T.C

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇÖREKOTU (Nigella *sativa* L.) TOHUMUNUN DOĞAL ANTİOKSİDAN VE ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ

YAKUP KAR

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Konya, 2008

ÖZET

Doktora Tezi

ÇÖREKOTU (*Nigella sativa* L.) TOHUMUNUN DOĞAL ANTİOKSİDAN VE ALTERNATİF ENERJİ KAYNAĞI OLARAK İNCELENMESİ

Yakup KAR
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN
2008, 210 Sayfa

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

Yrd. Doç. Dr. Ergün PEHLİVAN Yrd. Doç. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

Bu tez çalışmasında, çoğu Avrupa ülkesinde kozmetik, ilaç vb. gibi çok sayıda endüstriyel alanda değerlendirilme imkânı bulan, ülkemizde genelde baharat olarak tüketilen, farklı yörelerde yetiştirilmiş çörekotu tohumlarının antioksidan aktivitelerini belirlemek ve elde edilen sonuçları hem çörekotu tohumları arasında hem de sentetik antioksidan (BHA ve BHT) maddelerle kıyaslamak amacıyla bir dizi antioksidan aktivite belirleme deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler neticesinde bütün çörekotu tohumlarının sentetik antioksidanlara kıyasla çok güçlü aktivite gösterdikleri ve en yüksek aktivitenin (%94,59) ise Konya yöresinde yetiştirilen numune tarafından gösterildiği belirlenmiştir. Aynı zamanda bu yağlı tohumun çeşitli endüstriyel alanlarda değerlendirilmesi sürecinde oluşan ve direk hayvan yemi olarak kullanılamayan küspenin en ucuz ve en verimli termokimyasal dönüşüm yöntemi (piroliz) ile günümüzde kullanılan yakıtlara alternatif olabilecek sıvı ürün (bio-oil)'e dönüştürülme olanakları araştırılmıştır. Sıvı ürün bakımından optimum şartların (piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, azot gazı akış hızı, alıkonma zamanı ve yoğunlaşma sıcaklığı) belirlenmesi amacıyla sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda belirlenen optimum şartlarda (450ºC, dp>850 μm, 35ºC/dak, 200 cm^3/dak, 30 dak ve −20ºC) yapılan piroliz deneyleri neticesinde %44,37 verimle H/C= 1,65 ve ısıl değeri 38,22 MJ/kg olan bio-oil elde edilmiştir. Elde edilen bio-oilin yapısı çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş ve neticede bio-oilin günümüzde kullanılan sıvı yakıtlara hem alternatif yenilenebilir çevre dostu enerji kaynağı olabileceği gibi hem de birçok kimya endüstrisi için kimyasal hammadde girdisi olabileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: piroliz, çörekotu (Nigella *sativa* L.), antioksidan aktivite, biyokütle, alternatif enerji, sentetik yakıt

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE INVESTIGATION OF BLACK CUMIN (Nigella sativa L.) SEED AS THE RESOURCE OF NATURAL ANTIOXIDANT AND ALTERNATIVE ENERGY

Yakup KAR
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Nejdet ŞEN
2008, 210 page
Jury: Assist. Prof. Dr. Nejdet ŞEN

Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

Assist. Prof. Dr. Ergün PEHLİVAN Assist. Prof. Dr. Celalettin ÖZDEMİR

In this thesis study, a series of antioxidant activity experiments had been carried out for establishing antioxidant activities of the black cumin (Nigella *sativa* L.) seeds cultivated in different geographical regions and for comparing the obtained results both among themselves and according to the synthetic antioxidant compounds which are buthylated hydroxyanisol (BHA) and buthylated hydroxytoluene (BHT). As a consequence of the performed experiments, it was exhibited that all of the black cumin seed samples performed the strong activity as in accord with total phenolic content as to synthetic antioxidants and that the highest activity value (94.59%) was executed by the black cumin seed being Konya's origin. In addition to this, it was examined that the black cumin pressed-cake, which is formed by processing of black cumin seed in the various industries and it cannot be directly used as animal feedstuff, the possibilities of its being transformated into the pyrolysis oil (bio-oil) to being alternative for the present fuels by using pyrolysis process being the highest cheap and the highest yield of thermo-chemical conversion process. Pyrolysis experiments was performed in fixed-bed reactor for establishing optimal conditions (pyrolysis final temperature, diameter size of particle, heating rate, holding time and condensation temperature) and the values of these parameters was determined as 450ºC, *dp*>850 μm, 35ºC/min, 30 min and –20ºC respectively. In conclusion, the 44.37% yield of pyrolysis oil possessing 1.65 of H/C and 38.22 MJ/kg of heating values was achieved by pyrolysis process running under optimal conditions. The structure of pyrolysis oil obtained had been investigated by using the different spectroscopic and chromatographic methods. As a result of the took investigations, it was established that pyrolysis oil both will being alternative fuel to the present fossil origin's fuels and will being chemical feedstock's inputs for many of chemistry industries.

Key Words: pyrolysis, black cumin (Nigella *sativa* L.), antioxidant activity, biomass, alternative energy, synthetic fuel

ÖNSÖZ

Çörekotu (Nigella *sativa* L.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi başlıklı bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak sunulmak üzere Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN danışmanlığında hazırlanmıştır.

Yenilenebilir ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları ve sağlık alanında faaliyet gösteren birçok endüstriyel işletmeler açısından önemli olan bu çalışma, aynı zamanda Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 06101004 numaralı tez araştırma projesi kapsamında desteklenmiştir.

Öncelikle bu tez çalışma konusunun belirlenmesinden başlamak üzere, çalışmanın her aşamasında karşılaştığım problemlerin çözümünde bana yol gösteren, aynı zamanda bilgi ve tecrübelerinden önemli derecede istifade etme imkânını benden esirgemeyen, çalışmam boyunca bana karşı hep motive edici yönde tavır sergileyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez konusunun belirlenmesi aşamasında önemli ölçüde fikirlerinden istifade ettiğim, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü emekli öğretim üyesi Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ'a, özellikle antioksidan çalışmalarım aşamasında bana yardımcı olan Arş. Grv. Yener TEKELİ'ye, Biyoloji Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Ufuk USLU'ya, çalışmalarımın bir bölümünün yürütülmesinde bana laboratuar imkânlarını sunan, başta Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ olmak üzere, tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine, tez süresince çalışmalarımı izleyen, yönlendiren Tez İzleme Komitesi üyelerinden saygı değer hocalarım Prof. Dr. Mehmet SEZGİN'e ve Yrd. Doç. Dr. Ergün PEHLİVAN'a, tüm Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine, ayrıca tahsil hayatım boyunca bana hep maddi ve manevi yönden destek olan aileme, ayrıca sabır ve moral desteği ile sürekli yanımda olan sevgili eşim Hatice KAR ve kızım Sıla KAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yakup KAR

Ocak – 2008

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

ABSTRACT ii

ÖNSÖZ iii

İÇİNDEKİLER iv

ÇİZELGELER DİZİNİ ix

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiii

1. GİRİŞ 1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 6

2.1. Enerji ve Kaynakları 6

2.1.1. Dünya da ve Türkiye'de birincil enerji kaynakları 7

2.1.2. Dünya da ve Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları 15

2.1.2.1. Hidrolik enerjisi 15

2.1.2.2. Rüzgâr enerjisi 17

2.1.2.3. Güneş enerjisi 18

2.1.2.4. Jeotermal enerjisi 20

2.1.2.5. Biyokütle enerjisi 21

2.1.3. Biyokütle 23

2.1.3.1. Biyokütle kaynakları 23

2.1.3.1.1. Odun ve odun atıkları 24

2.1.3.1.2. Tarımsal atıklar 25

2.1.3.1.3. Hayvansal atıklar 26

2.1.3.1.4. Kentsel ve endüstriyel atıklar 27

2.1.3.1.5. Enerji bitkileri 28
2.1.3.1.6. Su bitkileri 29
2.1.3.2. Biyokütleyi alternatif yakıtlara dönüştürme prosesleri 30
2.1.3.2.1. Termokimyasal dönüşüm prosesleri 33
2.1.3.2.1.1. Yanma 35
2.1.3.2.1.2. Gazlaştırma 37
2.1.3.2.1.3. Sıvılaştırma 40
2.1.3.2.1.3. Piroliz 42
2.1.3.2.2. Fizikokimyasal dönüşüm prosesleri 44
2.1.3.2.3. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri 52
2.1.3.3. Biyokütle piroliz ürünleri ve uygulama alanları 54
2.1.3.4. Piroliz teknolojileri 56
2.1.3.5. Piroliz proses dizaynı ve ürünlere etki eden faktörler 62
2.1.3.6. Biyokütle piroliz ürünleri ve uygulama alanları 68
2.1.3.6.1. Biyokütle piroliz birincil ürünleri ve uygulamaları 69
2.1.3.6.2. Biyokütle piroliz ikincil ürünleri ve uygulamaları 72
2.2. Antioksidanlar 74
2.2.1. Serbest radikaller 75
2.2.2. Antioksidanların sınıflandırılması 78
2.2.2.1. Sentetik antioksidanlar 78
2.2.2.1.1. Gallatlar 78
2.2.2.1.2. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA) 79
2.2.2.1.3. Bütillenmiş hidroksitoluen (BHT) 80
2.2.2.1.4. *tert*-Butilhidrokinon (TBHQ) 81
2.2.2.1.5. Nordihidroguairatik asit (NDGA) 82

2.2.2.2. Doğal antioksidanlar 82
2.2.2.2.1. Tokoferoller ve tokotrienoller 83
2.2.2.2.2. Askorbik asit (Vitamin C) 85
2.2.2.2.3. Flavonoitler 86
2.2.2.2.4. Karotenoitler 89
2.2.2.2.5. Fenolik asitler 91
2.2.3. Sentetik ve doğal antioksidanların avantaj ve dezavantajları 93
2.2.4. Antioksidanların etki mekanizmaları 94
2.2.5. Antioksidan aktivite tayin yöntemleri 95
2.2.5.1. Toplam antioksidan aktivite tayini *(β*-karoten-linoleik asit yöntemi) 96
2.2.5.2. Toplam fenolik madde miktarı tayini (Folin-Ciocaleu yöntemi) 96
2.2.5.3. Serbest radikal giderimi aktivite tayini (DPPH yöntemi) 97
2.2.5.4. İndirgeme gücü kapasite tayini (FRAP yöntemi) 98
2.3. Çörekotu (Nigella *sativa* L.) 99
2.4. Literatür Özetleri 102
2.4.1. Yağlı tohum, küspe, kuruyemiş ve hububat atıkları piroliz çalışmaları 102
2.4.2. Çörekotu antioksidan aktivite çalışmaları 123
3. MATERYAL VE METOT 129
3.1. Çörekotu'nu Alternatif Enerji Bakımından Değerlendirme Çalışmaları 129
3.1.1. Materyal 129
3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar 129
3.1.3. Boyut küçültme ve elek analizi 129
3.1.4. Nem içeriği tayini 130
3.1.5. Kül içeriği tayini 131
3.1.6. Uçucu madde içeriği tayini 131

3.1.7. Sabit karbon içeriği tayini 132
3.1.8. Sabit yağ içeriği tayini 132
3.1.9. Deneysel metot 133
3.1.9.1. Çörekotu tohum ve küspe pirolizi 133
3.1.9.2. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu 135
3.1.9.2.1. Elementel analiz 136
3.1.9.2.2. Bio-oilin ve alt fraksiyonlarının FTIR analiz spektrumları 136
3.1.9.2.3. Bio-oilin $^{1}H-NMR$ spektrumu 136
3.1.9.2.4. Kolon kromatoğrafisi sonuçları 136
3.1.9.2.5. n-Pentan fraksiyonu GC-MS analiz spektrumu 137
3.2. Çörekotu Tohumlarını Doğal Antioksidan Kaynağı Açısından Değerlendirme Çalışmaları 138
3.2.1. Çörekotu numuneleri 138
3.2.2. Metanol ekstraklarının hazırlanması 138
3.2.3. Toplam fenolik madde içeriğinin belirlenmesi 139
3.2.4. DPPH (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil) serbest radikal giderim aktivitesinin belirlenmesi 139
3.2.5. İndirgeme gücü kapasitesinin belirlenmesi 140
3.2.6. Toplam antioksidan aktivitenin belirlenmesi 141
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA 143
4.1. Çörekotu ve Küspe Piroliz Sonuçları 143
4.1.1. Piroliz sıcaklığının etkisi 146
4.1.2. Parçacık boyutunun etkisi 151
4.1.3. Isıtma hızının etkisi 154
4.1.4. Alıkonma zamanı etkisi 157
4.1.5. Yoğunlaşma sıcaklığı etkisi 159

