki zayıf difüzyon yavaş hızla sonuçlanır. Metil esterler oluşmaya başladığında ikili faz, reaktantlar için ortak çözücü olarak hareket eder ve tek fazlı sistem meydana gelir. Tek faz belirdiğinde karıştırma önemsiz olmaya başlar.

Yağda mevcut olan safsızlıklar bile dönüşüm düzeyini etkiler. Aynı şartlar altında, ham bitkisel yağ kullanımıyla dönüşüm oranı %67-84 arasında gerçekleşirken, rafine yağ kullanılması durumunda dönüşüm oranı %94-97 arasında olmaktadır. Orijinal yağ numunesinde bulunan serbest yağ asitleri katalizörün iş görmesini engeller. Bu sorunun ancak yüksek basınç ve sıcaklık şartları altında üstesinden gelinir (Srivastava ve Prasad 2000).

Karaosmanoğlu ve ark. (1994) ham kolza yağından; alkol:yağ 6:1, %1,7 NaOH (w/w yağ), 65±1ºC sıcaklık ve 38 dk. reaksiyon süresi şartlarında yaptıkları transesterifikasyon deneyi sonucunda %96,26 verimle oluşan monoester ürününü, petrol eteri ve su karışımı ile yıkayarak %99,01 saflıkta metil ester karışımı olan biyodizel elde etmişlerdir.

Dünyada yaklaşık 85 adet biyodizel üretim tesisi vardır. Bu tesislerin toplam üretim kapasitesi 1,28 milyon tondur (Demirbaş 2001c, Karaosmanoğlu 2002). Örneğin, Amerika Bileşik Devletleri 2000 yılında 16 milyon litre biyodizel üretmiş olup, bu miktarı önümüzdeki yıllarda 150 milyon litreye çıkarmayı planlamıştır.

Biyodizelin çevre yönünden gelecekte petrol ürünlerinden elde edilen motorinin yerini alacağına kesin gözü ile bakılmaktadır (Türe 2001).

1.6.6. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri

Biyokimyasal prosesler; biyokütleden çeşitli biyolojik ve kimyasal işlemler sonucunda, ana ürün olarak sıvı (biyoetanol) ve gaz (biyogaz) üretimini kapsayan süreçlerdir. Biyolojik dönüşüm süreçleri, daha çok nem içeriği %50'den daha fazla olan biyokütle kaynaklarına ve elde edilecek ana ürünün özelliklerine bağlı olarak farklı üretim teknikleri kullanılarak uygulanır. Bu süreçlerinde; sıcaklık (35-55ºC), besi ortamı, inhibitörler, pH (6,8-7,2), reaktörde kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin özellikleri gibi şartlar önemli rol oynamaktadır (Dandik 1996).

Biyokimyasal dönüşüm süreçlerini fermantasyon (Alkolik fermantasyon) ve anaerobik sindirme (havasız çürütme) olmak üzere iki ana başlık altında inceleyebiliriz (Demirbaş 2001c). Bu süreçlerde, ıslak biyokütle materyali oksijensiz ortamda mikro-organizmalarla uzun bir süre muamele edilir ve ana ürün olarak, biyogaz ve biyoetanol elde edilir.

Alkolik fermantasyon; bu süreç şekerli (şeker kamışı, şeker pancarı) ve nişastalı (mısır, buğday) ürünlerden biyoethanol elde etmek için dünyanın bir çok ülkesinde geniş çapta ticari olarak uygulanmaktadır (McKendry 2002a).

Bioetanol, şeker kamışı, şeker pancarı ve nişastalı bitkiler ve selülozik biyokütle kaynaklarından elde edilir. Nişastalı ve selülozik materyaller de bulunan kompleks polisakkaritler, hidroliz yöntemiyle basit şekerlere dönüştürülürler. Hidroliz aşamasında reaksiyonu katalizlemek için asitler ve enzimler kullanılır. Daha sonra meydana gelen basit şekerler, katalizör olarak bakteri ya da mayanın kullanıldığı fermantasyon prosesi ile biyoetanol sıvı ürününe dönüştürülürler (Singh ve Misra 2005). Fermantasyon prosesinden geriye kalan katı atık ise hayvan besin maddesi olarak kullanılabilir. Biyokütle materyali olarak şeker kamışı kullanılması durumunda oluşan katı atık şeker kamışı posası ise kazanlar için ya da sonraki gazlaştırma prosesi için yakıt olarak kullanılabilir (Coombs 1996).

Glukozun fermantasyonu ile etanol, aseton, bütanol ve ham petrol ürünlerinden elde edilen ürünlere eşdeğer birçok kimyasal ürün elde edilebilir. Bu kimyasal ürünler petrolden çıkarılan kimyasal ürünler yerine kullanılabilir (Türe 2001).

Fermantasyonla biyoetanol üretiminde, genel olarak şeker, ezilmiş biyokütle materyalinden ekstrakte edildikten sonra su ve bira mayası ile karıştırılır. Elde edilen karışım fermenter olarak adlandırılan geniş tanklara alınır ve ortam ılık tutulur. Ortamda bulunan maya, şekeri parçalayarak onu biyoetanole dönüştürür. Daha sonra %10-15 oranında etanol içeren seyreltik alkol çözeltisindeki su ve safsızlıkları uzaklaştırmak için damıtma işlemine tabi tutulur ve %80-95 oranında derişiklendirilir (Demirbaş 2001c).

Etanol günümüzde en yaygın olarak kullanımı olan biyolojik kökenli sıvı yakıttır. Örneğin, Brezilya'da beş milyon civarında taşıt şeker kamışından elde edilen biyoetanol ile çalışmaktadır. Son verilere göre Amerika Bileşik Devletlerinde taşıtların performanslarını yükseltmek ve hava kirliliğini azaltmak için benzine her yıl 4,5 milyon litre etanol karıştırılmaktadır (Türe 2001).

Etanol, metil tersiyer bütil eter (MTBE) yerine kullanılabilir ve oktan oranlarını artırmak için kurşunsuz yakıta ilave edilebilir. Avrupa'da, Avrupa Otomobil Üreticileri Birliği (AEAM) tarafından tavsiye edildiği gibi tercih edilen yüzde, gazolinle %5 etanol veya %15 ETBE (etil tersiyer bütil eter) karışımıdır (Veringa 2005).

Etanol benzinin oktanını yükseltmenin yanı sıra araçların ekzozundan çıkan emisyonları da azaltarak taşıtların çevreye daha az zarar vermesini sağlamaktadır. Yapılan araştırmalara göre benzine %10 oranında etanol karıştırılması ile aracın motorunda hiçbir değişiklik yapılmadan performans artışı sağlanmaktadır (Türe 2001).

Anaerobik sindirme (havasız çürütme); organik materyalin havasız ortamda bir bakteri birliği (termofilik veya mezofilik) tarafından gerçekleştirilen bozulma sonucunda, biyogaz olarak adlandırılan gaz ürüne dönüştürüldüğü bir biyokimyasal süreçtir. Mezofilik bakteriler 30-40ºC ve termofilik bakteriler 50-55ºC dolayında üretim yaparlar. Havasız çürütme yönteminde çevrim işleminin verimi, kullanılan biyokütle kaynağına, sistem büyüklüğüne, pH değerine ve sıcaklığa bağlı olarak %60-70 arasındadır (Hagen ve ark. 2007, Türe 2001).

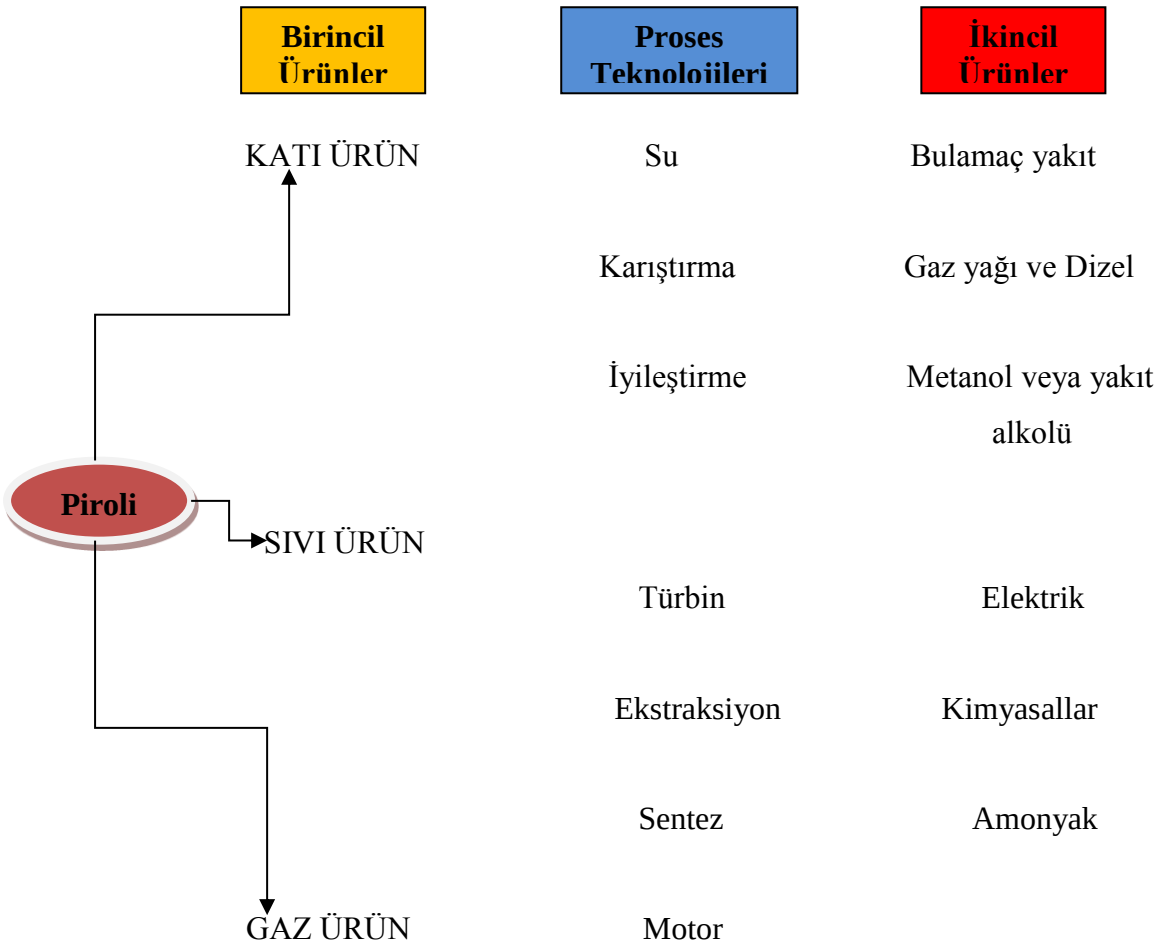
Biyokütle materyalinin katı içeriği, prosesin ekonomisi ve reaktör dizaynında önemli rol oynar. Havasız çürütme işlemi kullanılan biyokütle materyalinin katı içeriğine bağlı olarak ıslak ve kuru sindirme olarak ikiye ayrılır. Kuru sindirmede katı içeriği %25-30 arasında iken ıslak işlemde ise %15'den daha az olmalıdır (Singh ve Misra 2005). Oksijensiz sindirme prosesi çok yönlü proses olup kentsel katı atık, endüstriyel atık, çiftlik hayvanı ve gıda endüstrisi atıkları gibi çok çeşitli biyokütle materyaline uygulanabilir. Çiftlik ve gıda endüstrisi gibi birkaç biyokütle materyalinin sindirilmesinden sonra geriye kalan sıvı fraksiyon toprak için gübre olarak kullanılabilir. Katı lif ise toprak şartlandırıcısı (düzenleyicisi) olarak kullanılabilir (Schuck 2006). Her bir kg kuru katı biyokütle materyalinden ortalama biyogaz üretimi 0,2-0,3 m3'tür (Veringa 2005).