4.1.6. Sürükleyici gaz (Azot gazı) akış hızının etkisi 160
4.1.7. Katalizör etkisi 162
4.1.8. Bio-oilin karakterizasyonu 167
4.1.8.1. Fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları 167
4.1.8.2. Bio-oilin FTIR spektrumu sonuçları 168
4.1.8.3. Bio-oilin ^{1}H−NMR spektrumu sonuçları 169
4.1.8.4. Bio-oilin kolon kromatoğrafisi sonuçları 171
4.1.8.5. *n*-Pentan fraksiyonunun GC-MS spektrumu sonuçları 174
4.2. Çörekotu Numunelerinin Antioksidan Aktivite Sonuçları 176
4.2.1. Yağ içeriği analiz sonuçları 176
4.2.2. Toplam fenolik madde içeriği sonuçları 177
4.2.3. DPPH serbest radikal giderim sonuçları 178
4.2.4. İndirgeme gücü kapasite tayini sonuçları 181
4.2.5. Toplam antioksidan aktivite sonuçları 182
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 185
6. KAYNAKLAR 190
ÖZGEÇMİŞ 210

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının rezerv, üretim ve tüketim miktarları	7
Çizelge 2.2. Türkiye'nin 2000-2004 yılları arasındaki birincil enerji kaynakları üretim miktarları	11
Çizelge 2.3. Türkiye'nin 2000-2004 yılları arasındaki birincil enerji kaynakları tüketim miktarları	12
Çizelge 2.4. Türkiye'nin 2004 yılı itibariyle birincil enerji kaynakları rezerv miktar ve ömürleri	13
Çizelge 2.5. Ülkemiz de ve dünyada 2004 yılı elektrik üretiminde birincil enerji kaynaklarının payı	14
Çizelge 2.6. Ülkemizde 2003–2005 yılları arasında hidroelektrik enerji üretiminin, toplam enerji üretimi içindeki payı	16
Çizelge 2.7. Türkiye'de mevcut olan tarımsal atıkların potansiyeli ve enerji içerikleri	26
Çizelge 2.8. Türkiye'nin hayvansal atık potansiyeli, biyogaz ve taşkömürü eşdeğeri	27
Çizelge 2.9. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleri, elde edilen ürünler ve uygulama alanları	32
Çizelge 2.10. Günümüzde yaygın kullanım alanı bulan biyokütle piroliz teknolojileri ve bu teknolojilere ait değişkenlerin değerleri	57
Çizelge 2.11. Pirolitik sıvı ürünlerle bazı geleneksel yakıtların (dizel ve ağır fuel-oil) yakıt özellikleri bakımından kıyaslanması	70
Çizelge 2.12. Biyokütle pirolizinden elde edilen ikincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri	73
Çizelge 2.13. Bazı bitkisel yağların tokoferol içerikleri (mg/kg yağ)	85
Çizelge 2.14. Sentetik ve yağlı tohum antioksidanlarının kıyaslanması	94
Çizelge 2.15. Türkiye'de çörekotu tohumu için 2001-2003 yılları arasında gerçekleşen ithalat-ihracat verileri ve döviz karşılıkları	101
Çizelge 4.1. Çörekotu tohum ve pres küspesinin ön analiz sonuçları	143
Çizelge 4.2. Çörekotu küspesinin elementel analiz sonuçları	143
Çizelge 4.3. Çörekotu ile düşük ısıtma hızında (10ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC) gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	146
Çizelge 4.4. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC) gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	147
Çizelge 4.5. Çörekotu küspesi ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC) gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	148
Çizelge 4.6. Çörekotu ile düşük ısıtma hızı (10ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	152

Çizelge 4.7. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	152
Çizelge 4.8. Küspe ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	153
Çizelge 4.9. Çörekotu ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	155
Çizelge 4.10. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	156
Çizelge 4.11. Çörekotu ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı alıkonma zamanlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	158
Çizelge 4.12. Çörekotu ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı yoğunlaşma sıcaklıklarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	159
Çizelge 4.13. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı azot gazı akış hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	161
Çizelge 4.14. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı doğal zeolit oranlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	163
Çizelge 4.15. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı genleştirilmiş perlit oranlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları	165
Çizelge 4.16. Optimum şartlarda elde edilen bio-oilin fiziksel ve kimyasal özellikleri	167
Çizelge 4.17. Bio-oilin ^{1}H−NMR spektrumunda değişik hidrojen türlerine ait olan kimyasal kayma değer aralığı ve Şekil 4.19'daki spektruma ait hidrojen türlerinin % mol değerleri	171
Çizelge 4.18. Bio-oilin kolon kromatoğrafisi alt fraksiyonların ve n-pentanda çözünen ve çözünmeyen (asfaltenler) fraksiyonların % miktarları	172
Çizelge 4.19. n-Pentan alt fraksiyonunda bulunan n-alkan bileşikler ve % miktarları (alan olarak)	175
Çizelge 4.20. Farklı kökenli çörekotu tohumlarının sabit yağ içerikleri	176
Çizelge 4.21. Farklı kökenli çörekotu tohumlarının toplam fenolik madde içerikleri (mg GAE/g kuru ekstrak veya mg GAE/g kuru tohum)	178
Çizelge 4.22. Farklı çörekotu tohumlarının ve sentetik antioksidan maddelerin serbest radikal süpürme etkisi	179
Çizelge 4.23. Farklı çörekotu tohumlarının ve sentetik antioksidan maddelerin IC_{50} (mg/mL) sonuçları	180

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. 2030 yılına kadar tahmini dünya enerji tüketimi	10
Şekil 2.2. Çeşitli katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı	33
Şekil 2.3. Termokimyasal prosesler, ara taşıyıcılar, elde edilen ürünler ve uygulama alanları	35
Şekil 2.4. Biyokütlenin yanma prosesi ve elde edilen ürünler	37
Şekil 2.5. Biyokütle gazlaştırması ve elde edilen gaz ürünün uygulama alanları	39
Şekil 2.6. Sıvılaştırma prosesinin akış diyagramı	42
Şekil 2.7. Biyokütle pirolizi ve elde edilen ürünlerin uygulamaları	44
Şekil 2.8. Trigliseritlerin pirolizi için reaksiyon mekanizması	48
Şekil 2.9. Bitkisel yağlardan metil ester (biyodizel) üretimi akış diyagramı	50
Şekil 2.10. Biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen birincil ve ikincil ürünler	68
Şekil 2.11. Bazı serbest radikal kaynakları	74
Şekil 2.12. Yaygın olarak kullanılan galatların kimyasal yapıları	78
Şekil 2.13. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA) izomerleri kimyasal yapıları	79
Şekil 2.14. BHT'nin kimyasal yapısı	80
Şekil 2.15. *tert*-Butilhidroksikinon'un kimyasal yapısı	81
Şekil 2.16. Nordihidroguairatik asit (NDGA)'in kimyasal yapısı	82
Şekil 2.17. Tokoferoller ve tokotrienollerin kimyasal yapıları	84
Şekil 2.18. Askorbik asitin çeşitli formları ve onun radikallerle reaksiyonu	86
Şekil 2.19. Flavonoitlerin kimyasal yapısı	88
Şekil 2.20. Gıdalarda yaygın olarak bulunan karatonoit antioksidanların kimyasal yapıları	90
Şekil 2.21. Bitkisel besinlerde yaygın olarak bulunan fenolik asitlerin kimyasal yapıları	92
Şekil 2.22. 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil ($DPPH^{\bullet}$) radikalinin antioksidan molekülü ile etkileşimi	97
Şekil 2.23. Çörekotu (Nigella *sativa* L.) bitkisi	100
Şekil 3.1. Piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı piroliz sistemi	134
Şekil 4.1. Çörekotu tohum ve küspesinin ayrımsal elek analiz sonuçları	144
Şekil 4.2. Çörekotu tohum ve küspesinin toplamlı elek analiz sonuçları	145
Şekil 4.3. Çörekotu ile düşük ısıtma hızında (10ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	147
Şekil 4.4. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	148
Şekil 4.5. Çörekotu küspesi ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	149
Şekil 4.6. Çörekotu ve küspesi ile yüksek ve düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin % verim dağılımı	150

Şekil 4.7. Çörekotu ile düşük ısıtma hızı (10ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	152
Şekil 4.8. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	153
Şekil 4.9. Küspe ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	154
Şekil 4.10. Çörekotu ile farklı ısıtma hızlarında, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	155
Şekil 4.11. Küspe ile farklı ısıtma hızlarında, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	156
Şekil 4.12. Çörekotu ile farklı alıkonma zamanlarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	158
Şekil 4.13. Çörekotu ile farklı yoğunlaşma sıcaklıklarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	160
Şekil 4.14. Küspe ile farklı azot gazı akış hızlarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	162
Şekil 4.15. Küspe ile farklı doğal zeolit miktarlarıında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	163
Şekil 4.16. Küspe ile farklı genleştirilmiş perlit miktarlarıında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı	165
Şekil 4.17. İki farklı katalizörün kullanılmasıyla elde edilen bio-oil ürünü % verim dağılımı	166
Şekil 4.18. Bio-oilin FTIR spektrumu	169
Şekil 4.19. Bio-oilin ^{1}H−NMR spektrumu	170
Şekil 4.20. Bio-oilin ve alt fraksiyonların FTIR spektrumu	173
Şekil 4.21. *n*-Pentan alt fraksiyonunun GC kromatoğramı	174
Şekil 4.22. Çörekotu ve sentetik antioksidan numunelerinin serbest radikal süpürme etkisi	180
Şekil 4.23. Çörekotu tohum ve sentetik antioksidanların indirgeme kapasiteleri	181
Şekil 4.24. Beta karoten bozunma hızı	183
Şekil 4.25. *β*-Karoten-Linoleik asit yöntemiyle, farklı kökenli çörekotu ve sentetik antioksidan maddelerin antioksidan aktivitesi	183

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
BHA	Bütillenmiş Hidroksianisol
BHT	Bütillenmiş Hidroksitoluen
Cq	Katı Miktarı
cSt	Santi Stokes
Cy	Katı Verimi
dp	Parçacık Boyutu
DPPH•	1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikali
EPO	Evening Primrose Oil
ETBE	Etil Tersiyer Bütil Eter
FTIR	Fourier Transform Infrared
FAE	Ferulik Asit Eşdeğeri
GAE	Gallik Asit Eşdeğeri
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
GJ	Giga Joule (10^9 Joule)
GWh	Giga Watt Saat
Gy	Gaz Verimi
HTU	Hydro Thermal Upgrading
^{1}H−NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
İ	İnhibisyon
KEP	Kilo Eşdeğer Petrol
kJ	Kilo Joule (10^3 Joule)

kWh	Kilo Watt Saat
LPG	Liquefied Petroleum Gas
MJ	Mega Joule (10^6 Joule)
MT	Milyon Ton
MTBE	Metil Tersiyer Bütil Ester
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MW	Mega Watt
MWe	Mega Watt Elektrik
MWt	Toplam Mega Watt
NDGA	Nordihidroguairatik asit
PEE	Petrol Enerjisi Eşdeğeri
PG	Proplil Gallat
PJ	Peta Joule (10^{15} Joule)
Py	Piroliz Verimi
TBHQ	Tersiyer Bütil Hidrokinon
TCA	Trikloroasetik Asit
TEP	Ton Eşdeğer Petrol
Tq	Bio-oil Miktarı
TT	Tera Ton (10^{12} Ton)
Ty	Bio-oil Verimi
Wq	Sulu Faz Miktarı
Wy	Sulu Faz Verimi

1. GİRİŞ

Bir ülkenin hem sosyal hem de ekonomik gelişiminin lokomotifi ve en önemli ihtiyaçlarından birisi enerjidir. Bu nedenle de ülke yönetiminde bulunan üst düzey yöneticilerin en önemli görevleri arasında, ülkenin ihtiyacı olan enerjiyi, öncelikli olarak kendi öz enerji kaynaklarından olmak üzere, çevre dostu teknojilerin verimli bir şekilde kullanılması vasıtasıyla ucuz, kesintisiz ve güvenilir bir şekilde elde etmektir. Bir ülkenin gelişmişlik düzeyini enerji bakımından ele aldığımızda, karşımıza iki önemli parametre çıkıyor. Bunlardan ilki, o ülkede kişi başına düşen enerji tüketimi, diğeri ise enerji yoğunluğudur. Kişi başına düşen enerji tüketiminin yüksek olması; ekonomik faaliyetlerin (ileri teknolojiye dayalı modern üretim tesisleri, elektrikle çalışan alet sayısı, vs.), taşıma araçlarının ve konforlu barınma mekân sayılarının sürekli artış eğilimi içinde olduğunu gösterir. Enerji yoğunluğu ise; aynı miktar enerji ile daha çok katma değer üretilmesidir. Sonuç olarak, bir ülkenin enerji açısından gelişmişlik düzeyini yakalayabilmesi için, kişi başına düşen enerji tüketimini artırırken, enerji yoğunluğunu düşürmesi gerekir.

Kişi başına düşen enerji tüketim oranları incelendiğinde, Ülkemizin %0,8'lik oranla (48 GJ) dünya otalamasının ¾'lük kısmına sahip olduğu, ancak bu oranın dünyanın gelişmiş ülkelerinde kişi başına düşen enerji tüketim oranlarının çok altında olduğunu görmekteyiz. Örneğin 2001 yılı verilerine göre, kişi başına düşen enerji tüketiminin Türkiye'de 1,056 KEP, ABD'de 7,979 KEP, Kanada'da 7,985 KEP, Almanya'da 4,264 KEP, Fransa'da 4,360 KEP ve Japonya'da 4,093 KEP olarak, 2000 yılında 8,15 KEP/US$ olan enerji yoğunluğunun ise 9,01 KEP/US$ olarak gerçekleştiği belirtilmektedir. Bu değerlere baktığımızda, gelişmişlik alanında enerji açısından birçok ülkenin gerisinde olduğumuzu görüyoruz.

2001 yılı verilerine göre, dünyada 8800 MTEP enerji tüketildiği ve tüketilen bu enerjinin yaklaşık olarak %40'nın petrolden, %25'inin kömürden, %24,7'sinin doğal gazdan %7,6'sının nükleerden ve %2,6'sının hidroelektrikten elde edildiği belirtilmiştir. Bu oranlara bakıldığında enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %90'lık kısmının fosil kökenli kaynaklardan sağlandığını görmekteyiz. Türkiye'de aynı yıl enerji tüketimi 77 MTEP olarak gerçekleşirken bunun ancak %34,16'sını

(26,3 MTEP) kendi ulusal enerji kaynaklarından, geriye kalan %65,84'lük kısmını ithalat yoluyla karşılamıştır. Ülkemiz 2002 yılında tükettiği petrolün %90'nını (%44'ü birincil enerji tüketiminin) ve doğal gazın ise neredeyse tamamını (%12'si birincil enerji tüketiminin) ithalat yoluyla karşılamış ve bedel olarak, ham petrol ve ürünleri için $5,3x10^9$ $, doğal gaz ve petrol gazlarına ise $2,8x10^9$ $ olmak üzere toplamda $8,1x10^9$ $ döviz ödemiştir.

Gerek endüstriyel gelişimini tamamlama gerekse sosyo-ekonomik bakımdan gelişmiş ülkeler (ABD, Almanya, Fransa, Kanada, İngiltere, Japonya vs.) düzeyine ulaşma çaba ve gayreti içinde olan Türkiye'de, enerji talebindeki, ortalama %7 oranında gerçekleşen yıllık artış göz önüne alındığında, enerji tüketimimiz içinde ithalat payının %78'e ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Ülkemizde ve dünya genelinde, önceki yıllarda yaşanmış olan enerji krizleri, enerji ihtiyacının büyük bir bölümünün (~%90) fosil kökenli kaynaklardan elde ediliyor olması, bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında çevre üzerinde oluşturulan olumsuz etkiler (hava kirliliği, gürültü kirliliği, vs.), süreklilik açısından en önemlisi de yapılan araştırmalara göre, bu kaynaklardan (bilinen mevcut rezervlerin), kömürün 240 yıl, doğal gazın 65 yıl ve petrolün 45 yıl sonra tükeneceği endişesi, ülke yöneticilerini ve bilim adamlarını, bu kaynakların yerine alternatif olabilecek çevre dostu yeni kaynaklar bulmaya yönlendirmiştir.

Bugün dünyada ve ülkemizde, alternatif enerji kaynaklarına (hidrolik, rüzgâr, güneş, jeotermal ve biyokütle), gerek çevre dostu yakıtlar olmaları ve gerekse yenilenebilir kaynaklar olmaları nedeniyle, geleceğin enerji kaynakları olarak bakılmaktadır. Bu kaynaklar arasında yer alan biyokütle, hem potansiyel hem de tür çeşitliliği açısından daima araştırmacıların dikkatini çekmiş ve onları üzerinde araştırmalar yapmaya yönlendirmiştir.

Dünyadaki yıllık üretiminin 0,1–1 TT olduğu tahmin edilen biyokütlenin, dünya enerji tüketiminin %15'ini ve gelişmekte olan ülkelerin ise enerji tüketiminin yaklaşık olarak %43'ünü karşıladığı ifade edilmektedir. Biyokütle açısından Ülkemizin durumuna göz attığımızda; potansiyel ve çeşitlilik bakımından çok iyi durumda olan ülkemizde, 2001 yılında 117 MT olan biyokütle potansiyelinin enerji değerinin 32 MTEP (Balat 2006, Demirbaş ve Bakış 2004, Demirbaş ve İlten 2004) olduğu, 15,5 MTEP enerji potansiyeli olan 54,4 MT'luk kısmını tarımsal atıkların

oluşturduğu ve aynı zamanda yaş ve kuru tarımsal atıkları (4,8 MTEP), hayvansal atıklar (2,4 MTEP), orman ve endüstriyel odun atıkları (4,3 MTEP), şehir atıkları (1,3 MTEP) ve yakıt odunu (4,2 MTEP) olmak üzere toplam elde edilebilecek enerji değerinin 17,0 MTEP olduğu belirtilmiştir (Demirbaş ve ark. 2006a).

Bu biyokütle kaynakları arasında tarımsal atıkların, özellikle de, yağlı tohum (kolza, soya, ayçiçek v.b.), elyaf (keten, kenevir, sorgum, v.b.), karbonhidrat (patates, pancar, enginar, mısır, buğday v.b.) ve protein (bezelye, fasulye, buğday, v.b.) bitkilerinin üretiminden oluşan atıklar (dal, saman, sap, koçan, yaprak, kök, kabuk, v.b.), aynı zamanda bu ürünlerin endüstriyel olarak değerlendirilmesi sonucunda oluşan yan ürünler (posa, melas, kabuk, küspe, v.b.), çeşitli enerji dönüşüm teknolojileri ile günümüz yakıtlarına alternatif olabilecek çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilmektedirler (Gümüş ve Binark 2004).

Dünya nüfusunun giderek artış göstermesinin sonucu olarak, tüketilen gıda maddelerinin miktarı da artış göstermiştir. Günümüzde, gıda maddeleri arasında en önemli yeri, hiç şüphesiz bitkisel yemeklik yağlar teşkil etmektedir. Türkiye'nin enerjiden sonra dışa bağımlı olduğu ikinci alan ise, bitkisel yemeklik yağ açığıdır. Ülkemizde 2003 yılı verilerine göre, kişi başına düşen yağ tüketimi 17,6 kg/yıl olarak gerçekleşmiş olup aynı yıl sadece 853,540 ton yağ üretimi yapılabilmiştir. Türkiye'nin nüfusu göz önüne alındığında bu rakam bize, yıllık yağ açığımızı kapatmak için yaklaşık olarak 300 bin ton daha yağ üretmemiz gerektiğini göstermektedir. Ülkemiz 2003 yılında yaklaşık 1,400 bin ton yağlı tohum ithalatı için 400 milyon US$ ve 900 bin ton ham yağ ithalatı için yaklaşık 450 milyon US$ olmak üzere, yağlı tohum, ham ve rafine yağ ile yağlı tohum küspesi için yaklaşık olarak 1 milyar US$ döviz ödemiştir (Kolsarıcı ve ark. 2005).

Sonuç olarak ülkemizin, her türlü yağ bitkisinin üretimi için gerek coğrafi yapıdan gerekse de iklim koşulları bakımından uygun yapıya sahip olmasına rağmen, bu gün hala bu açığın giderek artış eğiliminde olması düşündürücüdür.

Son zamanlar da doğal ürünlerin tüketimindeki artış (baharat, halk hekimliğinde, gıda katkı maddesi, çeşitli kozmetik ve ilaç preparatlarının hazırlanmasında, v.b.) nedeniyle, tıbbi ve aromatik açıdan önemli olan bir çok bitki türü, dünya pazarında sürekli olarak artış eğilimde olan önemli bir paya sahip olmuştur.

Ülkemizde tarımı yapılan az sayıdaki bitki türünün, bir kısmı bitkisel drog (çoğunlukla baharat olarak kullanılan) niteliğinde olup, bir kısmı da tıbbi ve aromatik bitki niteliğindedir. Ancak tıbbi ve aromatik türlerin ülkemizde bu yönde kullanımı sınırlıdır. Oysa birçok Avrupa ülkesinde bu türlerden, ya doğrudan ilaç yapımında sağlık ürünleri (wellness products) olarak, yâda gıda tamamlayıcıları (food supplements) olarak yararlanılmaktadır.

Türkiye'de son yıllarda ithal doğal sağlık ürünlerinin kullanımındaki artış sebebiyle, yurtdışından sürekli artan şekilde bitkisel kökenli ilaç ve sağlık ürünleri (*Aloe vera* ürünleri, EPO (evening primrose oil), çörekotu yağı kapsülleri, v.b.) ithal edilmektedir (Özgüven ve ark. 2005). Bu ürünlerin yapımında kullanılan ve tarımı ülkemiz koşullarına uygun olan bitki türlerinin belirlenmesi ve en kısa zamanda tarımına başlanması, hem tarımının yapıldığı yörenin sosyo-ekonomisi açısından, hem de ülke ekonomisi bakımından önem arz etmektedir.

Tıbbi ve aromatik bitki sınıfına giren çörekotu "black cumin (Nigella sativa L.)" bitkisinin tarımı, ülkemizde sınırlı ölçeklerde başta Afyon, Burdur, Isparta, Kütahya ve Konya olmak üzere bir çok ilimizde üretilmektedir (Baytop 1984). Bu bitkinin tohumu ve kimyasal bileşimi üzerine yapılan çok sayıda bilimsel araştırma neticesinde, çörekotunun birçok farmakolojik özelliğinin (antioksidan, anti-kanser, anti-ülser, anti-bakteriyel, anti-mikrobiyal, ant-tümör, anti-parazitik, v.b.) olduğu belirlenmiştir (Ali ve Blunden 2003, Salem 2005).

Ülkemizde endüstriyel amaçlı olarak sadece çörekotu yağı üretimi yapan az sayıda işletme vardır. Bu bitkinin tohumları daha çok baharat amaçlı ve gıda katkı maddesi olarak kullanım alanı bulmaktadır. Türkiye 2002 yılında 764 ton çörekotu tohumu ithal ederken, 102 ton ihracat gerçekleştirmiş ve aradaki 662 tonluk ithalat farkı için 128000 US$ döviz ödemiştir (Özgüven ve ark. 2005).

Tohumun yağ içeriğinin %32–40 arasında olması, yağ asitleri içeriğinin günümüzde kullanılan yemeklik yağ değerlerine yakın değerler taşıması ve farmakolojik yönden birçok faydalı özelliğe sahip olması gibi durumlar göz önüne alındığında, bu bitki tohumunun hem yağ kaynağı olarak, Avrupa ülkelerinde olduğu gibi bir çok endüstriyel alanda (kozmetik, gıda ve ilaç katkı maddesi, v.b.) değerlendirilmesi ve hem de bu alanlarda üretim yapan işletmelerin sayısının artırılması sonucunda, bu işletmelerin yan ürünü olan ve direkt olarak hayvan yemi

olarak kullanım alanı bulamayan (Atta 2003) pres küspesinin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi, hem ülke ekonomisine hem de tarımının yapıldığı yörelerin sosyo-ekonomik bakımdan kalkınmasına çok önemli miktarda katkı yapacaktır.