Bu süreç sonunda elde edilen biyogaz yaklaşık olarak %55-75 metan gazı, %25-45 karbondioksit ve eser miktarlarda diğer gazları (H_2S, H_2, NH_3, vb.) ihtiva eder (Schuck 2006, Türe 2001). Elde edilen bu gaz ürünün ısıl değeri, kullanılan biyokütle materyalinin alt ısıl değerinin %20-40'ı dolayındadır (McKendry 2002a). Biyogazın ısıl değeri yaklaşık olarak 5200 kcal/m3'tür (Türe 2001).

Üretilen biyogaz, yemek pişirmede, ısınmada ve içten yanmalı motorlarda elektrik üretmek için doğrudan yakılabilir (Demirbaş 2001c).

1.6.7. Biyokütle piroliz ürünleri ve uygulama alanları

Biyokütle pirolizinden elde edilen ürünler; birincil ürünler (tar ya da bio-oil, char (katı) ve gaz) ve bu birincil ürünlerin çeşitli kimyasal iyileştirme işlemlerine tabi tutulması sonucunda oluşan ikincil ürünler (çeşitli kimyasallar, gazolin, benzin, dizel, metanol, amonyak ve elektrik) iki grup altında toplanır (Demirbaş ve ark. 2006b). Elde edilen ikincil ürünler, hem yüksek kalitede çeşitli kimyasallar hem de yüksek ısıl değerli yakıt türlerini içerir. Biyokütle türlerinin termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden piroliz işlemine tabi tutulması sonucunda oluşan birincil ürünler ve bu ürünlerden çeşitli iyileştirme yöntemleriyle elde edilen ikincil ürünler Çizelge 2.3'de görülmektedir (Bridgwater ve Cottam 1992, Beenackers and Bridgwater 1989, Bridgwater ve Peacocke 2000).



Çizelge 2.3. Biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen birincil ve ikincil ürünler

1.6.7.1. Biyokütle piroliz birincil ürünler ve uygulama alanları

Biyokütle pirolizinden meydana gelen birincil ürünlerin bileşimi ve verimleri uygulanan piroliz türüne bağlı olarak değişmektedir.

Katı ürün; biyokütle pirolizinden elde edilen, char ya da odun kömürü olarak bilinen katı ürün gözenekli bir yapıya sahiptir. Hidrojenle birlikte elementel karbon ve çeşitli inorganik madde türlerini içerir. Katı ürünün ısıl değeri, linyit ve kokun ısıl değerine yakın olup, birçok endüstriyel alanda değişik amaçlar için kullanılmaktadır.

➡ Günümüzde küspe ve diğer biyokütle türlerinin yakıldığı kazanlarda katı yakıt olarak kullanılabilir. Aynı zamanda kazanlarda yüksek verimli yakıt olarak kullanılabilen biriketlere, biyokütle ile karışım halinde ya da yalnız olarak dönüştürülebilir.

➡ Bakır, pirinç, dökme demir, çelik, nikel, alüminyum, vb. gibi metalurjik alanda kullanılırlar.

➡ Aktif karbon, karbon siyahı, karbonmonoksit, ısıl işlem, gaz adsorbsiyonu ve su saflaştırma vb. kimya endüstrisi alanlarında kullanılmaktadır.

➡ Karbon nano tüplerin yapımında kullanılma durumu gerçekleştirilebilir.

➡ Isıl parçalanma yoluyla hidrojence zengin gaz karışımı elde etmek için daha ileri gazlaştırma işleminde kullanılabilir. Biyokütlenin fast pirolizi sonucunda üretilen char, yüksek oranda reaktif olup gaz yakıtlar elde etmek için buhar, karbondioksit, oksijen ve hidrojen gibi gazlaştırma vasıtalarıyla gazlaştırılabilir. Son zamanlarda gaz yakıt elde etmek için buhar gazifikasyonu için piroliz kökenli katı (char) ürünün kullanımına yoğun bir ilgi vardır. Katı ürünün buhar gazifikasyonu sırasında oluşan gazın bileşimi, katı ürünün doğal yapısına ve buhar gazifikasyonu esnasında uygulanan çalışma şartlarına bağlıdır (Saxena ve ark. 2007).

Gaz ürün; piroliz işlemine tabi tutulan beslemenin bileşimi, nem içeriği ve uygulanan proses şartlarına bağlı olarak oluşan gaz ürünün bileşimi de farklılık gösterir. Piroliz gaz ürünü; başlıca çok sayıda doymuş ve doymamış hidrokarbonlar (propan, propilen, bütan, bütenler, C_5, etan vb.) ile CO_2, CH_4, CO, H_2, NH_3 ve diğer gazlardan oluşmaktadır. Elde edilen gaz ürün; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında ve daha birçok endüstriyel yanma amaçlı yakıt olarak kullanılabilir (Goyal ve ark. 2006, Şimsek 2006, Misra ve Sing 2005).

Sıvı (tars, bio-oil, bio-crude veya pirolitik yağ) ürün; biyokütlenin hızlı (fast) pirolizinden elde edilen pirolitik sıvı ürün (bio-oil); genellikle biyokütle atıklarının oksijensiz ortamda, atmosferik basınç altında düşük sıcaklık (450-550ºC), yüksek ısıtma hızı (1000-10000 K/s) ve kısa gaz alıkonma zamanlarında gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilir. Yaklaşık 20 MJ/kg ısıl değerli olan sıvı ürün %70-80 arasında verimle oluşur (Zhang ve ark. 2007).

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün; koyu kahve renkli, yaklaşık olarak biyokütle ile benzer elementel bileşimli, hem biyokütleden hem de meydana gelen reaksiyonlar sonucunda oluşan sudan kaynaklanan (%15-30) su, oksijen (%35-45) içerikli olan ve biyokütle kaynağına ve uygulanan süreç şartlarına (sıcaklık, alıkonma zamanı ve ısıtma hızı) bağlı olarak meydana gelen 300'den fazla sayıda bileşiğin kompleks karışımıdır (Bridgwater 2006, Czernik ve Bridgwater 2004, Zhang ve ark. 2007).

Su ve organik bileşiklerin tek fazlı homojen karışını olan sıvı ürünün yakıtsal özellikleri geleneksel yakıtlarla karşılaştırmalı olarak Çizelge 2.4'de verilmiştir (Bridgwater ve ark. 2002).

Çizelge 2.4'e baktığımızda %42,5 olan oksijen içeriği, biyo-yakıtlar ile hidrokarbon yakıtlar arasındaki farklılıklar en önemli nedenlerinden biridir. Yüksek oksijen içeriği sebebiyle pirolitik sıvılar, diğer geleneksel yakıtlardan yaklaşık %50 daha düşük enerji yoğunluğuna sebep olurlar ve aynı zamanda diğer hidrokarbon yakıtlarla da karışmazlar. Diğer bir olumsuzluk ise yüksek oranda su içeriği (%20,5) dir. Su ısıl değeri ve alev sıcaklığını düşürür fakat diğer taraftan da viskozitenin düşmesine ve motorlarda biyo-yakıtın yanması ve atomizasyonu kolaylaştıran akışkanlığın artmasına neden olur. Yine asitlik oranının yüksek olması da yine diğer önemli bir sorundur. Biyo-yakıtlar, asetik asit ve formik asit gibi önemli miktarlarda karboksilik

asitler içermesi nedeniyle düşük pH (2-3) değerine sahip olurlar. Bu güçlü asitlik özelliği, biyo-yakıtların son derece karasız ve korozif bir yapıya bürünmesine ve önemli derecede sıcaklık artışına neden olur ki bu da biyo-yakıtların taşıma yakıtı olarak kullanımından önce daha fazla iyileştirme süreci ve daha dayanıklı malzemelerden yapılı taşıma depoları gerektirir (Zhang ve ark. 2007).

Yakıt özellikleri	**Pirolitik sıvı**	**Dizel**	**Ağır Fuel-oil**
Yoğunluk (kg/m^3; 15ºC)	1220	854	963
Elementel bileşim (%)			
C	48,5	86,3	86,1
H	6,4	12,8	11,8
O	42,5	─	─
S	─	0,9	2,1
Viskozite (cSt; 50ºC)	13	2,5	351
Parlama noktası (ºC)	66	70	100
Akma noktası (ºC)	-27	-20	21
Kül (% kütlece)	0,13	<0,01	0,03
Kükürt (% kütlece)	0	0,15	2,5
Su (% kütlece)	20,5	0,1	0,1
Alt ısıl değer (MJ/kg)	17,5	42,9	40,7
Asitlik (pH)	3	─	─

Çizelge 2.4. Pirolitik sıvı ürünlerle bazı geleneksel yakıtların (dizel ve ağır fuel-oil) yakıt özellikleri bakımından kıyaslanması.

Sıvı ürünün %99,7'si karbon, hidrojen ve oksijen içeren *asitler* (formik asit, asetik asit, propanoik asit, hekzanoik asit, benzoik asit, vb.), *alkoller* (metanol, etanol, 2-propen-1-ol, izobütanol, vb.), *esterler* (metil format, metil propiyonat, butirolakton, metil *n*-butirat, velerolakton, vb.), *aldehitler* (formaldehit, asetaldehit, 2-butenal, pentanal, etandial, vb.), *ketonlar* (aseton, 2-butanon, 2-pentanon, 2- siklopentanon, 2,3-pentendion, 2-hekzanon, siklohekzanon, vb.), *fenoller* (fenol, metil substitue fenol, vb.),

şekerler (levoglukozan, D-ksiloz, glukoz, fruktoz, Darabinoz, vb.), *guayakoller* (2-metoksi fenol, 4-metil guayakol, etil guayakol, öjenol, vb.), *siringoller* (metil siringol, 4-etil siringol, propil siringol, vb.), *furanlar* (furan, 2-metil furan, 2-furanon, furfural, furfural alkol, vb.), lignin türevli fenoller ve ekstarkte edilebilir ve multi fonksiyonel gruplu terpenler, *aklenler* (2-metil propen, dimetil siklopenten, α-pinen, vb.), *aromatikler* (benzen, toluen, ksilenler, naftalinler, fenantren, fluorantren, krizen, vb.), *azotlu bileşikler* (amonyak, metil amin, piridin, metil piridin, vb.), çeşitli oksijenli bileşikler (hidroksiasetaldehit, hidroksiaseton, dimetil asetal, asetal, metil siklopentenolon, vb.) ve *inorganik* (Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, V, CI, vb.) maddelerden oluşan kompleks bir karışımdır (Goyal ve ark. 2006, Zhang ve ark. 2007).

Pirolitik sıvı, kazanlar, fırınlar, motorlar ve türbinleri (elektik üretimi için) içeren bir çok statik uygulamalarda dizel ya da fuel-oil yerine kullanılabilir. Biyokütle pirolizinden elde edilen bu sıvı ürünün endüstriyel kullanım alanlarından bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz (Goyal ve ark. 2006, Bridgwater 2006).

- Yanma yakıtı
- Güç üretiminde
- Çeşitli kimyasalların ve reçinelerin üretiminde
- Sıvı smoke olarak kullanılabilir
- Levoglukozan gibi susuz şekerlerin üretiminde
- Yanabilir organik atık materyallerin briketlenmesinde ve pelletlenmesinde bağlayıcı olarak kullanılabilir
- Mevcut fosil yakıtlar için iyi bir alternatif olabilmesinin yanında taşıma yakıtı olarak da kullanılabilir
- Koruyucu materyal olarak kullanılabilme (odun kütüklerinin korunması)
- Pirolitik sıvı ürünün dizel ile uygun orandaki karışımı, dizel motor yakıtı olarak kullanılabilir
- Yapıştırıcı yapımında kullanılabilir
- Kanalizasyon çamurunun pirolizinde elde edilen yağ dizel yakıtlı motorlarda direkt olarak kullanılabilir

✦ Sıvı ürün taşınabilir ve depolanabilir bu yüzden de üretim için alana ihtiyaç yoktur.

1.6.7.2. Biyokütle piroliz ikincil ürünler ve uygulama alanları

Birincil ürünlerden çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçler sonucunda; hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar ve çok çeşitli kimyasallar (Amonyak, hidrojen, vb.)'dan oluşan ve bir çok endüstriyel kullanım alanına sahip ikincil ürünler elde edilebilir.

Biyokütle pirolizinden elde edilen pirolitik sıvının; yakıt uygulamalarında, petrol yakıtı kalitesine benzer yakıt haline dönüştürülmesi için çeşitli katalitik yöntemlere tabi tutularak çeşitli yakıtsal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir.

İyileştirme teknolojileri, daha düşük oksijen içerikli hidrokarbonlar üretmek için hidrojenle arıtma teknolojisi ve daha yüksek kalitede hidrokarbon yakıtlar üretmek için zeolit teknolojisinden meydana gelmektedir.

Hidrojenleme ile sıvı ürün içerisindeki oksijen ortamdan su olarak ayrılmakta ve nafta benzeri hidrokarbonlar üretilmektedir. Katalitik bozundurma da ise katalizör olarak genellikle zeolit kullanılmaktadır. Zeolitler ile ise yüksek aromatik bileşikler elde edilir. Zeolit teknolojisi, hidrojen teknolojisinden daha az gelişmiş görünmesine rağmen, pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygundur. ZSM-5 katalizörü kullanılarak çok büyük miktarlarda oksijen içeren ürünler sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilir (Şimşek 2006).

1.6.8. Biyokütle hammaddesine uygulanabilir analizler

1.6.8.1. Nem tayini

Analizde kullanılacak cam malzemeyi önce temizleyip daha sonra 105 ± 5°C' de etüve koyarak 2 saat boyunca etüvde sabit tartıma getirilir. Daha sonra cam malzeme etüvden çıkartılıp desikatör içinde soğutulması sağlanır. Analiz için kullanılmadan önce saat camın tartımı alınarak (dara) kaydedilir. Aşağıda ki formül kullanılarak hesaplaması yapıldı.

% NEM = [($M_1 - M_2$) / M_3] * 100

M_1: Saat camın dara ile numune ağırlının toplam miktarı (gr)

M_2: Son tartım miktarı (gr)

M_3: Numune miktarı (gr)

1.6.8.2. Kül tayini

Kül tayini için kullanılan (platin, porselen gibi) kroze ve kroze kapağı önce 600°C ye getirilmiş kül fırınında 2 saat yakılarak sabit tartıma getirilir. Çıkartılıp silika jel bulunan desikatöre koyup soğumaya bırakılır. Sabit tartıma geldiğine emin olduğumuz krozenin boş ağırlığı (dara) tartılıp kaydedilir. İçerisine 1 gram numune tartılıp 2 saat boyunca kül fırınında yakma işlemine tabi tutulur. Yakma işlemi bittiği zaman desikatöre alınır ve soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra tartılır ve kaydedilir. % kül hesaplanması aşağıdaki gibi yapılır.

% KÜL = [($M_1 - M_2$) / M_3] * 100

M_1: Son tartım (gr)

M_2: Dara (gr)

M_3: Numune tartımı (gr)

1.6.8.3. Uçucu madde tayini

Uçucu madde miktarı tayini; Bunun için sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 gram tartılır ve kroze kapağı ile örtülerek 950±50^{0}C'deki fırına konulur. Burada örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 30 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde sabit tartım için soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

Uçucu madde miktarı(%) = $[(G_1 - G_2)/ G_1]\times 100 - M$

Bu eşitlikte;

G_1: kullanılan örneğin ağırlığı (g)

G_2: örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: kullanılan örneğin nem miktarı (g)

1.6.8.4 Sabit karbon tayini

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

% Sabit karbon = 100 – (nem + kül + uçucu madde)

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

★ Elizabeth ve ark. (1997); Buidised yataklı reaktör de sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılarak piroliz işlemini gerçekleştirmişlerdir.

★ Filipe ve ark. (2008); 0,41 mPa azot basınaltında, 350-450^{o}C sıcaklıkta piroliz işlemi gerçekleştirilmiş olup yaklaşık 5 saat 30 dakika boyunca piroliz işlemine devam etmişlerdir. Isınma oranları ise 5,5^{o}C olarak belirlenmiş olup üç farklı sıcaklıkta; 150^{o}C'nin altında damıtılan ürün, 150-270^{o}C'nin arasında damıtılan ürün ve 270^{o}C'nin üzerinde damıtılan ürün olarak üç franksiyonla çalışmışlardır.

★ Kyong-Hwan Lee (2006); Atmosferik basın altında, sabit bir sıcaklıkda yarı kesikli reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirmiştir. Bir reaktana 50-100 gr ve 200 gr numune kullanılarak, 20 cm^3/dk da azot akışı, 200 rpm ve yaklaşık 9^{o}C ısıtma hızı ile piroliz işlemini gerçekleştirmiştir.

★ A.Adrados ve ark. (2011); 68 mm'lik bir partikül boyutuna sahip, 100 gramlık bir numune, paslanmaz bir çelik reaktöründe karıştırılmadan 3.5 dm^3 reaktöre konululmuştur. Daha sonra sistem 20 dakika LC 1/500 LC bir oranda ısıtılmış olup 1

dakika 1 dm^3 bir oranda reaktör alanı üzerinden azot gazı geçirilerek oluşturulmuş bir azot atm alanda gerçekleştirilerek elde etmişlerdir. Bu ısı 30 dakika boyunca muhafaza edilmiştir. Bu deneyde 500^oC'nin altında organik yapıda bir parçalanma görülmediğini gözlemlemişlerdir.

★ A. López ve ark. (2011); Analizlerini min. 20^oC' lik bir oranda 600^oC' ye kadar, azot akışı (50 mL / dakika) ısıtmışlardır. 7.5 mg numunne kullanıp 100 gr numune reaktör içine yerleştirilmiş ve azot gazı min. 1/1 dm^3 bir oranda geçirilmiştir. Sıcaklık deneylerde, örnek 460, 500 ya da 600^oC' ye kadar ısıtılmış ve 30 dakika boyunca bu sıcaklıkta her bir durumda muhafaza edilmiştir.

★ A.López ve ark. (2011); Piroliz deneyleri, karıştırılmadan 3.5 dm^3 bir reaktör ve bir kondansasyon-ayırma sistemi ile teçhiz edilmiş bir laboratuvarda, ölçekli bir kurulumda yarı-kesikli şartlarında gerçekleştirilmiş. Numunenin 100 gramı reaktöre yerleştirilmiş ve sistemin 20^oC' lik bir oranda ısıtılmış ve min. 1, 30 dakika içinde, bir izotermal aşama izlenip istenen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Reaktörü terk eden buhar, akan su ile soğutulan gaz-sıvı ayırıcı içinde bir dizi için bir 1 dm^3 min. 1 azot akımı ile sürüklenip elde edilmiştir.

★ O. Ioannidou ve ark. (2010); Başlanğıçta 10^oC' lik yavaş bir oran ile 30^oC' de başlayan min. 20 dakika boyunca 100^oC' ye ısıtılmıştır. Daha sonra, 20^oC' lik bir oranda dakikada 1^oC sıcaklık artışı ile 600^oC' ye kadar yükselmiştir. Numune ~ 0.3 gr ağırlıkta olup numunelerin parçacık boyutu 1 mm ye öğütülüp kullanılmıştır.

★ Kiran N. ve ark. (2000); Numuneler 5 mm boyutunda öğütülmüştür. Min. 5 g numuneyi, 5°C' lik bir ısıtma hızında, 600°C' ye kadar ısıtılıp, 15 dakika boyunca tutulmuş ve 2 saat boyunca soğumaya bırakılmıştır.

★ Qingjie Guo ve ark. (2009); 400 ile 600°C arasında, bir dizi test için önerilen bir zamana kadar, akışkan yataklı bir reaktör içinde pirolize edilmiştir. 314 gr besleyici kullanılarak, belirli bir kütle oranında reaktöre beslenmiştir.

★ Adrian M. ve ark. (1997); 3 kg' lık numune kullanılarak, iç çapı 24 cm ve derinliği 36 cm statik bir yatak reaktöründe piroliz edilmiştir. Piroliz birimine yüklenmiş ve reaktör, sıcak bölge ikincil reaksiyonları en aza indirmek için azot ile temizlenmiştir. Reaktördeki bekleme süresi yaklaşık olarak 120 saniye hesaplanmış olup 150°C' lik bir ısıtıcı ile sıcaklığı yükselişi 450, 475, 500, 525, 560 ve 600°C arasında ki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

★ Boxiong Shen ve ark. (2006); Numune piroliz reaktörüne konulup ve kapak kapatılmıştır. Daha sonra reaktör, piroliz için belirli bir ısıtma hızında nihai sıcaklığa kadar ısıtılıp ve 30 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Piroliz sıcaklığı, sıcaklıklar ve katalitik katalizör / lastik oranlarının parametrelerinin etkileri göz önüne alınmış, piroliz reaktörü için önceden ısıtılmış olup sıcaklık 400°C'y ulaşılıp, ısıtma hızı 200-250°C/min. olan piroliz reaktörü için, ısıtma hızı 40°C/dk ile, 5°C artırılarak, piroliz reaktörü nihai sıcaklık 550°C ye çıkarılıştır.

★ Isabel ve ark. (2001); Piroliz deneyleri paslanmaz bir çelik olan, 3.5 dm^3 otoklav kullanarak, 300°C, 400°C, 500°C, 600°C ve azot atmosferik basınç altında 700°C'de gerçekleştirilmiştir. 175 gr numune kullanılarak nitrojen gazı 1 dm^3 min. de 1/1 oranında geçirilip ve sistemde arzu edilen sıcaklıkda 1/1 oranında ısıtılıp ve 30 dakika boyunca burada korunmuştur.

★ F. Murena ve ark. (1995); Numuneler öğütülüp, daha sonra azot varlığında deney gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, bir sıcaklık kontrol cihazı ile kontrol edilmiştir. Sıvı örneklemeyi çalıştırmak ve dış basınç ile reaktörün iç basıncı arasındaki farkdan dolayı elde edilmiştir. Otoklavın içindeki sıvı numune hattının açılması yerleştirilmiş paslanmaz çelik ile sinterlenmiş filtre yardımıyla katı madde kaybını önlemiştir.

★ Yu-Min Chang (1995); Sıkıştırılmış azot piroliz işlemi sırasında temizlemek için taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Numune 2 mm boyutlarına kadar öğütülüp piroliz gerçekleştirilmiştir.