Bu çalışmamızın birinci aşamasında, Türkiye'nin değişik yörelerinde temin edilen ve Mısır ülkesine ait çörekotu tohumlarının antioksidan aktivitelerini belirlemek amacıyla, metanolik ekstraktları üzerinde çeşitli antioksidan aktivite belirleme çalışmaları yapmak ve elde edilen sonuçları birbiriyle kıyaslayarak üretim için en uygun yöreyi belirlemektir. Son aşaması ise alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesidir. Bu aşamada, çörekotu tohumu ve küspesini; biyokütlenin alternatif yakıtlara dönüştürülmesi teknolojileri içerisinde en ekonomik, en verimli olması yanında, hidrokarbonca zengin petrol türevi sıvı yakıt (kolay depolanabilir, taşınabilir ve ölçülebilir, v.b. özellikleri olan) üretimi için en uygun yöntem olan piroliz işlemine (Pehlivan ve ark. 2000, Pütün ve ark. 1996) tabi tutmak ve elde edilen sıvı ürünün hem verimi hem de standart yakıt özellikleri üzerine, çeşitli piroliz parametrelerinin etkisini inceleyerek optimum şartları belirlemektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Enerji ve Kaynakları

İçinde bulunduğumuz yüzyılın en önemli özelliği, sanayileşmenin ve toplumsal kalkınmanın insan yaşamında giderek daha ön plana çıkmış olmasıdır. Sanayileşmeyi ve toplumsal kalkınmayı sağlayan en önemli etkenlerden biri enerjidir (Uzun ve ark. 2000). Bugün hem ülkemizde hem de bütün dünya ülkelerinde, hızlı nüfus artışına ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerjiye olan talep sürekli olarak artmaktadır. Bu sürekli artış eğiliminde olan enerji talebini karşılamada (~%90) büyük ölçüde fosil kökenli birincil enerji kaynaklarından (petrol, kömür ve doğal gaz) faydalanılmaktadır.

Dünyada sürdürülebilir gelişmenin sağlanması bakımından önemli olan enerji kaynaklarının rezervleri sınırlı olması ve bu kaynakların yakın bir gelecekte tükenecek olması endişesi, ayrıca bu kaynakların direkt yâda çeşitli enerji türlerine dönüştürülmesi sırasında çevre üzerinde oluşturulan olumsuz etkiler (sera etkisine ve küresel ısınmaya bağlı iklim değişiklikleri, buzulların erimesi, kıyı ovaların sular altında kalması, yağış rejimlerinin değişmesi, kurak ve yarı kurak alanların oluşması, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması, v.b.) yol açması (Noyan 2000) gibi olumsuzluklar, bu kaynakların yerine alternatif olabilecek yeni çevre dostu kaynakların bulunmasını zorunlu hale getirmiştir.

Dünya enerji talebinin %88'lik bir dilimini karşılayan birincil enerji kaynaklarından petrol, kömür ve doğal gazın yerini alabilecek potansiyele sahip olan alternatif enerji kaynaklarının en önemli özellikleri, çevre dostu (düşük kükürt ve azot içeriği) ve enerji sürekliliği bakımından yenilenebilir olmalarıdır.

Bu çevre dostu enerji kaynakları arasında yer alan, dünya enerji tüketiminin %15'lik kısmını karşılayan, özellikle de gelişmekte olan ülkelerde %43'lere varan oran da en geniş uygulama alanı bulan biyokütledir.

Biyokütle ye örnek olarak ağaçları, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri, otları, yosunları, denizlerdeki algleri, evlerden atılan meyve sebze artığı gibi

tüm organik çöpleri, hayvan dışkılarını, tarımsal atıkları, gıda ve gübre sanayi atıklarını gösterebiliriz. Biyokütle, tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Petrol, kömür, doğal gaz gibi tükenmekte olan enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve ayrıca bunların çevre kirliliği oluşturmaları nedeni ile biyokütle kullanımı enerji sorununun çözmek için giderek önem kazanmaktadır (Türe 2001).

Bu yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun %90'nının gelişmekte olan ülkelerde yaşamaya başlayacağı varsayımı göz önüne alındığında, enerji üzerine olan ve gelecekte yürürlüğe girecek senaryoların çoğunda yer alan "21. yüzyılda biyokütle enerjisinin önemli rol oynayacağı" yönündeki ifadenin gerçekleşme ihtimalinin yüksek olduğunu görmekteyiz.

Gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye, kaynak ve çeşitlilik bakımından önemli bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyel enerji bakımından dışa bağımlı olan ülkemiz açısından son derece önemlidir.

2.1.1. Dünyada ve Türkiye'de birincil enerji kaynakları

Enerji ve enerji kaynağı seçiminde; kaynağın fiyatı, elde edilebilme kolaylığı, başka ülkelere bağımlılık derecesi ve en önemlisi de çevre ve sağlık etkileri, v.b. gibi faktörler göz önünde bulundurulmalıdır.

2001 yılı itibariyle dünyadaki birincil enerji kaynaklarının rezerv, üretim ve tüketim miktarları Çizelge 2.1'de verilmiştir (TER 2003).

Çizelge 2.1. Dünyadaki birincil enerji kaynaklarının rezerv, üretim ve tüketim miktarları.

Kaynak türü	**Rezerv**	**Üretim**	**Tüketim (MTEP)**	**%**
Petrol (milyar ton)	142,9	3,60	3510	44,27
Doğal gaz (trilyon m^3)	155,1	2217,7*	2164	27,29
Kömür (Taş kömürü + linyit, milyar ton)	984,5	2248,3	2255	28,44

*Doğal gaz üretim birimi milyon TEP

Dünyada 1999 yılında toplam enerji tüketimi 8,58 milyar ton petrol eşdeğeri enerji (MTEP) olarak gerçekleşmiştir. Bu tüketimin yaklaşık olarak %30'u elektrik üretiminde kullanılmış ve üretilen 12,5 trilyon kWh elektriğin %80'i, dünya nüfusunun % 15'ini oluşturan sanayileşmiş ülkelerde, %28'i ise dünya nüfusunun %5'ine sahip olan ABD'de tüketilmiştir. Dünyada yıllık olarak 5,1 milyar ton kömür, 3,1 milyar ton petrol ve 2,4 trilyon metreküp doğal gaz tüketildiği, bu üç fosil yakıtın bugün hala dünya birincil enerji tüketiminin %85'ini, enerji ticaretinin de %90'nını temsil ettiği belirtilmektedir (TÜBİTAK Vizyon 2023 Enerji Paneli Raporu 2003).

2003 yılında dünya kömür üretimi miktarının; 4231 milyon tonu taşkömürü ve 893 milyon tonu linyit olmak üzere 5124 milyon ton olarak gerçekleştiği belirtilmektedir (WCI 2005a).

2003 yılında yaklaşık olarak 2,6 milyar ton petrol eşdeğeri olan kömür tüketiminin, %31,9'u Çin, %22'si ABD, %7,3'ü Hindistan, %4,3'ü Japonya, %4,2'si Rusya, %3,4'ü Güney Afrika Cumhuriyeti, %3,3'ü Almanya, %1,9'u Avustralya ve geriye kalan %21,7'si ise diğer ülkeler tarafından gerçekleştirildiği belirtilmiştir (BP 2005).

Dünya kömür üretiminin yaklaşık olarak %69'luk kısmı ki, 2030 yılında %79 seviyesini göreceği tahmin edilen bu oranın elektrik üretimi amacıyla ve geriye kalanın ise daha ağırlıklı olarak ısınma, çelik ve çimento gibi endüstriyel alanlarda kullanıldığı ifade edilmiştir (WCI 2005b).

Başta fosil kökenli enerji kaynaklarından olmak üzere, dünya toplam elektrik üretiminin; %40,1'i kömürden, %19,4'ü doğal gazdan, %15,9'u hidrolikten, %15,8'i nükleerden, %6,9'u petrolden ve %1,9'u da diğer kaynaklardan 2003 yılında 16661 TWh olarak elde edildiği belirtilmiştir (IEA 2005).

Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi, kömür elektrik üretiminde kullanılan yakıtlar arasında birinci sırayı almaktadır. Ancak gelecekte, elektrik üretimi amaçlı kullanımda, kömürün payının azalacağı ve doğal gazın payında ise önemli oranda artışın olacağı ve 2030 yılına kadar kömürün bu alandaki üstünlüğünün devam edeceği belirtilmektedir (TMMOB 2006).

Elektrik üretimi noktasında kömürden sonra doğal gaz gelmektedir. 2004 yılı sonunda, dünya kanıtlanmış doğal gaz rezervinin 179,53 trilyon m^3 olduğu tahmin edilmektedir. 2004 yılında dünyada doğal gaz üretiminin 2692 milyar m^3,

tüketiminin ise 2689 milyar m^3 olarak gerçekleştiği belirtilmektedir. Dünya doğal gaz tüketiminin %70'i; Kuzey Amerika, Avrupa ve Asya bilgesinde bulunan gelişmiş ülkeler tarafından gerçekleştirilmektedir. 2020 yılında dünya doğal gaz tüketiminin 4,72 trilyon m^3'e ulaşacağı tahmin edilmektedir (TMMOB 2006).

Doğal gaz tüketimindeki bu artışın nedenin ise, elektrik enerjisi üretiminin yaygın biçimde doğal gaza endekslenmesidir.

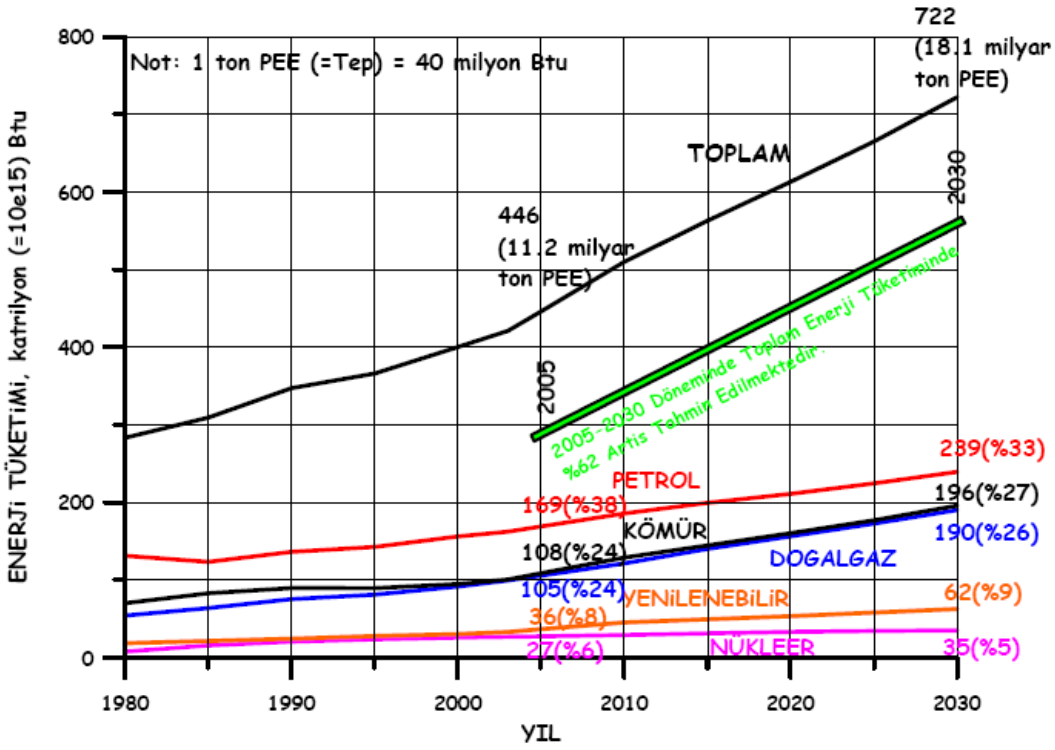
Buğun dünya genelinde kullanılan enerjinin büyük bir bölümünü yenilenemeyen fosil kökenli birincil enerji kaynakları olan kömür, petrol ve doğal gaz karşılanmaktadır. 6,5 milyarlık dünya nüfusunun 4,5 milyarının dünya ortalamasından daha düşük enerji tükettiği, 2,4 milyarının hala ticari olmayan enerji kaynaklarına (odun, bitki ve hayvan atıkları) bağlı olduğu, 1,6 milyara elektriğin ulaşmamış olduğu ve gelişmiş ülkelerde kişi başına enerji tüketiminin gelişmekte olan ülkelere göre yedi katı olduğu ifade edilmektedir (Satman 2007).