★ Walter Kaminsky ve ark. (2000); 0,7-1,3 kg arasında numune kullanılmıştır. 0,25-0,35 mm boyutlarına kadar öğütülüp, daha önceden ısıtılmış ve akışkanlığı sağlamak amacıyla nitrojen gazı kullanılmıştır. 2-4 saat aralığında besleme yapılmıştır. Piroliz gaz numuneleri her 30 dakikada bir alınarak piroliz işlemi yapılmıştır.

★ A.López ve ark. (2011); 0.5 g numune, istenilen sıcaklığa kadar min.1 20°C' lik bir oranda ısıtılmış ve 30 dakika boyunca orada tutulup; azot gazı analiz sırasında min. 14.5 dm^3 bir oranda geçirilmiştir. Analizler, min. 1 20°C' lik bir oranda 600°C' ye kadar azot akışı (50 mL / dakika) ile ısıtıldı ve 7.5 mg numune ile yapılmıştır. 100 g reaktör içine yerleştirilmiş ve azot min. 1 1 dm^3 bir oranda geçirilip; Sistem min. 20°C' lik bir oranda ısıtılmıştır. Sıcaklık çalışmaya önem verilmiş deneylerde, örnek 460, 500 ya da 600°C' ye kadar ısıtılıp ve 30 dakika boyunca bu sıcaklıkta her bir durumda muhafaza edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel çalışmada kullanılan reaktör aşağıdaki gibidir (Kar Y., Şen N., Deveci H., 2012).

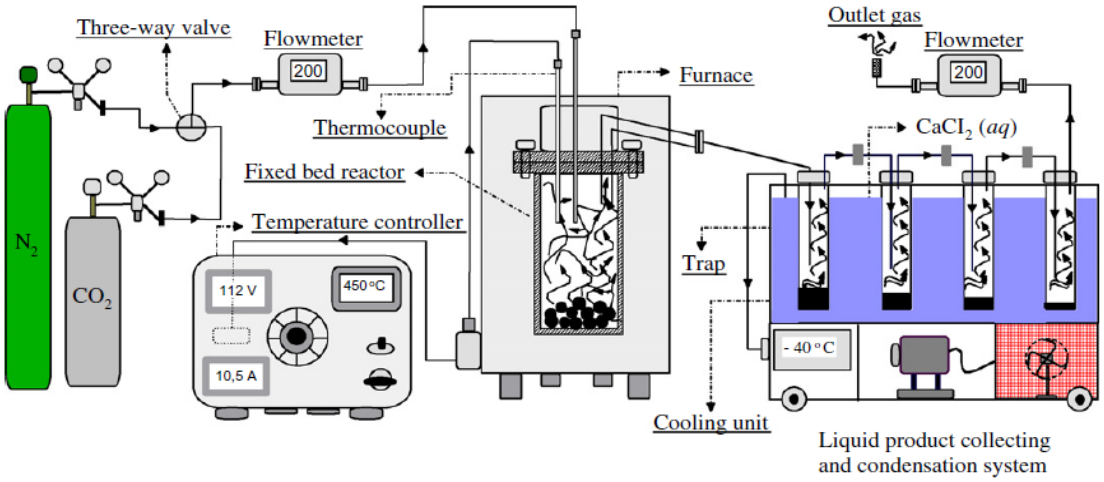


Fig. 1. Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolysis system.

Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli piroliz düzeneği

3.1. Deneyde kullanılan hammadde seçimi

Deney için kullanılacak hammadde seçimi; herhangi bir üretime (yetiştirme vb.) ihtiyaç duyulmayan, maliyeti bulunmayan, genellikle ilkbahar mevsiminde tarlada yabani ot olarak tanımlanan 'PELEMİR' bitkisi tercih edilmiştir. Anadolu' da bu bitki Acımık otu olarak da bilinmektedir.

100 cm kadar boyda, bir senelik otsu bir bitkidir. Gövde ve dallar tüylü olup, üstte dallanmıştır. Yapraklar karşılıklı, kısa saplı, oval şekilli, kenarları dişli ve üzeri tüylüdür. Çiçekler tüp şeklinde, morumsu kırmızı renktedir. 12-20 çiçek bir araya gelerek bir küme meydana getirirler. Meyve önceleri yeşil, olgunlaşınca açık veya koyu kahverengi rengi almaktadır.

Ülkemizde 12 kadar acımık türü bulunmaktadır. Bunlardan yalnız bir tanesi "Cephalaria syriaca" hemen hemen bütün Anadolu'ya yayılmıştır. Orta ve Güney Anadolu'da yetiştirilmektedir.

Acımık meyveleri, memleketimizin bazı bölgelerinde (Kayseri, Erzincan) buğdaya karıştırılır. Acımık ihtiva eden buğday ile hazırlanan unlar acımsı bir tattadır.

Acımık yağı zor kuruyan bir yağdır. Bu yağ dericilikte ve hayvanları yağlamakta kullanılır.



Resim 3.1. Pelemir bitkisi görünümü



Resim 3.2. Pelemir bitkisi görünümü

3.2. Kurutulması ve depolanması

Yaş iken toplanan hammaddenin 15 gün boyunca güneş ışığı altında önce kurutulması sağlandı. Kurutulan hammadde laboratuar ortamında 15 gün boyunca kuru zemin yüzeyine serilerek bekletildi. Daha sonra kapalı plastik kaplarda nem kapması önlenerek laboratuvar ortamında saklandı.

3.3. Öğütme işlemi

Hammaddenin daha küçük partikül boyutlarına parçalamak için paslanmaz çelikten yapılmış, küçük ev tipi değirmen cihazı kullanılmıştır.

Analiz için önemli parametrelerden olan parçacık boyutu, öğütme cihazı sayesinde istenilen seviyede elde edildi.



Resim 3.3. Öğütme makinesi

3.4. Ekstrakte edilen miktar tayini

Kurutulmuş olan numuneden bir miktar tartılır (N_1) ve hacimce 2:1 oranında benzen/etanol karışımı hazırlanır ve 2:1 oranında sabit sıcaklıkta, 4 saat süreyle ekstrakte edildi. Ekstrakte sonunda elde edilen numune kuruluğa kadar bekletilir ve daha sonra 105 °C' de etüve bırakılır. Sabit tartıma geldikten sonra çıkartılıp desikatörde soğutuldu. Son tartım (N_2) kaydedilir. Aşağıdaki formül ile hesaplandı;

% Ekstrakte edilen madde = $(N_1 - N_2) / N_1 * 100$

3.5. Biyokütlenin pirolizi

Bu çalışmada Pelemir bitkisinin piroliz sonucunda ki verimini ve alternatif bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Piroliz işlemleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm^3 hacminde ki numune kabı ve bu kap etrafını çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistantlı, izole edilmiş sabit yataklı reaktör kullanılmıştır. Piroliz öncesi reaktöre bağlı ekipmanlar; bunlar ısı göstergesi ve sıcaklık skalası ile sürükleyici gaz tüpünün kontrolleri yapılarak analiz için hazır hale getirilmiştir. Sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Sıvı numune toplama kapları ise paslanmaz çelikten yapılmış olup ve 3 sıvı toplama bölümü ayrılmıştır.

Pirolizde kullanılacak numune öncelikle istenilen $0,4 < Dp < 0,75$ mm parçacık boyutlarına, küçük ev tipi değirmen makinesi ile öğütülerek ortalama parçacık boyutuna getirilmiştir.

Daha önce istenilen parçacık boyutunda ki numunelerden 250 gr (±0,1 gr hassasiyetinde) tartılarak numune kabına koyularak reaktör içine koyuldu. Deneye başlamadan önce tüm bağlantı ekipmanları özenle kontrol edildi. Sürükleyici gazın akış hızı ayarlandı. Kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır.

Piroliz deneyleri; yaklaşık 3 saat süresince reaktör sıcaklığı deney sıcaklığında tutularak, gaz çıkışı gözlenmeyene kadar sürdürüldü. Deney sırasında çıkan buharlar reaktörden sıvı toplama ünitesine gönderildi ve sıvılaştırıldı. Sıvılaşmayan kısım ise bir tahliye hortumu yardımıyla atmosfere gönderildi. Sıvı toplama kabında birikmiş olan

piroliz sıvısı uygun oda koşullarında sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelmiş olan piroliz sıvısı % 99'lık diklorometanla yıkanarak 250 mL'lik bir ayırma hunisine alındı. Burada bir saat kadar bekletildikten sonra sulu faz ve organik faz ayrıldı. Daha yoğun olan organik faz ayırma hunisinin altından alınarak 100 mL'lik bir balona aktarıldı ve döner buharlaştırıcıda içerisindeki diklorometan uçurulduktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Miktarı belirlenmiş olan piroliz sıvısı 50 mL destile pentanda bir gece bekletildi ve pentanda çözünen kısım 100 mL'lik başka bir balona alınarak döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldıktan sonra tartılarak miktarı belirlendi. Katı ürün miktarı reaktör içerisinde kalan katı ürün alınarak tartıldı ve miktarı belirlendi. Gaz ürün miktarı ise farktan belirlendi.

Piroliz işlemi; 0,4 ile 0,75 mm parçacık boyutundaki numune yüksek ısıtma hızında, 100 cm^3/dk azot akış hızında ve 550ºC sıcaklıkta piroliz gerçekleştirilmiştir. Yüksek ısıtma hızında, azot akış hızı ve piroliz sıcaklığının sıvı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar kuru külsüz temelde, en az iki deneyin ortalaması olarak verilmiştir.

3.6. Piroliz sıvı ürünlerin analizi

Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu amacıyla elementel analizleri alınmış, değişik kromotografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmıştır.

Piroliz; sıvı ve katı ürünlerin GC-MS analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi laboratuvarında yapılmıştır.

4.4. DENEYSEL BULGULAR

Bu bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Öncelikle, deneylerde kullanılan biyokütle numunesinin (pelemir otu) nem içeriğini belirlemek için kısa analiz yapılmıştır. Daha sonra organik ekstraktlarını belirlemek için bileşen analizleri yapılarak biyokütle hakkında temel bilgiler elde edildi. Pelemir bitkisinin bileşen özellikleri belirlendikten sonra piroliz işlemleri yapıldı. Piroliz

işlemlerinde, piroliz ürün verimini sabit sıcaklıkta, sürükleyici gaz olarak N_2 kullanılarak ve belli parçacık boyutunda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen analiz sonuçları piroliz işlemi baz alınarak karşılaştırılmalı olarak aşağıda ki tabloda yer verilmiştir.

	Pelemir bitkisinin pirolizi	**Siyah kimyon tohumunun pirolizi (Kar ve ark. 2012)**	**Terbinth meyvesinin pirolizi (Şen ve ark. 2011)**
C	% 50,24	% 64,81	% 51,17
H	% 1,93	% 9,55	% 7,95
N	% 5,92	% 0,96	% 5,32
S	% 0,74	%0,05	% 0,45
O	% 41,17	% 24,63	% 35,1
H/C	3,84	1,86	1,77

Tablo 4.1. Sonuçların karşılaştırılması

4.1. Kısa analiz sonuçları

Pelemir otunun ham numunesinde yapılan kısa analiz, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analiz sonuçları aşağıda ki Tablo 4.2’ de verilmiştir.

Kısa Analiz	**Hammadde %(Ağırlıkça)**
Nem	% 29,49

Tablo 4.2. Kısa analiz sonuçların % ağırlık değerleri

4.2. Ekstrakte analiz sonuçu

Analiz sonucu aşağıda belirtilen formüle göre hesaplanmıştır.

N_1: Kurutulmuş numune miktarı (gr)

N_2: Analiz sonundaki (son tartım) miktarı (gr)

% Ekstrakte edilen madde = $(N_1 - N_2) / N_1 * 100$

Kısa Analiz	Hammadde %(Ağırlıkça)
Ekstrakte	% 23,8

Tablo 4.3. Ekstrakte analiz sonuçların % ağırlık değerleri

4.3. Piroliz sonuçları

Piroliz sıcaklığı: 550^{o}C Parçacık boyutu: 0,4 ─ 0,75 mm

Azot Akış Hızı	Piroliz dönüşümü(%)	Sıvı ürün(%)	Katı ürün(%)	Gaz ürün(%)
100	29,5 %	23,8 %	70,5 %	5,7 %

Tablo 4.4. 550oC' deki analiz sonuçları.

4.4. Sıcaklığın etkisi

Yapılan piroliz işleminde; 550^{o}C'de sıcaklıkta, uygun parçacık boyutunda istenilen sıvı ürün verimi elde edilmiştir.

Piroliz dönüşümleri incelendiğinde; beklenildiği gibi artan sıcaklık ile katı ürünün sürekli bozunması sonucu dönüşüm de artış olduğu gözlenmiştir. Gaz ürün verimi orta sıcaklıklarda azalış göstererek artan sıcaklıkla tekrar yükselmiş, çünkü artan sıcaklıkla sıvı ürünün bir kısmı parçalanarak, hammaddenin geri kalan kısmı da artan sıcaklık ile daha fazla bozunarak gaz ürünü maksimize etmiştir.

Piroliz reaksiyonlarına etki eden parametreler içerisinde etki düzeyi fazla olan parametre piroliz sıcaklığıdır. Parçalanma, izomerizasyon, dehidrojenasyon,

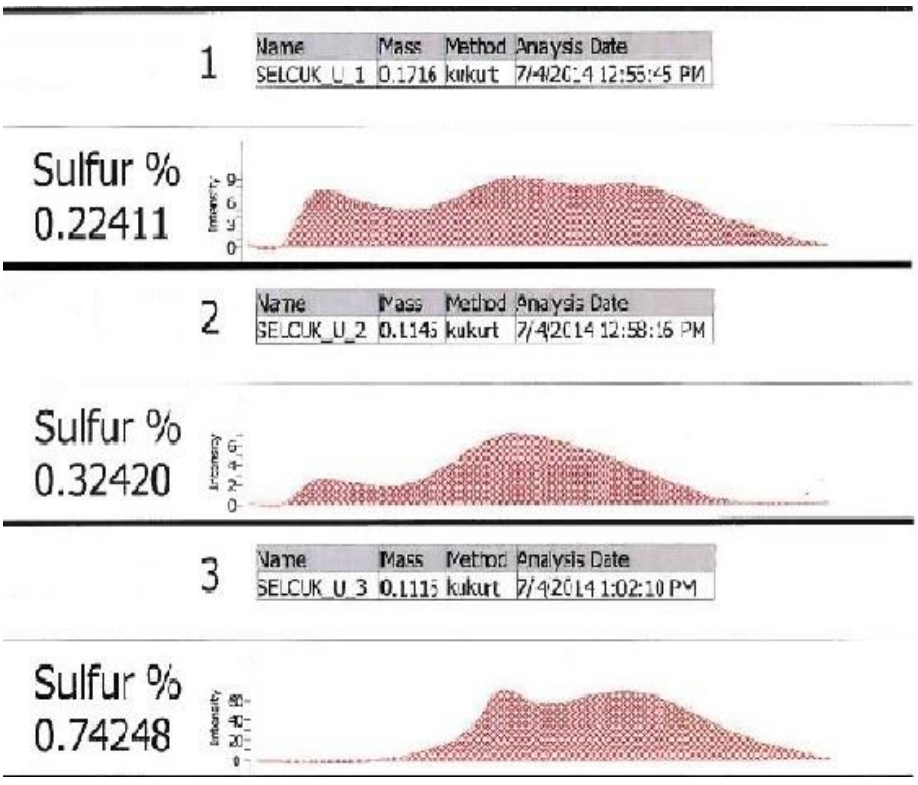
aromatikleşme, kok oluşumu reaksiyonları sonucu, gaz, char ürünler ve organik bileşenleri içeren sıvı ürünler oluştuğu için tüm bu tepkimelerin meydana gelmesini sağlayan piroliz sıcaklığı önem kazanmaktadır (Kar ve ark. 2012).

4.5. Akış hızının etkisi

Azot gazının inert olmasından dolayı dönüşüm üzerinde önemli etkisi olup, gaz ürünleri hızla uzaklaştırarak verimlerinde artış sağlanmıştır.

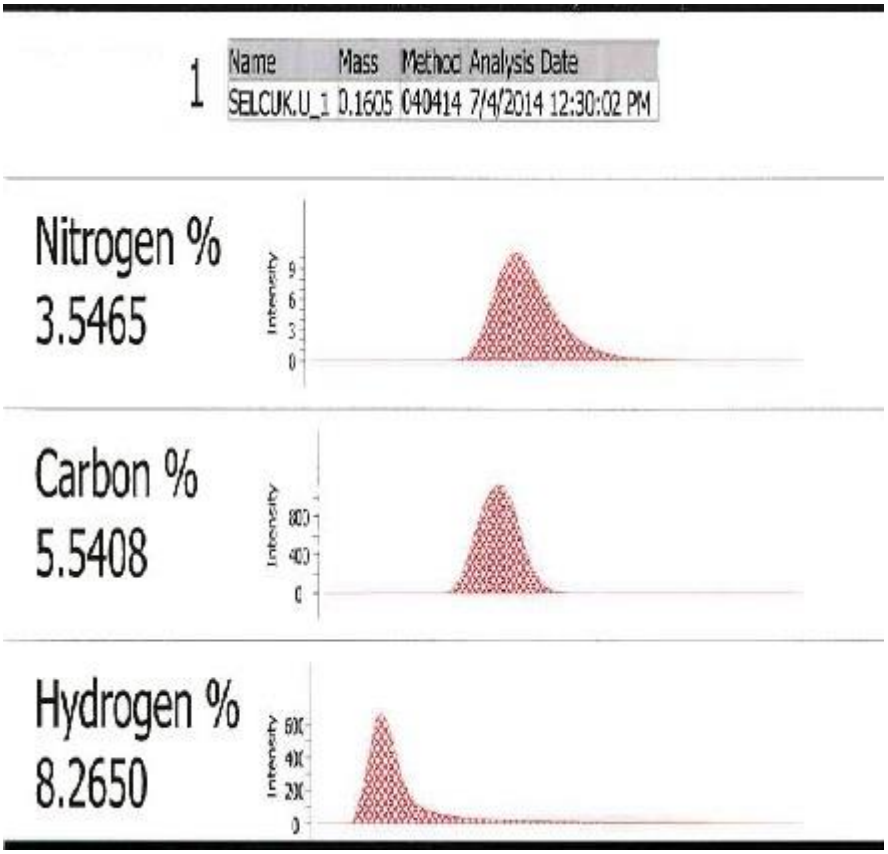
Piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ortam, piroliz ürün dağılımını etkileyen bir parametredir. Pirolizin azot gibi inert bir gaz ortamında yapılması reaksiyon oluşan birincil ürünlerin hızla ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayarak, ikincil tepkimelerin oluşmasını engeller. Böylece inert gaz ortamında sıvı ürün veriminin artması gözlenir.

4.6. Elementel analiz sonuçları

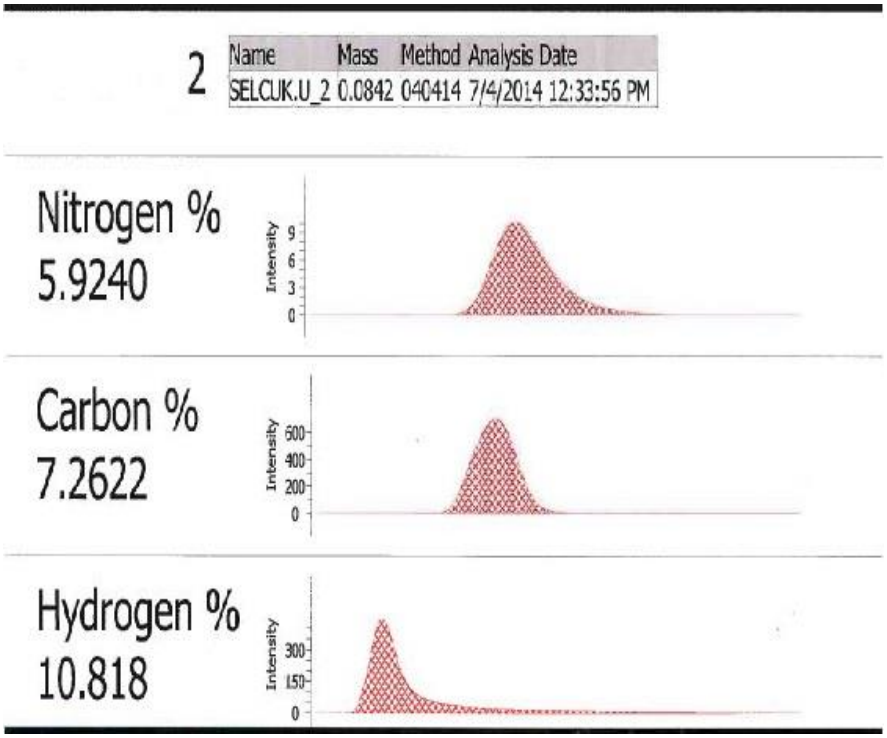


Çizelge 4.1. Pelemir bitkisinin, 3 farklı numunesinin sülfür içeriği.

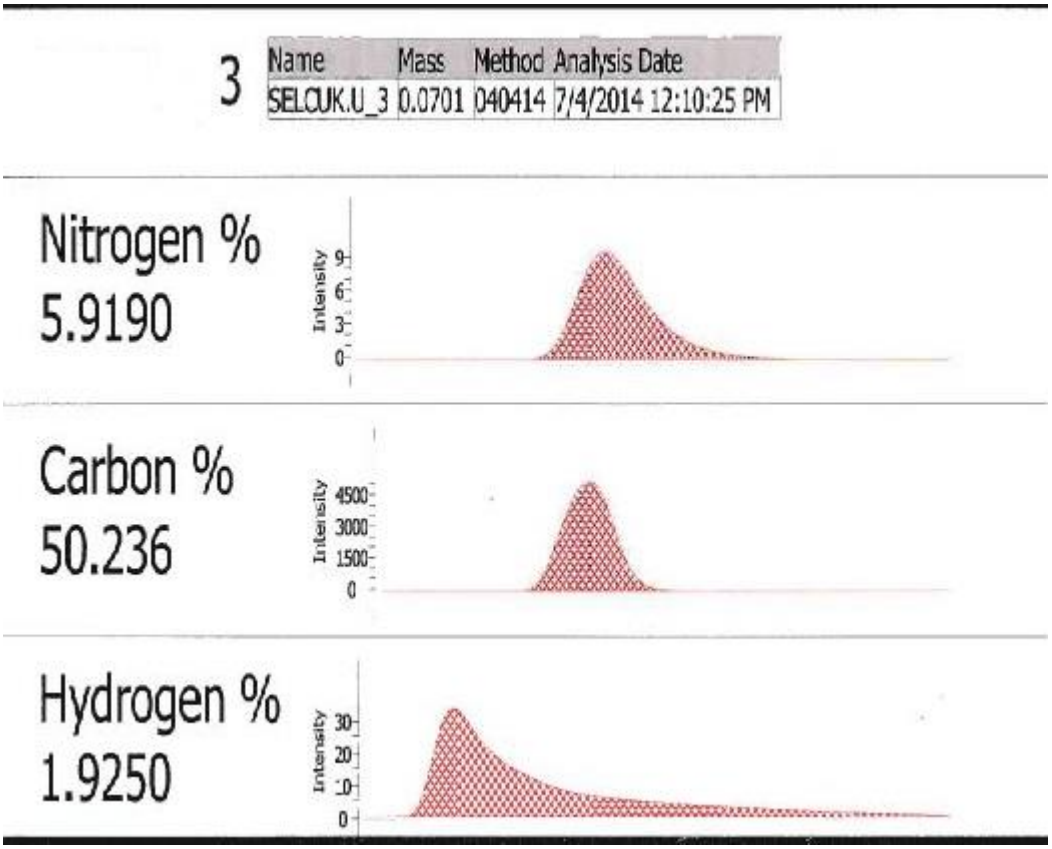
Numune 1 (katı), numune 2 (sıvı) ve numune 3 (sıvı) sülfür içerikleri yüzde olarak yukarıda belirtilmiştir.