2005 yılında dünyanın birincil enerji tüketimi; %36 petrol, %28 kömür ve %23 doğal gaz'dan oluşan %87'lik kısmı fosil kökenli kaynaklardan ve geriye kalan yüzde ise hidrolik güçten ve nükleerden olmak üzere 10,5 milyar ton petrol enerjisi eşdeğeri (PEE) olarak gerçekleşmiştir (BP 2006).

2005 yılında 6,5 milyar olan dünya nüfusunun, ortalama olarak yıllık %1'lik artışla 2030 yılında 8,2 milyar ulaşacağı ve bu zaman diliminde (2005–2030) de dünya enerji tüketiminin Şekil 2.1'de görüldüğü gibi %62 oranında artacağı belirtilmektedir (EIA-DOE 2006, Satman 2007). Bu artışın sanayileşmiş ülkelerde % 25 civarında olacağı ve özellikle de başta Asya, Orta ve Güney Amerika olmak üzere gelişmekte olan birçok ülkede ise iki kat olarak gerçekleşeceği ifade edilmektedir (TMMOB 2006).

Yapılan araştırmalara göre, bugün dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan enerji kaynaklarının bilinen rezervlerinin yakın gelecekte biteceği tahmin edilmektedir. Örneğin kömür rezervlerinin 240 yıl, petrol rezervlerinin 45 yıl ve doğal gazın ise 65 yıl sonra tükeneceği ifade edilmektedir (Güven 2000).

Türkiye birincil enerji kaynakları açısından potansiyeli (toplam kömür rezervi, jeotermal ve hidrolik enerji toplamı), dünyanın bu alandaki potansiyelinin %1'lik oranına denk gelmektedir. Petrol ve doğal gaz rezervleri ise son derece kısıtlıdır.



Şekil 2.1. 2030 yılına kadar tahmini dünya enerji tüketimi.

Enerji ve tabii kaynaklar bakanlığının verilerine göre; 2004 yılında birincil enerji kaynakları üretimi 24,33 milyon ton petrol eşdeğeri (MTEP), tüketimi ise 87,81 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Bu toplam üterim miktarının; %43,2'sini toplam kömür, %9,8'ini petrol, %2,7'sini doğal gaz, %16,6'sını hidrolik ve jeotermal elektrik, %4,9'unu diğer yenilenebilir kaynaklar ve %22,8'ini ise ticari olmayan yakıtlar oluşturmuştur (EÖİKR 2006). Türkiye sadece 2004 yılı için enerji tüketiminin %72,29'una denk gelen ve 63,48 MTEP olan enerji açığını ithal yoluyla karşılamak zorunda kalmıştır.

Dünyada ve Türkiye'de ticari birincil enerji tüketimi ve kişi başına enerji tüketim oranları, 2005 yılında birincil enerji tüketimi, Türkiye için 89,7 MTEP olurken, dünya için 10537 MTEP olarak gerçekleşirken, 2004 yılı için dünyada ve Türkiye'de kişi başına birincil enerji tüketimi ise sırasıyla,1550 ve 1231 kg PEE/kişi olarak gerçekleşmiş olup, bu değer 2005 yılında Türkiye için 1276 kg PEE/kişi seviyesine ulaşmıştır (Satman 2007).

Türkiye'nin 2004 yılı itibariyle birincil enerji kaynaklarının üretim, tüketin ve rezerv potansiyelleri Çizelge 2.2, Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4'de verilmiştir (ETBK 2007).

Çizelge 2.2. Türkiye'nin 2000–2004 yılları arasındaki birincil enerji kaynakları üretim miktarları.

Yıllar	**Birimi**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**
Taşkömürü	Bin ton	2392	2494	2319	2059	1946
Linyit	Bin ton	60854	59572	51660	46168	43709
Asfaltit	Bin ton	22	31	5	336	722
Petrol	Bin ton	2749	2551	2420	2375	2276
Doğal gaz	Milyon m^3	639	312	378	561	708
Hidrolik	GWh	30879	24010	33684	35330	46084
Jeotermal (Elektrik)	GWh	76	90	105	89	93
Jeotermal (Isı)	Btep	648	687	730	784	811
Rüzgâr	GWh	33	62	48	61	58
Güneş	Btep	262	287	318	350	375
Odun	Bin ton	16938	16263	15614	14991	14393
Hayvn.ve Bitki Atık.	Bin ton	5981	5790	5609	5439	5278
Toplam	Btep	26047	24576	24259	23783	24332

Birincil enerji kaynaklarının %36'sı petrole dayalıdır. Tüketilen petrolün yaklaşık %7'si yerli üretimle karşılanmaktadır. Bunun yanında elektrik üretimi de giderek artan düzeyde yine ithal bir kaynak olan doğal gaza dayalı hale gelmiştir. Doğal gazın kurulu güç içindeki payı %35,7 dir. Elektrik üretimi 2005 yılında yaklaşık olarak 162 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. Türkiye elektrik enerjisi üretiminin, yaklaşık olarak %75'lik bir oranına tekabül eden 122268 milyon kWh'lık bölümünün termik ve yaklaşık %25'lik bir oranına karşılık gelen 39658 kWh'lık bölümünün ise hidrolik kaynaklardan elde edildiği belirtilmiştir (TMMOB 2006).

Çizelge 2.3. Türkiye'nin 2000–2004 yılları arasındaki birincil enerji kaynakları tüketim miktarı.

Yıllar	**Birimi**	**2000**	**2001**	**2002**	**2003**	**2004**
Taşkömürü	Bin ton	15525	11176	18830	17535	18904
Linyit	Bin ton	64384	61010	52039	46051	44823
Asfaltit	Bin ton	22	31	5	336	722
Petrol	Bin ton	31072	29661	29776	30669	31729
Doğal gaz	Milyon m^3	15086	16339	17694	21374	22446
Hidrolik	GWh	30879	24010	33684	35330	46084
Jeotermal (Elektrik)	GWh	76	90	105	89	93
Jeotermal (Isı)	Btep	648	687	730	784	811
Rüzgâr	GWh	33	62	48	61	58
Güneş	Btep	262	287	318	350	375
Odun	Bin ton	16938	16263	15614	14991	14393
Hayvn.ve Bitki Atık.	Bin ton	5981	5790	5609	5439	5278
Elektrik ithalatı	GWh	3791	4579	3588	1158	464
Elektrik ihracatı	GWh	-437	-433	-435	-588	-1144
Toplam	Btep	80500	75402	78331	83826	87818

Enerji alanında petrole olan bağımlılığın azaltılması için, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi yönünde gerek yurt içinde gerekse yurt dışında yoğun çaba sarf edilmelidir. Türkiye son dört yılda yerli kaynaklardan yıllık olarak yaklaşık 2,3 milyon ton petrol üretirken, 32,3 milyon ton petrol tüketmektedir. Bu rakamlardan da anlaşıldığı üzere ancak tüketimimizin %7,12'si ulusal kaynaklardan karşılanmaktadır. Bu da petrolde dışa bağımlılığımızın açık göstergesidir. Çizelge 2.2 ve 2.3'de görüldüğü gibi petrol ihtiyacının %92'si yurt dışı kaynaklardan karşılanırken, bu değer, mevcut yerli rezervin 17 yıl sonra tükeneceği ihtimali ve yeni keşiflerin olmaması durumunda 2010 yılında %98'e ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.4. Türkiye'nin 2004 yılı itibariyle birincil enerji kaynakları rezerv miktar ve ömürleri.

Kaynaklar	**Toplam**	**Rezerv Ömrü**
Taş Kömürü	$1{,}343 \times 10^9$ ton	71 yıl
Linyit	$8{,}375 \times 10^9$ ton	187 yıl
Asfaltit	$7{,}9 \times 10^7$ ton	110 yıl
Bitümler	$1{,}641 \times 10^9$ ton	
Hidrolik	127381 GWh/yıl	
Ham petrol	$42{,}8 \times 10^6$ ton	17 ay
Doğal gaz	8×10^9 m^3	4 ay
Doğal Uranyum	9129 ton	
Toryum	380000 ton	
Jeotermal Elektrik	510 MW/yıl	
Jeotermal Isı	31500 MW/yıl	
Güneş Elektrik.	25 MTEP	
Güneş Isı	87 MTEP	
Rüzgâr	10000 MW	

Türkiye'de 1976 yılında 15 milyon m^3 olan doğal gaz üretimi, Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi 2004 yılında708 milyon m^3 olarak gerçekleşmiştir. Tüketim ise, 1976 yılında 18 milyon m^3 iken, bu oran 2004 yılında 22446 milyon m^3 seviyesine ulaşmıştır. Tüketimin son 29 yılda 1247 kat artış olduğu ve 1976 yılında doğal gaz açığı % 16,67 iken her yıl artış göstererek 2004 yılında %96,85 seviyesine ulaşmıştır.

Bu artışın en büyük nedenlerinden birisi ülkemizde elektrik üretiminin yaygın biçimde doğal gaza endekslenmesidir. Türkiye ithal ettiği doğal gazı, Rusya, Nijerya, Cezayir ve İran gibi ülkelerden tedarik etmiştir.

Türkiye'de elektrik enerjisinin üretiminde kullanılacak olan doğal gaz tüketiminin toplam tüketim içerisinde 1998 de %54 olan payı 2005 yılında %64'e, 2020 yılında ise %68,5 yükselmesi öngörülmektedir. Sonuçta enerji tüketiminde doğal gaza, doğal gazda da büyük oranda Rusya'ya bağımlı olan ülkemizde, 2010 yılında tüketimin 40 milyar m^3, 2020 de ise 45 milyar m^3 seviyelerine ulaşacağı tahmin edilmektedir (TMMOB 2006).

Ülkemizde doğal gaz ve petrol rezervlerinin Çizelge 2.4'de görüldüğü gibi sınırlı olmasına karşın, görünür rezerv miktarı 560 milyon ton olan yaklaşık 1,3 milyar ton taş kömürü ve 8,3 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Çizelge 2.3'de görüldüğü gibi 2002 yılı itibariyle kömür üretimi toplam olarak 11,64 milyon ton petrol eşdeğeri olarak gerçekleşirken, 1980'li yıllardan itibaren sürekli bir azalış

eğilimine giren taş kömürü üretimi 2004 yılında 1,946 milyon ton üretim seviyesini görürken, linyit üretimi de, aynı şekilde 1998 yılından itibaren düşüş eğilimi göstermiş ve 2004 yılında 4,3709 milyon ton seviyesine düşmüştür. Linyit üretimindeki bu azalma, elektrik üretiminin ağırlıklı olarak doğal gaza kaydırılmasıdır.

Ülkemizde ve dünyada elektrik üretiminde birincil enerji kaynaklarının % payları Çizelge 2.5'de verilmiştir (ETBK 2007, WCI 2005a). Türkiye'de 1990 yılında 57543 GWh olan elektrik üretimi, 2004 yılında 2,62 kat artışla 150698 GWh seviyesine ulaşmıştır. 2004 yılı elektrik üretiminde birincil kaynakların % pay değerlerine baktığımızda; Türkiye üretiminde en büyük paya (%40,6) doğal gaz ve LPG toplamı sahip olurken, dünyada ise %39,1'lik payla kömürün sahip olduğu belirtilmiştir.

Büyük bir çoğunluğunu ithalat yoluyla tedarik ettiğimiz doğal gazın, elektrik enerjisi üretiminde kullanım oranının hızlı bir şekilde artması, zaten dışa bağımlı olan ülkemizi daha da bağımlı hale getirecektir.

Çizelge 2.5. Ülkemizde ve dünyada 2004 yılı elektrik üretiminde birincil enerji kaynaklarının payı

Kaynaklar	Türkiye Üretimindeki Payı (%)	Dünya Üretimindeki Payı (%)
Kömür	16,6 + (6,1)*= 22,7	39,1
Doğal gaz	(40,6)**	17,4
Hidrolik	30,7	17,1
Petrol	5,9	7,9
Nükleer	-	1,9
Diğer	0,1	1,6

* İthal payı, ** LPG + Doğal gaz

Ülkemizin enerji bakımından dışa olan bağımlılığını azaltmak için yapılması gereken; ülkemizin ihtiyacı olan enerjiyi, öncelikli olarak kendi yerli kaynaklarımızdan olmak kadıyla, ucuz güvenilir ve süreklilik arz edecek biçimde tedarik etmek olmalıdır.