Çizelge 4.2. Pelemir bitkisinin, numune 1' in elementel içeriği.



Çizelge 4.3. Pelemir bitkisinin, numune 2' nin elementel içeriği.



Çizelge 4.4. Pelemir bitkisinin, numune 3' ün elementel içeriği.

Pelemir bitkisinin elementel analiz sonuçları yukarıda ki çizelgelerde (4.1 , 4.2 , 4.3 , 4.4) belirtilmiştir. Analiz için numune 1 katı, numune 2 ve numune 3 ise sıvı faz olarak analiz edilmiştir.

Numune 1 (katı), elementel analiz sonucunda nitrojen miktarı % 3,5465, karbon miktarı % 5,5408, hidrojen miktarı ise % 8,2650 olarak bulunmuştur.

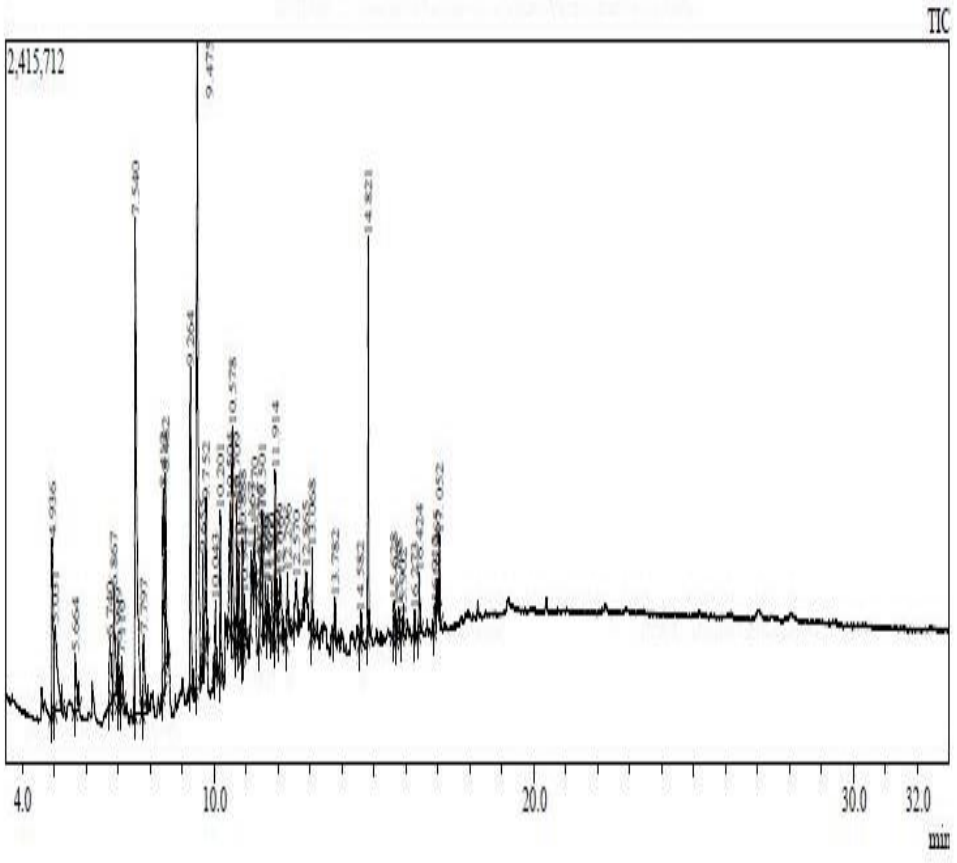
Numune 2 ve 3 (sıvı)' ün ortalama sonuç değerleri ise; nitrojen miktarı % 5,9215, karbon miktarı % 28,7491, hidrojen miktarı ise % 6,3715 olarak bulunmuştur. Piroliz sonucunda sıvı haldeki hammaddenin karbon miktarında artış gözlenmiştir.

4.7. GS-MS sonuçları

Katı ve piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz sonuçlarının spekturumları aşağıdaki gibidir.

Sample Information

Analyzed	: 02.09.2014
Sample Name	: S1
Vial #	: 1
Injection Volume	: 1.00
Data File	: C:\GCMSsolution\Data\S1
Method File	: C:\GCMSsolution\Data\Methods

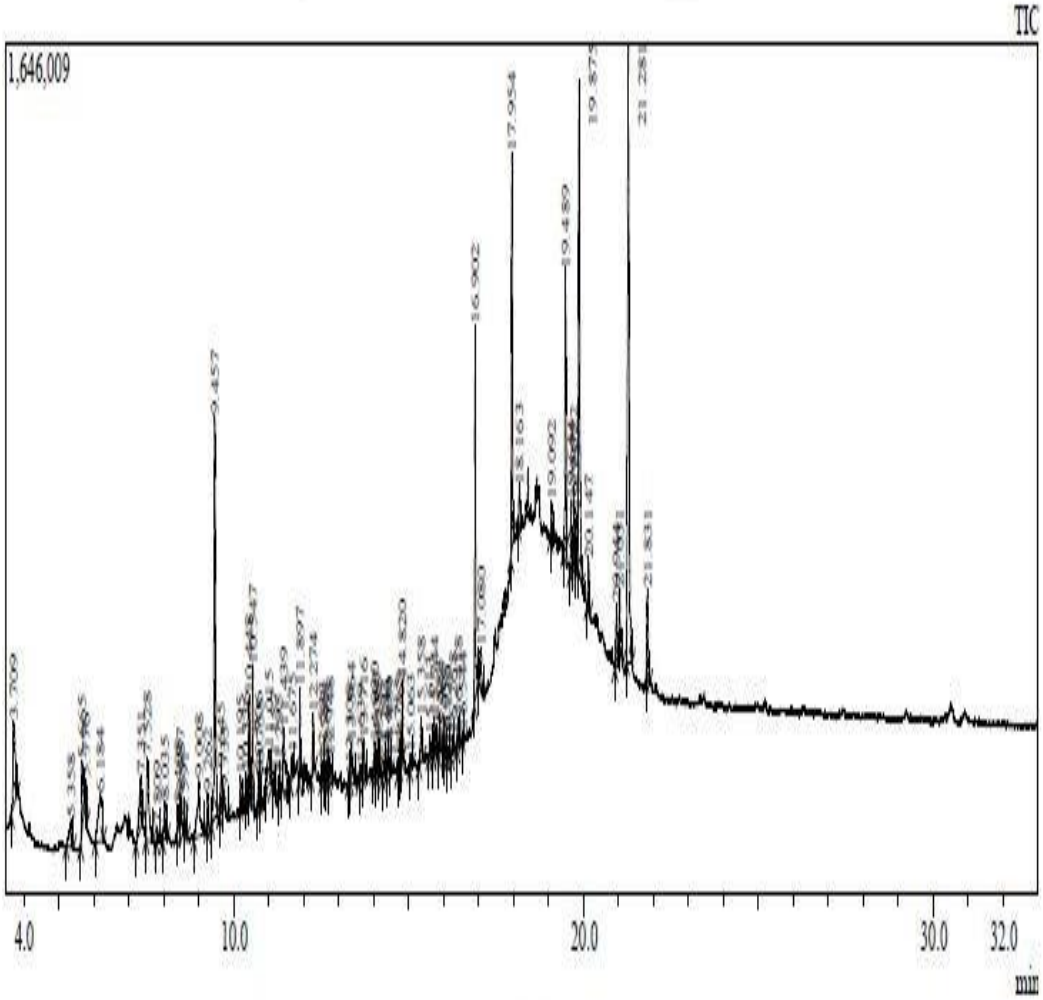


Çizelge 4.5. Numunen 1' in (katı) spekturumu.

Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Name
1	4.608	243118	0.67	100745	Pyrazine
2	4.936	1123032	3.11	528766	Pyridine (CAS) Azine
3	5.031	338925	0.94	115660	Pyridine (CAS) Azine
4	5.664	315119	0.87	165737	Acetamide
5	6.189	133684	0.37	82123	Cyclopentanone
6	6.740	193831	0.54	114704	Pyridine, 2-methyl- (CAS) 2-Methylpyridine
7	6.867	374029	1.04	262675	Pyrazine, methyl-
8	6.999	377942	1.05	178600	Acetamide, N-methyl- (CAS) N-Methylacetamide
9	7.110	465189	1.29	151101	2-Furancarboxaldehyde (CAS) Furfural
10	7.540	4499053	12.46	1532780	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
11	7.797	486994	1.35	229001	Acetamide, N,N-dimethyl- (CAS) DMA
12	8.251	143274	0.40	59242	Pyrimidine, 4,6-dimethyl-
13	8.412	1098431	3.04	557683	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-2-cyclopentenone
14	8.482	803104	2.22	432046	2-ACETYL FURAN
15	8.584	219604	0.61	123855	Pyrazine, 2,3-dimethyl- (CAS) 2,3-Dimethylpyrazine
16	9.264	2441877	6.76	1106502	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
17	9.475	7031769	19.47	2175199	Phenol (CAS) Izal
18	9.655	775170	2.15	383262	Butanamide, 3-methyl-
19	9.752	1264932	3.50	487707	Pyrazine, trimethyl-
20	9.991	141325	0.39	96664	3,4-DIMETHYL-CYCLOPENT-2-ENONE
21	10.043	371566	1.03	230914	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- (CAS) Corylon
22	10.201	855917	2.37	504483	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-
23	10.349	303345	0.84	149205	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
24	10.504	1332893	3.69	425818	2-Pyrrolidinone
25	10.578	1254300	3.47	604312	Phenol, 4-methyl-
26	10.709	601517	1.67	427616	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl- (CAS) N-Methylsuccinimide
27	10.767	704741	1.95	287421	Phenol, 2-methoxy- (CAS) Guaiacol
28	10.844	88203	0.24	77862	Butanamide, 3-methyl- (CAS) Isovaleramide
29	10.888	479203	1.33	357754	4,4,6-Trimethyl-2-amino(imino)-5,6-dihydro-(4H)1,3-oxazine
30	10.944	276971	0.77	170503	Pentanamide, 4-methyl- (CAS) 4-Methylvaleramide
31	11.167	281639	0.78	165451	2-Furanmethanol, tetrahydro- (CAS) Tetrahydrofurfuryl alcohol
32	11.270	473361	1.31	202462	3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-one
33	11.501	300090	0.83	272912	Pyrrolidine, 1-acetyl- (CAS) N-Acetylpyrrolidine
34	11.914	859629	2.38	504940	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
35	12.069	849639	2.35	191204	3,6-Dimethyl-3,6-dihydro-pyran-2-one oxime
36	12.296	306104	0.85	179742	2-undecenoic acid
37	13.068	454033	1.26	293127	Phenol, 2,6-dimethoxy- (CAS) 2,6-Dimethoxyphenol
38	13.782	365924	1.01	142896	6-Undecylamine
39	14.821	2177223	6.03	1348318	Diethyl Phthalate
40	15.628	310062	0.86	119010	URIC ACID (THERMOLYSIS PRODUCT)

Analyzed : 02.09.2014
Sample Name : S2
Vial # : 2
Injection Volume : 1.00
Data File : C:\GCMSsolution\Data\S2
Method File : C:\GCMSsolution\Data\Methods



Çizelge 4.6. Numunen 2' in (sıvı) spekturumu.

Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Name
1	3.709	76473	0.39	57162	Trichloroethylene
2	4.151	40328	0.20	21775	Acetic acid ethenyl ester (CAS) Vinyl acetate
3	5.358	24794	0.13	24671	Propanoic acid, 2-methyl- (CAS) Isobutyric acid
4	5.665	289943	1.46	116920	Acetamide (CAS) Ethanamide
5	5.776	85194	0.43	57061	Acetamide
6	6.872	25815	0.13	17634	Pyrazine, methyl- (CAS) Methylpyrazine
7	7.005	77175	0.39	41356	Acetamide, N-methyl- (CAS) N-Methylacetamide
8	7.351	434422	2.19	103087	Butanoic acid, 3-methyl- (CAS) Isovaleric acid
9	7.528	77929	0.39	53344	2-Furanmethanol (CAS) Furfuryl alcohol
10	7.809	56226	0.28	30843	Acetamide, N,N-dimethyl- (CAS) DMA
11	8.035	192251	0.97	73622	Pentanoic acid (CAS) Valeric acid
12	8.408	93443	0.47	46521	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl- (CAS) 2-Methyl-2-cyclopentenone
13	8.487	91592	0.46	50958	1-(Dimethylamino)pyrrole
14	8.591	59268	0.30	28996	Acetic acid, trifluoro-, cyclohexyl ester
15	9.008	119154	0.60	68417	Pentanoic acid, 4-methyl-
16	9.262	119061	0.60	65705	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl- (CAS) 3-Methyl-2-cyclopentenone
17	9.457	2007537	10.13	770702	Phenol (CAS) Izal
18	9.645	210338	1.06	92920	Butanamide, 3-methyl-
19	10.195	149935	0.76	77367	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
20	10.336	160051	0.81	76191	Phenol, 2-methyl- (CAS) o-Cresol
21	10.448	519385	2.62	208053	2-Pyrrolidinone (CAS) Pyrrolidone
22	10.547	380127	1.92	228734	Phenol, 4-methyl- (CAS) p-Cresol
23	10.706	88626	0.45	64209	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-
24	10.755	67259	0.34	44102	Phenol, 2-methoxy- (CAS) Guaiacol
25	11.295	108584	0.55	44062	Phenol, 2,5-dimethyl- (CAS) 2,5-Xylenol
26	11.439	241722	1.22	90223	Octanoic acid (CAS) Caprylic acid
27	11.897	286779	1.45	177349	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose
28	12.274	257511	1.30	117725	Decanoic acid (CAS) Capric acid
29	12.533	59077	0.30	33928	1-Pentadecene (CAS) Pentadec-1-ene
30	12.596	46840	0.24	33069	Benzene, (2,3-dimethyldecyl)- (CAS) 1-PHENYL-2,3-DIMETHYLDECA
31	12.671	44305	0.22	32863	Indolizine (CAS) Indolizin
32	13.308	31747	0.16	29691	9-Eicosene, (E)-
33	13.364	59115	0.30	43013	Octane, 2-bromo- (CAS) 2-Bromooctane
34	13.716	175631	0.89	64862	5-Isopropyl-2,4-imidazolidinedione
35	14.030	82111	0.41	57241	1-Pentadecanol (CAS) Pentadecanol
36	14.087	51111	0.26	39436	Nonadecane (CAS) n-Nonadecane
37	14.820	283863	1.43	159340	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester (CAS) Ethyl phthalate
38	15.063	41460	0.21	23738	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dicyclohexyl ester (CAS) Dicyclohexyl pht
39	15.358	98243	0.50	62600	1-Decene (CAS) Dec-1-ene
40	15.613	70025	0.35	36834	3-Pyrrolidin-2-yl-propionic acid

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Pelemir bitkisinin 550^0 C' deki piroliz sonucunda elementel analiz sonuçlarına bakıldığında karbon oranının (% 50,24), ŞEN ve ark.(2012), Terebinth meyvesinin piroliz sonuçları ile eşdeğer olduğu, H oranlarının genele göre daha düşük olduğu (% 1,93), diğer çalışmalarda bu oranlar daha yüksek olup [(% 7,95 ŞEN ve ark.(2012) Terbint meyvesinin pirolizi, (% 9,55) KAR ve ark. (2011) Siyah kimyon tohumunun pirolizi], azot oranlarının benzer olduğu, en göze çarpan değer ise oksijen oranının her iki çalışmadan daha yüksek olduğu (% 41,17), [(% 24, KAR ve ark. (2011) Siyah kimyon tohumunun pirolizi, (% %35,1) ŞEN ve ark.(2012) Terbint meyvesinin pirolizi] ve dolayısı ile H/C oranı diğer çalışmalardan daha yüksek bulunmuştur.

Pelemir bitkisinin pirolizinde elde edilen katı (% 70,5), sıvı (% 23,8) ve gaz (% 5,7) ürünleri diğer çalışmalarla kıyaslandığında [katı (% 23,37), sıvı (%53,31), gaz (% 29,70) ŞEN ve ark.(2012) Terbint meyvesinin pirolizi, katı (% 26,06), sıvı (%48,21), gaz (% 27,42) KAR ve ark. (2011) Siyah kimyon tohumunun pirolizi], katı ürünün çok fazla olduğu, sıvı ürünün daha az elde edilmesi ve gaz ürününün ise çok az olduğu gözlemlenmiştir.

Piroliz sonucunda katı ürünün GS-MS analiz sonuçlarına bakıldığında % 19,47 ile Fenol(CAS)Izal, % 12,46 ile 2-Furanmetanol(CAS)Furfuril alkol, % 6,76 2-Siklopenten-1-1 veya 3-Metil-2-Siklopentan-1, % 6,03 ile Dietil ftalat, % 3,50 ile prizin görülmektedir. Sıvı ürünün sonuçlarına bakıldığında ise en yüksek oranda % 10,13 ile Fenol(CAS)Izal, % 2,62 ile 2-Pirolidon, % 2,19 ile Bütanoik asit, % 1,92 ile 4-Metil-(CAS)p-Cresol, % 1,46 ile Asetamid (CAS)Ethanamide görülmektedir.

Sıvı ürünün dönüşümü yüzde olarak % 23,8 olduğundan diğer biyokütle piroliz çalışmalarında ki sonuçlardan [Nejdet Ş., Yakup K., Hüseyin D. June 2012 Terbint meyvesinin pirolizi (% 53,31), Nejdet Ş., Yakup K. July 2011 Siyah kimyon tohumunun pirolizi (% 48,21)] daha düşük olması sebebiyle bu ürün biyoyakıt olarak kullanılması daha az ekonomiktir.

6.KAYNAKLAR

Acaroğlu, M., 2003. Alternatif enerji kaynakları. Nobel Yayın Dağıtım, ISNB: 9756574-25-9, Temmuz 2003, Kızılay, Ankara.

Açıkgöz, Ç., Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M., 2000. Keten tohumunun sabit yatak pirolizi. IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, pp. 235-240, İstanbul.

Adrados, A., Marco, I., Caballero, B.M., López, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A., 2011. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste.

Altaş, M., Fikret, H., Çelebi, E., 2003. Enerji istatistikleri , Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 9. Enerji Kongresi Yayını, İstanbul.

Barth, T., 1999. Similarities and differences in hydropyrolysis and source rocks. Organic Geochemistry 30: 1495-1507.

Beenackers, A.A.C.M., Bridgwater, A.V., 1989. Gasification and pyrolysis of biomass in Europe. Proceeding of an International Conference of Pyrolysis and Gasification, Luxembourg, pp. 125-155.

Borgund, A.E., Barth, T., 1999. Effect of base catalysis on the product distribution from pyrolysis of woody biomass in the presence of water. Organic Geochemistry 30: 1517-1526.

Brammer, J.G., Lauer, M., Bridgwater, A.V., 2006. Opportunities for biomassderived "bio-oil" in European heat and power markets. Energy Policy 34: 2871- 2880.

Bridgwater, A.V., Grassi, G., 1991. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation. Elsevier Applied Science, London-England, p.377, c1991.

Bridgwater, A.V., Bridge, S.A., 1991a. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies. In: Bridgwater, A.V., Grassi, G. (Eds.), Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation. Elsevier, London, pp. 11–92.

Bridgwater, A.V., Bridge, S.A., 1991b. Biomass pyrolysis liquids upgrading a utilisation. Bridgwater, A.V. and Grassi, G. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 11, 1991.

Bridgwater, A.V., Cottam, L.M., 1992. Costs and opportunities for biomass pyrolysis liduids production and upgrading. Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, Edited by G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, London, New York, pp. 679-692.

Bridgwater, A.V., 1996. Production of high grade fuels and chemicals from catalyticpyrolysis of biomass. Catalysis Today 29: 285-295.

Bridgwater, A.V., 1999. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquides. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51: 3-22.

Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., 2000. Fast pyrolysis process for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews 4: 1-73.

Bridgwater, A.V., Toft, A.J, Brammer, J.G., 2002. A Techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. Renewable and Sustainable Energy Reviews 6: 181-248.

Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal 91: 87-102.

Bridgwater, A.V., 2004. Biomass fast pyrolysis. Thermal Science 8(2): 21-49.

Bridgwater, A.V., Maniatis, K., 2004. The production of biofuels by the thermochemical processing of biomass, in Molecular to Global Photosynthesis, ed. by Archer M.D. and Barber J. IC Press, London UK, pp. 521-612.

Bridgwater, T., 2006. Biomass for energy. Journal of the Science of Food and Agriculture 86: 1755-1768.

Coombs, J., 1996. Bioconversion assessment study. CPL Scientific Ltd. UK (AirCT92-8007).

Crocker, M., 2010. Thermochemical Conversion Of Biomass To Liquid Fuels And Chemicals, USA, 2010.

Cunliffe, A.M., Williams, P.T., 1997. Composition of oils derived from the bacth.

Czernik, S., Bridgwater, A.V., 2004. Applications of biomass fast pyrolysis oil. Energy and Fuel 18: 590-598.

Çağlar, A., Demirbaş, A., 2000. Conversion of Cotton Cocoon Shell to Liquid Products by Pyrolysis, Energy Conversion and Management, 41,1749 – 175.