2.1.2. Dünyada ve Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynaklarının durumu

Bu gün dünyadaki gelişmekte olan birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de nüfus artışına paralel olarak enerji gereksinimi artmaktadır. Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl %4-5 oranında artış göstermektedir. Bu enerji gereksinimin çoğunluğu günümüzde hala fosil kökenli yakıtlardan (petrol, kömür ve doğal gaz) karşılanmaktadır. Bu yakıtların yenilenebilir olmaması ve mevcut kullanılabilir rezervlerinin yakın gelecekte tükenecek olması endişesi, fosil yakıt kullanımından kaynaklanan sera gazlarının atmosferdeki konsantrasyonunun artması ve bunun doğal sonucu olarak da küresel ısınma nedeniyle dünya ortalama sıcaklığının son 1000 yılın en yüksek seviyesine ulaşması, hava kirliliğinin ve anormal iklim değişiklilerinin sebep olduğu doğal felaketlerin (sel, fırtına, v.b.) belirgin bir şekilde artış göstermesi gibi olumsuz etkenler insanoğlunu; temiz, hammadde bağımlısı olmayan, yenilenebilir ve çevre dostu olan yeni enerji kaynakları (güneş, jeotermal, hidrolik, rüzgâr, biyokütle, v.b.) bulmaya sevk etmiştir. Bugün birçok kuruluş tarafından hazırlanan raporlara göre 2060 yılında dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %60'nın, sadece enerji kaynağı olarak değil aynı zamanda doğaya ve insan sağlığına zarar vermemesi açısından da oldukça önemli olan yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanacağı ifade edilmektedir.

Ülkemiz fosil yakıt kaynakları bakımından fakir olmasına karşın, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları bakımından oldukça zengin sayılabilir. 2004 yılında ülkemizde genel enerji tüketimi 87,8 MTEP olarak gerçekleşmiş olup, bu tüketimin %12'lik kısmı yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Bu yenilenebilir enerjinin %57,2'lik kısmını biyokütle, %30,2'sini hidrolik ve geri kalan kısmını ise diğer yenilenebilir kaynaklar (jeotermal, rüzgâr, güneş) oluşturmaktadır.

2.1.2.1. Hidrolik enerjisi

Hidroelektrik enerji, elektrik enerjisi üretmek için birincil güç kaynağı olarak akarsuların potansiyel enerjisinden faydalanılmak üzere üretilen enerjidir

(Angın 1999). Ülkemiz, hidroelektrik potansiyeli bakımından oldukça zengindir. Türkiye'nin hidroelektrik kapasitesi; dünyanın toplam potansiyelinin %1'i kadardır. Türkiye'nin teorik hidroelektrik potansiyeli 433 milyar kWh/yıl'dır. Bunun teknik olarak değerlendirilebilir kısmı ise 216 milyar kWh/yıl olup, bunun 130 milyar kWh/yıl'lık oranı teknik ve ekonomik potansiyeli temsil etmektedir (Atılgan 2000, DİSER 2006). Bu da demek oluyor ki, ülkemizde yılda 86 milyar kWh'lik enerjinin denize akması ve bunun da getirdiği maddi zarar değeri yıllık 6 milyar $'dır.

Ülkemizde 2003-2005 yıl aralığında hidroelektrik enerji üretiminin toplam enerji üretimi içindeki durumu Çizelge 2.6'da görülmektedir (DİSER 2006).

Çizelge 2.6. Ülkemizde 2003–2005 yılları arasında hidroelektrik enerji üretiminin, toplam enerji üretimi içindeki payı.

Yıl	**2003**	**2004**	**2005**
Toplam elektrik enerjisi üretimi (milyar kWh)	140,3	151,3	161
Hidroelektrik enerjisi üretimi (milyar kWh)	35,3	47,6	42
Hidroelektrik enerjinin toplam enerji içindeki payı (%)	25	32	27

Çizelge 2.6'da verilen 2005 yılı verilerine baktığımızda, 2005 yılında hidrolikten elektrik üretimi 42 milyar kWh olarak gerçekleşmiş olup, bu değer teknik ve ekonomik potansiyelin %32,31'lik kısmına tekabül etmektedir.

Hidroelektrik enerji, dünyada üretilen toplam elektrik enerjisinin yaklaşık %20'sini sağlamaktadır. Hidroelektrik, 65 ülkenin ulusal elektriğinin %50'sini, 32 ülkenin %80'nini ve 13 ülkenin de enerji ihtiyacının neredeyse tamamını karşılamaktadır. Dünyanın en fazla hidroelektrik enerji üreten ülkesi konumundaki Kanada'nın 2002 yılı üretimi 353 milyar kWh olup 27 Avrupa ülkesinin toplamına çok yakın olduğu ifade edilmiştir (TMMOB 2006).

Dünya genelinde 14 trilyon kWh'lik değerlendirilebilecek hidrolik kapasitesinin olduğu, Avrupa da ve Kuzey Amerika da bu kapasitenin %60'lık bölümünün kullanıldığı, buna karşın dünyanın geri kalanında ise ancak %9-10'luk bir potansiyelin kullanıldığı ifade edilmektedir (Angın 1999). Dünyada bir çok ülke enerji ihtiyacının %25'ten fazlasını bu kaynaktan karşılarken ülkemizde ise ancak enerji ihtiyacının %40'lık kısmı bu kaynaktan karşılanmaktadır (Pamukçu ve Konak 2006).

Ülkemizdeki hidroelektrik santrallerinin mevcut durumuna gelince, Türkiye 36697 MW (716 HES)'lik potansiyele sahiptir. Bunun 19857 MW (%54,11)'lik kısmı proje aşamasında, 3962 MW (%10,80)'lik kısmı ise inşa halinde ve geri kalan 12878 MW (138 HES) olan %35,09 lık kısmı ise işletme halindedir. Bu işletme halinde olan santrallerin 10380 MW (55 HES) lik kısmı DSİ ve 2498 MW (83 HES)'lık kısmı ise diğer özel kuruluşlar tarafından işletilmektedir.

Ülkemizdeki; 1260 MW'lık Keban, 1800 MW'lık Karakaya ve 2400 MW'lık Atatürk santralleri en önde gelen hidroelektrik üretim tesisleridir.

2.1.2.2. Rüzgâr enerjisi

Alternatif enerji kaynakları içerisinde en az hidrojen enerjisi kadar faydalı olabilecek bir enerji kaynağı da rüzgârdır. Temiz, bol, yenilenebilir olmasının yanı sıra tüm dünya genelinde faydalanma imkânı olan bir kaynaktır. Rüzgâr türbini adı verilen çok büyük pervaneli, yüksek kuleler aracılığıyla rüzgâr enerjisi elektriğe dönüştürülür.

Ülkemiz genelinde olmasa da Türkiye'nin Eğe, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyıları rüzgâr potansiyeli bakımından oldukça zengin sayılabilecek durumdadır (Öztopal ve ark. 2000). Elektrik İşleri Etüt İdaresi tarafından 113 istasyonun saatlik rüzgâr kayıtları temel alınarak yapılan değerlendirme çalışması neticesinde, Türkiye'nin ortalama rüzgâr hızı 2,5 m/s, yıllık ortalama rüzgâr gücü yoğunluğu ise 24 W/m^2 olarak ifade edilmiştir. Aynı zamanda yerleşim yerleri dışındaki 10 m yükseklikteki yerlerde ise rüzgâr hızı yıllık ortalaması, Eğe bölgesi ve diğer kıyı alanlarında 4,5–5,6 m/s, iç kesimlerde ise 3,4–4,6 m/s olarak ifade edilmiştir.

Türkiye'nin toplam rüzgâr enerjisi potansiyelinin brüt olarak 400 milyar kWh'in üzerinde, teknik olarak 124 kWh civarında ve bazı spesifik bölgeler için de net ekonomik potansiyelin 14 milyar kWh'ın üzerinde olduğu ifade edilmiştir (Güney ve Terzi 1994).

Ülkemizde ilk rüzgar santrali 1998 yılında Çeşme ilçesi Germiyan köyünde kurulmuş olup halen her biri 500 kW gücünde 4 santral çalışmaktadır (Doğan 2000). Türkiye'de Çeşme, Çeşme-Alaçatı ve Çanakkale-Bozcaada da kurulu toplam 19 MW

gücünde 3 adet rüzgâr türbini çiftliği bulunmaktadır. 2004 yılı itibariyle 18,9 MW kurulu gücündeki 2 adet rüzgar santralinden 58 GWh'lık elektrik enerjisi üretilmiştir (EÖİKR 2006).

Ülkemizde, 2005 yılında 56 GWh olarak gerçekleşen rüzgârdan elektrik üretim kapasitesinin, 2013 yılında 5938 GWh olması beklenmektedir.

Dünyada özellikle 1990–200 yılları arasında en hızlı gelişen alternatif enerji kaynağı rüzgâr enerjisi oldu. Dünyada 1990 yılında toplam rüzgâr kurulu gücü 2160 MW kadardır. Bu güç planlanandan da hızlı artış göstererek 1997 yılında 7500 MW, 1998 de 9600 MW'a, 1999 yılında 10200 MW ve 2004 yılında toplam kurulu güç bir önceki yıla göre %26 artışla 40000 MW seviyesine ulaşmıştır (Doğan 2000 ve IEA 2005). Dünyada rüzgâr enerjisin alanında en önde gelen ülke ülke Danimarka'dır. Danimarka her yıl 200–250 MW'lık artışla 1999 yılında 1560 MW'a ulaşmış ve toplam enerjideki payını %6'ya çıkarmıştır (Doğan 2000). Bugün Danimarka da bu alandaki kurulu güç 3200 MW seviyesine ulaşmış olup, elektriğin %21'i rüzgârdan elde edilmektedir. İspanya da ise kurulu güç 10000 MW'ı geçmiş olup, elektriğin %4,8'i bu kaynaktan sağlanmaktadır.(Satman 2007). 2011 yılına kadar dünyanın bu alandaki toplam kurulu gücünün 179392 MW'a ulaşacağı tahmin edilmektedir.

2.1.2.3. Güneş enerjisi

Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Günümüzde alternatif enerji kaynaklarından, güneşle termal ısıtma (sıcak su, radyatör ön ısıtma, havuz ısıtma), güneş pilleri ve yakıt pilleri sahip olduğu pek çok özellik ile ön plana çıkmaktadır. Güneş enerjisi konut ve işyerlerinin iklimlendirilmesi (ısıtma-soğutma), yemek pişirme, sıcak su temin edilmesi ve yüzme havuzu ısıtılmasında; tarımsal teknolojide, sera ısıtması ve tarım ürünlerinin kurutulmasında; sanayide, güneş ocakları, güneş fırınları, pişiricileri, deniz suyundan tuz ve tatlı su üretilmesi, güneş pompaları, güneş pilleri, güneş havuzları, ısı borusu uygulamalarında; ulaşım-iletişim araçlarında,

sinyalizasyon ve otomasyonda, elektrik üretiminde kontrollü olarak kullanılmaktadır (Varınca ve Varank 2005, Varınca ve Gönüllü 2006).

Güneş enerjisinin öneminin giderek artması beklenmektedir. Çünkü güneş yeryüzüne tüketilen enerjiden 10000 kat daha fazla enerjiyi yeryüzüne yollayan, çevre dostu bir enerji kaynağıdır (Satman 2007).

Türkiye güneş kuşağı içerisinde yer almakta ve güneş enerjisi potansiyeli bakımından oldukça zengindir. Türkiye'nin brüt güneş enerjisi potansiyeli 88 BTEP/yıl'dır. Bunun %40 ekonomik olarak kullanılabilir durumda olup, bununda dörtte üçü termal kullanım için verimli olurken geri kalan kısmı ise elektrik üretimi için verimlidir (WECTNC 1996).

Türkiye yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahip olmasına rağmen, ülkemizde bu kaynaktan konutsal (evler, siteler) ve endüstriyel alanda (fabrikalar ve organize sanayi bölgeleri) faydalanılmaya sırasıyla 1986 ve 1988 yıllarında başlanılmıştır (Hesaplı ve ark. 2001).