Çağlar, A., 2007. Biyokütlenin katalitik pirolizi: Biyokütlenin yapısal bileşiminin sıvı ürün üzerine etkisi , Kastamonu Eğitim Dergisi, Cilt:15 No:2 s.651-660.

Çildir, O., Çanakçı, M., 2006. Çeşitli bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde katalizör ve alkol miktarının yakıt özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi. Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi 21(2): 367-372.

Dandik, L., 1996. Kullanılmış yağların pirolzi ile organik kimyasallar ve yakıt üretimi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Deglise, X., Magne, P., 1987. Pyrolysis and Industrial charcoal. Biomass: Regenerable Energy, Edited by D.O. Hall and R.P. Overend. Elsevier Applied Science, London and New York, 221-235.

Demirbaş, A., 2000. Mechanism of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. Energy Conversion Management 41: 633-646.

Demirbaş, A., 2001c. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. Energy Conversion Management 42: 1357-1378.

Demirbaş, A., Öztürk, T., Demirbaş, M.F., 2006b. Recovery of energy and chemicals from carbonaceous materials. Energy Sources, Part A 28: 1473-1482.

Ekinci, E., Okutan, H., 1991. Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu. Kömür, Orhan KURAL (Editör), İstanbul, pp. 632.

Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü (EİE), 1992/5.

Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü (EİE) Resmi internet sayfası, www.eie.gov.tr. erişim: 13 Eylül 2007.

Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A., Gonzales, J.F., 1995. Combustion kinetics of agricultural wastes. J. Chem. Tech. Biotech. 64: 181-187.

Energy Information Administration (EIA), 2009.

Fillieres, R., Benjelloun-Mlayah, B., Delmas, M., 1995. Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high performance zize-exclusion chromatography. Journal of the American Oil Chemists Society 72(4): 427-432.

Feuge, R.O., Gros, A.T., 1949. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. Journal of the American Oil Chemists Society 26(3): 97-102.

Funino, J., Yamaji, K., Yamameto, H., 1999. Biomass-balance yable for evaluating bioenergy resources. Applied Energy 63: 75-89.

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. Journal of the American Oil Chemists Society 61(10): 1638-1643.

Gerçel, H.F., 2002c. Production and characterization of pyrolysis liquids from sunflower-pressed bagasse. Bioresource Technology 85: 113-117.

Gümüş, M., Binark, A.K., 2004. Bitkisel yağ esterlerinin dizel motorlarında alternative yakıt olarak kullanımı. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 26-28 Mayıs, pp. 519-528.

Gürleyik, E., 2006. Fosil kaynakların yağlı tohumlar ile birlikte pirolizi ve ürünlerinincelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2006. Bio-fuels from thermochemical onversion of renewable resources: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. doi:10.1016/j.rser.2006.07.014.

Guo, O., Yue, X., Wang, M., Liu, Y., 2009. Pyrolysis of scrap printed circuit board plastic particles in a luidized bed.

Hagen, M., Polman, E., Myken, A., Jensen, J., Jönsson, O., Biomil, A.B., Dahl, A., 2007. Adding gas from biomass to the gas grid. Final report, contract no: XVII/4.1030/Z/99-412. July 1999-February 2001. Avail at http://uk.dgc.dk/pdf/altener.pdf. Accessed 23 September 2007.

Hamelinck, C.N., Faaij, A.P.C., 2002. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. J. Power Sources 111: 1-22.

He, B.B., McDonald, A.G., 2006. Thermochemical Processes for Biomass Conversion, Chapter 4, biorefinery-http://www.uidaho.edu/~bhe/biorefinery/erişim: 16 Eylül 2006.

IEA 2005. International Energy Agency, 2005.

IEA 2012. International Energy Agency.

Ioannidou, O., Jung, C.G., Zabaniotou A., 2010. A thermogravimetric model to predict yield product distribution in pyrolysis of agricultural biomass.

Kaminsky, W., Mennerich, C., 2000. Pyrolysis of synthetic tire rubber in a uidised-bed reactor to yield 1,3-butadiene, styrene and carbon blac.

Kaplan, C., 2001. Ayçiçek yağı metil esterinin dizel motorlarında alternative yakıt olarak kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

Kar, Y., 2008. Çörekotu (Nigella sativa L.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri enstitüsü, Konya.

Kar, Y., Şen, N., 2008. Mısır Bitkisi Tarımsal Atığından Elde Edilen Bio-oilin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi", ss. 201-209, Blacksea International Environmental Symposium, Giresun/Turkey.

Kar, Y., Tekeli, Y., 2008. The Potential of Biomass Residues in Turkey and Their Importance as Energy Resources, Energy Sources, Part A. 30, 483-493.

Kar, Y., Şen, N., Deveci H., 2012. Usability of terebinth (Pistacia terebinthus L.) fruits as an energy source for diesel-like fuels production.

Karaosmanoğlu, F. 1999. Vegetable oil fuels: a review. Energy Sources 21: 221-231.

Karaosmanoğlu, F., 2002. Türkiye için çevre dostu-yenilenebilir bir yakıt adayı: biyomotorin. Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi, ICC1 2002 Özel sayısı 10: 50-56.

Karaosmanoğlu, F., 2007. Biyokütle enerjisi, Türkiye'de Enerji ve Geleceği, İTÜ Görüşü, 105-113, İstanbul.

Kiran, N., Ekinci, E., Snape, C. E., 2000. Recyling of plastic wastes via pyrolysis.

Krawczyk, T., 1996. Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain. Inform 7(8): 800-815.

Kyong-Hwan Lee, 2006. Pyrolysis of municipal plastic wastes separated by difference of specific gravity.

Lede, J., Bouton, O., 1999. Flash pyrolysis of biomass submitted to a concentrated radiation. Application to the study of the primary steps of cellulose thermal decomposition. In: Devision of Fuel Chemistry; reprints of symposia, vol. 44(2), 217th ACS meeting, 21-25 March, Anaheim, USA.

López, A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., 2011. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor.

López, A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A., Aranzabal, A., 2011. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud.

Matthew, R.J., 1989. Biomass for energy. Biomass Handbook, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 97-107.

McKendry, P., 2002a. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology 83: 47-54.

Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil:a critical review. Energy & Fuels 20: 848-889.

Murena, F., Garufi, E., Smith, R.B., Gioia, F., 1995. Hydrogenative pyrolysis of waste tires.

Oğuz, H., Demir, F., Acaroğlu, M., 2000. The investigation of the possibilities of using sunflower oil in diesel engines as fuel. 1 st World Conference and Exhibition on Biomass for Enrgy and Industry. 5-9 June Sevilla, Spain. James & James-Science Publishers 2001, Volume 1, pp. 661-663.

Oğuz, H., 2004. Tarım kesminde yaygın olarak kullanılan dizel motorlarında fındık yağı biyodizelinin yakıt olarak kullanım imkanlarının incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Olgun, H., Doğru, M., Howarth, C.R., 1999. Katı atıkların enerji dönüşümünde kullanılması ve gazlaştırıcılar. IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, 4-7 Kasım, pp. 835-853.

Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. eds. 1985. Fundamentals of thermochemical biomass conversion. Proceedings of International Conference on Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. New York: Elsevier Applied Science Publishers Ltd. England.

Paradela, F., Pinto, F., Rramos, A.M., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., 2008. Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes.

Parikka, M., 2004. Global Biomass Fuel Resources, Biomass and Bioenergy, Volume 27, Issue 6, Pages 613-620

Pindoria, R.V., Megaritis, A., Herod, A.A., Kandiyoti, R., 1998. A two-stage fixedbed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydropyrolysis of biomass: effect of catalyst ageing time on product characteristics. Fuel 77 (15):1715-1726.

Pütün, A.E., Özcan,A., Pütün, E., 1999. Pyrolysis of hazelnut shells in a fixed-bed tubular reactor: yields and structural analysis of bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 52: 33-49.

Rodriguez, I. de M., Laresgoiti, M. F., Cabrero, M. A., Torres, A., Chomon, M. J., Caballero B., 2001. Pyrolysis of scrap tyres.

Saxena, R.C., Seal, D., Kumar, S., Goyal, H.B., 2007. Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. Renewable & Sustainable Energy Reviews. doi:10.1016/j.rser.2007.03.005.

Schuck, S., 2006. Biomass as an energy source. International Journal of Environmental Studies 63(6): 823-835.

Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B. 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel 66: 1372-1378.

Shen, B., Wu, C., Wang, C., Guo, B., Liang, C., 2006. Pyrolysis of scrap tyres with zeolite USY.

Sharma, R.K., Bakhshi, N.N., 1993. Catalytic upgrading of pyrolysis oil. Energy & Fuels 7: 306-314.

Singh, R.K., Misra, S., 2005. Biofuels from biomass. Offshore World, April-June, pp.47-50.

Srivastava, A., Prasad, R., 2000. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable & Sustainable Energy Reviews 4: 111-133.

Şen N., Demir C., Demirbaş A., Kar. Y., 2009. Obtaining of Boron as an Alternative Fuel from Borax with Various Methods",Energy Sources Part A, 31,509–515.

Şen N., Kar. Y., 2011. Pyrolysis of black cumin seed cake in a fixed-bed reactor.

Şimşek, Y.E., Yorgun, S., 2002. Miscantus X Giganteus enerji bitkisinin pirolizi. IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, pp. 889-897.

Şimşek, Y.E., 2006. C3 enerji bitkisi olan enginar (*cynara cardunculus L.*) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Taner, F., Ardic, I., Halisdemir, B., Pehlivan, E., 2004. Biomass use and potential in Turkey. Biomass and Agriculture: Sustainability, Markets and Policies, OECD Publication Service, pp. 439-453, September 2004, Paris.

Topal, M., Arslan, E.I., 2008. Biyokütle Enerjisi ve Türkiye, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul.

Türe, S., 2001. Biyokütle Enerjisi, Temiz Enerji Vakfı Yayınları, No: 7, pp. 1-26, Ankara.

URL ,1 www.eie.gov.tr/yenilenebilir enerji 29 Aralık 2013.

Venturi, P., Venturi, G., Roberta, A., Garnet, C., 2005. The potential for renewable energy sources in italy. Imperial College Center for Energy Policy and Technology, contract no: 25-1673, pp. 4-45.

Veringa, H.J., 2005. Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste.http://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/units/bio/Overig/pdf/Biomassa_voordelen.pdf.

Vitolo, S., Seggiani, M., Frediani, P., Ambrosini, G., Politi, L., 1999. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. Fuel 78: 1147-1159.

Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M., Gallo, M.G., 2001. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. Fuel 80: 17-26.

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

Yu-Min Chang, 1995. On pyrolysis of waste tire: degradation rate and product yields.

Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 2002, Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, Biyokütle& Bioenergy, 23,s. 357-366.

Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y., 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading reserach. Energy Conversion & Management 48: 87-92.

Zhou, W., 2000. Production of sunflower oil ethyl ester for use as a biodiesel fuel. Master Thesis of Applied Science Graduate, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto.

Williams, E.A., Williams, P.T., 1997. Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste.

World Energy Statistics (EIA's), 2006.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Osman ALTUNBAŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : 03.03.1986
Telefon : 05556839269
e-mail : osmanaltunbas86@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Mezuniyet Yılı
İlkokul :	Şeker İlköğretim Okulu, Meram, Konya	1997
Ortaokul :	Karma Ortaokulu, Karatay, Konya	2000
Lise :	Erbil Koru Lisesi, Selçuklu, Konya	2004
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi, Konya	2010
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi, Konya	2015

Yabancı Dil : İngilizce