Türkiye'de güneş enerjisinin en yaygın kullanımı sıcak su ısıtma sistemleridir (güneş kolektörleri). Halen ülkemizde kurulu olan güneş kolektörü miktarı 2001 yılı için 7,5 milyon m^2 civarındadır. Çoğu Akdeniz ve Eğe Bölgelerinde kullanılmakta olan bu sistemlerden yaklaşık olarak 290 bin TEP ısı enerjisi üretilmektedir.

Güneş pilleri (fotovoltaik sistemler), halen ancak elektrik şebekesinin olmadığı, yerleşim yerlerinden uzak yerlerde ekonomik yönden uygun olarak kullanılabilmektedir. Bu nedenle ve istenen güçte kurulabilmeleri nedeniyle genellikle sinyalizasyon, kırsal elektrik ihtiyacının karşılanması vb. gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ülkemizde halen telekom istasyonları, Orman Genel Müdürlüğü yangın gözetleme istasyonları, deniz fenerleri ve otoyol aydınlatmasında kullanılan güneş pili kurulu gücü 300 kW civarındadır (EİE 2007).

Ülkemizde 21,1 MJ/m^2'lik maksimum güneş ışınım yoğunluğu temmuz ayında gerçekleşirken, 5,5 MJ/m^2'lik minimum ışınım yoğunluğu ise aralık ayında gözlenmektedir (TÜBİTAK-TTGV 1998). Ülkemizde yıllık ortalama güneş ışınımı şiddeti 1311 kWh/m^2 (günlük 3,6 kWh/m^2) ve yıllık ortalama güneşlenme süresi ise yaklaşık olarak 2640 saattir (günlük toplam 7,2 saat) (Kaygusuz ve Kaygusuz 2002). 2010 yılında ülkemizin güneş enerjisi gereksiniminin 355 KTEP olacağı ve bunu

karşılamak içinde Türkiye 2010 yılına kadar 1200000 m^2 kollektör sistemi kurmayı planlamaktadır (WECTNC 2000).

Günümüzde 60–100 MW'lık deneme güneş-elektrik santralleri bulunmaktadır. 2050 yılında dünya enerji tüketiminin %15'nin güneşten karşılanacağı tahmin edilmektedir (Doğan 2000).

2.1.2.4. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yerkabuğunun ulaşılabilir derinliklerinde olağandışı olarak birikmiş ısının, doğrudan yâda ısı değiştiricilerle başka enerji türlerine dönüştürülerek ekonomik olarak yararlanılan şeklidir (Erişen 1994). Bu tür enerji kaynakları, sıcaklıklarına bağlı olarak, başta elektrik üretimi olmak üzere, ağırlıklı olarak ısıtmacılıkta (konut, sera, termal tesis ısıtması), endüstriyel uygulamalar (hidrojen sülfit yolu ile ağır su eldesi, çimentonun kurutulması, kereste kurutulması, bayer's yolu ile alüminyum eldesi, 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.

Türkiye Jeotermal enerji kaynağı bakımından dünyanın önde gelen ülkelerinden biri konumundadır. Ülkemiz, Jeotermal potansiyel bakımından, Avrupa ülkeleri arasında 1'nci sırayı alırken, dünyada ise 7'nci sırayı almaktadır. 2005 yılsonu itibariyle Türkiye'nin görünür toplam Jeotermal potansiyelinin 3524 MWt olduğu ifade edilmektedir. Türkiye, jeotermal potansiyeli ile toplam elektrik enerjisi ihtiyacının %5'ine kadar, ısıtmada ısı enerjisi ihtiyacının %30'una ve toplamda da enerji ihtiyacının %14'ünü karşılayabilecek durumdadır.

Türkiye'de elektrik üretimine uygun jeotermal alanlardan sadece Denizli-Kızıldere sahasında 20 MW gücünde santral kurulmuş olup 12 MW elektrik üretimi yapılmaktadır (EİE 2007). Türkiye'nin jeotermal elektrik potansiyeli

16 milyar kWh/yıl olup, 2010 yılında bu kaynaktan 500 MWe (4 milyar kWh/yıl) elektrik enerjisi üretimi hedeflenmektedir.

Dünyada; 1995'den 2000 yılına kadar, Jeotermal elektrik üretiminde %17, jeotermal elektrik dışı uygulamalarda ise %87 artış olmuştur. 2000 yılı itibariyle, dünyadaki jeotermal elektrik üretimi 7974 MW elektrik kurulu güç olup, 65 Milyar kWh/yıl üretimdir.

Dünyada jeotermalden elektrik üreten ülkeler arasında 2228 MWe ile ABD, 1909 MWe ile Flipinler, 785 MWe ile İtalya, 755 MWe ile Meksika, 590 MWe ile Endonezya, 547 MWe ile Japonya ilk sıralarda yer almaktadır. Türkiye ise 20,4 MWe kurulu güç kapasitesi ile dünyada 15'inci sırada yer almıştır. Dünyada jeotermal enerjinin, ısıtma, soğutma doğrudan kullanım kapasitesi 2000 yılı itibariyle 17174 MWt'ye ulaşmış olup, Türkiye 820 MWt doğrudan kullanım kapasitesi ile dünyanın 5'inci ülkesi konumuna gelmiştir.

2.1.2.5. 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 ki, bunlar bitkisel kaynaklar, orman ürünleri, tarımsal ürünler, hayvansal atıklar, belediye atıkları ve enerji bitkileri şeklinde sıralayabiliriz (Şimşek 2006).

Alternatif yeni enerji kaynakları arasında biyokütle enerjisi, özellikle gelişmekte olan ülkeler arasında büyük bir öneme sahiptir. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütlenin dünyadaki yıllık üretiminin10^{11}-10^{12} ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünya enerji tüketiminin %15'i, gelişmekte olan ülkelerde ise enerji tüketiminin %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). Biyokütleden elde

edilebilecek enerji, 1120000 MW'ı samandan, 500000 MW'ı hayvan atıklarından, 1360000 MW'ı orman atıklarından, 2400000 MW'ı çöplerden ve 17700000 MW'ı şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarlalarından olmak üzere yaklaşık 23100000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Son yıllarda, gelişmekte olan ülkelerin yanı sıra, gelişmiş ülkeler de biyokütle enerjisine büyük önem vermektedir. Bu ülkelerin enerji planlamasına bakıldığında biyokütle kullanımının toplam enerji üretimi içindeki payı 2020 yılları için ortalama %15-20 dolayındadır.

Türkiye'de klasik biyokütle, yani odun tezek, enerji üretiminde önemli bir paya sahiptir. 1995 yılı verilerine göre enerji üretiminde odun yaklaşık %30 ve tezek ise %10'lu bir paya sahiptir. Ancak son yıllarda azalan ormanlar ve hayvancılıkta görülen gerileme klasik biyokütleden faydalanma eğiliminin azalmasına neden olmuştur. Modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından büyük önem taşımaktadır. Türkiye'de enerji ormancılığı yönünden ekonomik değeri yüksek ve hızlı büyüyen yerli ağaç türleri arasında, akkavak, titrek kavak, kızılağaç, kızılçam, meşe, dişbudak, fıstık çamı, karaçam, sedir ve servi ağaçlarını saymak mümkündür (Türe 2001).

Ülkemiz bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde kuru ve yaş tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, orman ürünleri, odun atıkları ve şehir çöplerinden oluşan yıllık biyokütle potansiyeli 117 milyon ton olup yaklaşık olarak 32 milyon ton petrol eşdeğeri (MTEP)'dir. Bundan elde edilebilecek toplam biyoenerji miktarının ise yaklaşık olarak 16,92 MTEP olduğu ifade edilmektedir (Demirbaş ve Bakış 2004, Balat 2005). Türkiye'de biyokütle atıklarından biyoenerji elde etmek üzere, Adana'da kurulan 45 MW gücündeki tesisin yıllık net enerji üretimi 302 milyon kWh, Mamak'da 10 MW gücündeki tesisin ise net enerji üretimi 76,8 milyon kWh/yıl'dır. Bunlara ek olarak Bursa'da 14 MW gücünde ve İzmit'te 72 MW gücünde kurulan tesisler üretim aşamasında olmakla birlikte Mersin'de 18,8 MW ve Tarsus'da 12,5 MW gücünde olan tesisler ise kurulum aşamasındadır (Dumanlı ve ark. 2007).

2.1.3. Biyokütle

Biyokütle, 100 yıllık zaman diliminden daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları ve gübre, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik madde olarak tanımlanmıştır (Stout 1983, Angın 1999). Çevreyi kirletmeyen yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikte gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olan enerji kaynaklarından birisi de biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, tükenmez bir kaynak olması, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması, çevre korumasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Türe ve ark. 1994).

Dünyada petrol, kömür gibi enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolaysıyla, biyokütle enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır. Biyokütleden enerji eldesi kapsamında, odun (enerji ormanları, ağaç atıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği, kolza, soya, aspir, pamuk, v.b), karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, şeker kamışı, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, v.b), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b), hayvansal atıklar ile şehirsel ve endüstriyel atıklar değerlendirilmektedir (Satman 2007).

2.1.3.1. Biyokütle kaynakları

Enerji ve organik kimyasallar üretmek amacıyla kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel, hayvansal, endüstriyel ve kentsel artıklar ve su bitkileri adı altında toplayabiliriz. Bunların yanında, bazı yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olabilecek enerji bitkileri de yetiştirilmektedir. Örneğin enerji bitkisi olarak sorgum bitkisi, şeker pancarı (alkol üretimi), *Eichornia crassipes* (metanol üretimi), yağlı tohumlar (yağ üretimi) sık sık kullanılmaktadır (Hall ve Groot 1987).

Enerji kaynağı olarak biyokütle kaynaklarını; odun ve odun atıkları, tarım kaynaklı atıklar, hayvansal atıklar, enerji bitkileri, kentsel ve endüstriyel atıklar, su bitkileri ile algler şeklinde gruplandırabiliriz (Pehlivan 2005 ve Türe 2001).

2.1.3.1.1. 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, %40,5 O, %6,3 H ve %0,4 N'dir (Encinar ve ark. 1995).

Yeryüzünün yaklaşık olarak üçte birlik alanını kaplayan ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin %70'lik kısmını temsil etmektedirler. Biyokütle enerjisi olarak odun, yetişmesi uzun yıllar alan ağaçların kesilmesi ile elde edildiğinden, ormanların yok olmasına ve büyük çevre felaketlerine yol açmaktadır. Dünya genelinde kesilen ağaçların %50'si, klasik biyokütle enerjisi (yemek pişirme, ısınma ve su ısıtma) eldesinde değerlendirilmektedir.

Günümüzde, gelişmekte olan ülkelerin çoğunda, kesilen ağaçların büyük bir kısmı ekonomik olmadığı için, değerlendirilmeksizin ormanda çürümeye terk edilirken, sanayileşmiş ülkelerde tüm odun atıkları (dal, kabuk, ince çaplı odun) çeşitli alanlarda değerlendirilmektedir. Örneğin, sanayileşmiş ülkelerden Almanya'da ormanlardan ve odun endüstrisinden elde edilen biyokütle atık potansiyelinin 3,5-4 milyon ton taş kömürüne eşdeğer olduğu tahmin edilmektedir (Demirbaş 2001b). ABD'de elde edilen odunun ve orman atıklarının yaklaşık olarak üçte biri, bir kısmı sıvı ve gaz yakıt bir kısmı da elektrik üretiminde olmak üzere enerji alanında hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Clife 1973, Açıkgöz 2001).

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.

2.1.3.1.2. Tarımsal atıklar

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

Tarımsal atıkları; yıllık ürün atıkları (ürünlerin hasadından sonra tarlada kalan kısım olup, Türkiye'de bu alanda en fazla tarımı yapılan başlıca ürünleri tahıllar, mısır, pamuk, pirinç, tütün, ayçiçeği, yerfıstığı ve soya olarak sıralayabiliriz), 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.

Türkiye'nin toplam tarımsal alanı yaklaşık olarak 26350 milyon hektardır. Bunun yaklaşık olarak %38,4'ü ekili alan, %44,1'i orman, %10,4'ü nadas alanı, %7,1'i meyve ve sebze ekili alandır (Başçetinçelik ve ark. 2005, http://www.agrowaste-tr.org/tr/rehber.htm). Türkiye'de en yaygın olarak bulunan tarım ürünlerini tahıllar, yağlı tohumlar ve yumrulu tarım ürünleri olarak sıralayabiliriz. Türkiye'de en faz tarımsal atık başta buğday ve arpa olmak üzere, mısır ve pamuk ürünlerinin tarımından elde edilmektedir. Ülkemizde yıllık toplam tarımsal atık miktarı 50-65 MTEP olarak gerçekleşmektedir.

Bugün ülkemizde birçok tarım atığı, dağınık olarak bulunmaları ve taşıma ve işçilik maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle değerlendirilememektedir. Ülkemizde mevcut olan tarımsal atıkların yıllık üretimi ve enerji içerikleri Çizelge 2.7'de görülmektedir (Dumanlı ve ark. 2007, Sürmen ve Demirbaş 2003).

Çizelge 2.7. Türkiye'de mevcut olan tarımsal atıkların potansiyeli ve enerji içerikleri.

Tarımsal atık ismi	Yıllık üretimi (ton)	Enerji içeriği (MJ/kg)
Buğday atıkları	30000-40000	18,40
Arpa atıkları	12000-16000	17,10
Yulaf atıkları	400-600	17,70
Çavdar atıkları	350-450	17,60
Pirinç atıkları	250-350	15,40
Mısır atıkları	4000-5000	16,80
Ayçiçeği atıkları	2500-3000	14,28
Pamuk çekirdeği atıkları	2600-3100	17,07
Şeker pancarı atıkları	1500-2000	16,72
Fındık kabuğu	350000	1,9 kWh
Ceviz kabuğu	150000	20,18
Zeytin atığı	450000 ton/1 milyon ton zeytin	12,5-21,0
Koza kabuğu	1000000	5,3 kWh

Türkiye'deki tarımsal atıkların toplam ısıl değeri 228 PJ olup, bu toplam ısıl değer içerisinde payı en fazla olan ürünler sırasıyla %33,4 mısır, %27,6 buğday ve %16,1 pamuktur. Bahçe bitkilerinde ise elde edilen atıkların toplam ısıl değeri 75 PJ'dur. Bu oran içerisinde en yüksek paya sahip olan ürünlerin başında, %56,3 fındık ve %25,2 zeytin gelmektedir (Başçetinçelik ve ark. 2005). 1996 yılı verilerine göre, ülkemizde yerli enerji üretiminin %5,7'si bitkisel ve hayvansal atıklardan karşılanmıştır.

2.1.3.1.3. Hayvansal atıklar

Hayvansal atık; sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların gübreleri, mezbaha atıkları ve hayvansal ürünlerin 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 kümes ve büyük ve küçük baş hayvanlardan elde edilen yıllık atık potansiyeli ve ısıl değer içerikleri Çizelge 2.8'de görülmektedir (EİE 2007). Ülkemizde mevcut olan 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).

Çizelge 2.8. Türkiye'nin hayvansal atık potansiyeli, biyogaz ve taşkömürü eşdeğeri.

Hayvan cinsi	Hayvan sayısı (adet)	Yaş gübre miktarı (ton/yıl)	Biyogaz miktarı (m^3/yıl)	Taşkömürü eşdgr. (ton/yıl)
Sığır	11.054.000	39.794.400	1.313.215.200	1.181.894
Koyun-Keçi	38.030.000	26.621.000	1.544.018.000	1.389.616
Tavuk-Hindi	243.510.453	5.357.230	417.863.937	376.078
Toplam	292.594.453	71.772.630	3.275.097.137	2.947.587

Türkiye'de 13 milyon inekten yaklaşık olarak yıllık 128 milyon ton, 30 milyon koyundan 25 milyon ton ve 265 milyon kümes hayvanından 8 milyon ton atık elde edildiği, yıllık kuru gübre miktarlarının ise sırasıyla16,2; 6,1 ve 1,9 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Toplam kullanılabilir kuru atık miktarı ise %65,1; %3 ve %99 olan gübre kullanılabilirlik değerleri ile belirlenmiştir. Bir ton atıktan, birim ısıl değeri 22,7 MJ/m^3 olan 200 m^3 biyogaz elde edildiği hesaba katıldığında inek, koyun ve kümes hayvanlarının atıklarının yıllık toplam ısıl değerleri sırasıyla yaklaşık 47,8; 3,6 ve 8,7 GJ olarak belirlenmiştir (Başçetinçelik ve ark. 2005, Acaroğlu 2003).

Ülkemizde, özelliklede kırsal kesimde hayvansal atıklar büyük oranda ısınma yakıtı (tezek) olarak kullanılmakta ve bir kısmı da gübre olarak toprağa verilmektedir. Bu atıkların doğrudan ısınma amaçlı olarak kullanılması, ülkemiz toprakları için çok önemli olan organik maddenin kül haline dönüşmesine ve aynı zamanda da mevcut elde edilebilir enerjinin bir kısmının yok olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle bu atıkların biyogaz teknolojisinde değerlendirilmesi, hem daha verimli enerji eldesi hem de atıkların toprağa kazandırılması hususunda büyük önem taşımaktadır.

Ülkemizde hayvansal atıklardan elde edilebilecek biyogaz potansiyeli yıllık olarak yaklaşık 3,27 milyar m^3'tür.

2.1.3.1.4. Kentsel ve endüstriyel atıklar

Evsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek vb. atıklardan ve kanalizasyon atıklarından oluşmaktadır. Endüstriyel atıklar ise; işleme, paketleme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucunda oluşan atıklardır (Çağlayan 2001). Bu tür atıkların yeniden değerlendirilme yoluyla imhası, hem çevre korunması hem de ek enerji kaynağı meydana getirme yönünden önem taşımaktadır. Son yıllarda hızlı

nüfus artışına paralel olarak, şehirlerin büyümesi ve teknolojinin gelişmesi neticesinde, katı atık yoğunluğu ve kişi başına düşen katı atık miktarı gün geçtikçe artmaktadır (ÇEVKO 2007).

Evlerden çıkan çöpler (evsel atıklar) toplum tarafından üretilen toplam atık maddenin genellikle %5-10'unu temsil ederken, endüstri atıklarının ise toplam atık miktarının %76'sını oluşturmaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsünün verilerine göre bu oran, ülkemizde %2,5-5 arasında gerçekleşmektedir. Evsel katı atıkların %68'ini organik atıklar, kalan kısmını ise kâğıt, karton (evsel atıkların yaklaşık olarak %20-40'ını kapsayan), tekstil, plastik, deri, metal, ağaç, cam ve kül gibi maddeler oluşturmaktadır. Ülkemizde yaklaşık olarak günde 65 000 ton çöp üretilmektedir. Bu çöplerin yaklaşık %15-20'sini geri kazanılabilir nitelikte olan atıklar oluşturmaktadır. Bu atıklardan özellikle cam, kâğıt, karton, plastik ve metal gibi atıklar hammadde kaynağı olarak çeşitli sektörlerde değerlendirilmektedir.

Avrupa'da şehirsel atıkların %8-12'sini cam malzemeler, %6-8'ini plastik malzemeler ve %9-12'sini de diğer atıklar oluşturmaktadır. Kâğıt, metaller, plastik ve cam malzemeler katı atıklar içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu yüzden de bu malzemelerin yeniden kazanımı yâda dönüştürülmesi oldukça önemlidir.

Türkiye'de yılda yaklaşık 22,5 milyon ton evsel atık, 14 milyon ton endüstriyel atık çıktığı tahmin edilmektedir (Dereli ve Baykasoğlu 2002).

2.1.3.1.5. 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 yanında, ülkemizde fazla tanınmayan Miscanthus, sorgum gibi bazı ürünler de bulunmaktadır. Bu bitkilerin özellikleri C_4 tipi bitki grubu olarak adlandırılmalarıdır. C_4 bitkilerinin genel özelliklerini; düşük karbondioksit derişimine, yüksek sıcaklığa (20-25ºC) ve daha düşük suya gereksinim duymaları, mevsimsel kuraklığa dayanıklı olmaları, başlangıçta dört karbon atomu içeren organik molekülleri bağlamaları ve ışık şiddetini kullanma yeteneklerinin yüksek olması şeklinde sıralayabiliriz. C_4 bitkileri

çok sayıda enerji ürünü için ana ham maddedir. Bu enerji ürünleri arasında, etanol, pirolitik yağ, kalitesi artırılmış yakıtlar, mangal kömürü, sentetik gaz, bitkinin su ve şekeri alınmış posa kısmından elde edilen selülozik maddeler sayılabilir. Örneğin, tatlı sorgum'un şekeri çıkarıldıktan sonra kalan kısmı posa, enerji temininde ve endüstri alanında kullanılabilmektedir. Bunun kalori değeri yaklaşık olarak, 3800-4300 kcal/kg'dır ve doğrudan seramik gaz türbinlerinde %40 gibi yüksek dönüşüm verimi ile yakılarak elektrik üretmek mümkündür (Türe 2001).

Yulaf, arpa, buğday, pirinç, pamuk, yonca, soya fasulyesi, fıstık ve ayçiçeği gibi C_3 bitkilerinin özelliklerini; yüksek karbondioksit derişimine, düşük sıcaklığa (10-15ºC) ve yüksek oranda suya ihtiyaç duymaları, ışık şiddetini kullanma yeteneklerinin düşük olması, bugün Avrupa'da üzerinde en çok durulan enerji bitkileri arasında tatlı sorgum gelmektedir. Bu bitkinin ve Miscanthus'un mevcut üretimi sırasıyla yıllık 25 ton/hektar ve 20 ton/hektar olarak gerçekleştirilmiş olup, ülkemizde de bu bitkiler üzerine yapılan ön çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Türe 2001).

2.1.3.1.6. Su bitkileri

Yeşil ve mavi-yeşil algler gibi birçok bitki çeşidi su içinde yine 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. Bunun yanı sıra, alglerden doğrudan hidrojen elde edilmesi yönünde özellikle, Japonya'da yoğun çalışma yapılmaktadır (Türe 2001). Su bitkilerinden enerji kaynağı olarak başta tek ve çok hücreli su yosunlar olmak üzere, su üstünde yüzen ve su üstüne çıkan bitkiler kullanılmaktadır. *Chlorella* ve *Scenedesmus* tek hücreli su yosunlarından olup *Chlorella* bitkisinin yıllık üretimi 401 ton/hm^2'dir (Açıkgöz 2001, Angın 1999).

Sentetik yakıt ve kimyasal madde üretiminde yararlanılabilen çok hücreli su yosunlardan en önemlileri*; Macrocystis pyrifera*, *Rhodophyta* (kırmızı su yosunu) ve sargassum'dur. Bu yosunların su içeriği çok fazla olduğundan, bu yosunların sentetik

yakıt üretiminde kullanılmasında uygulanan işlem biyolojik dönüşüm işlemidir. Bu biyolojik dönüşüm prosesi sonucunda elde edilen yan ürünlerin ısıl işleme tabi tutulmasından da sentetik yakıt elde edilebilmektedir (Açıkgöz 2001; Othmer 1983).

2.1.3.2. Biyokütleyi alternatif yakıtlara dönüştürme 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 olanaklıdır. Bu yakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflanabilen yeni teknikler geliştirilmiş ve yıllar içinde verimlilikleri artırılmıştır. Önümüzdeki yıllarda bu teknolojilerde yeni gelişmelerin yanında, yalnız biyokütle kaynağı olarak çalışan büyük termik santrallerin yapımı planlanmaktadır. İsveç ve Finlandiya gibi ülkelerde bölgesel biyokütle santralleri ile elektrik üretimi yapılmakta olup, yeni santrallerin yapımı sürmektedir (Türe 2001).

Genelde, biyokütle kaynakları; anti homojen yapıya, yüksek su ve oksijen içeriğine, düşük yoğunluğa ve düşük ısıl değere sahiptirler. Biyokütle kaynaklarının bu olumsuz yönleri, bir takım fiziksel ve dönüşüm prosesleri sayesinde iyileştirilmekte olup, bu süreçler sonunda fosil yakıtlarla 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 1991a, Overend 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 eldesinde üçüncü bir teknoloji ise mekaniksel ekstraksiyon (esterleşme ile birlikte) dur. Örneğin kolza tohumunun mekaniksel ekstraksiyonundan elde edilen, kolza yağının esterleşmesinden elde edilen kolza metil esteri (biyodizel) bu teknolojiye örnek olarak verilebilir. Şu anda, fosil

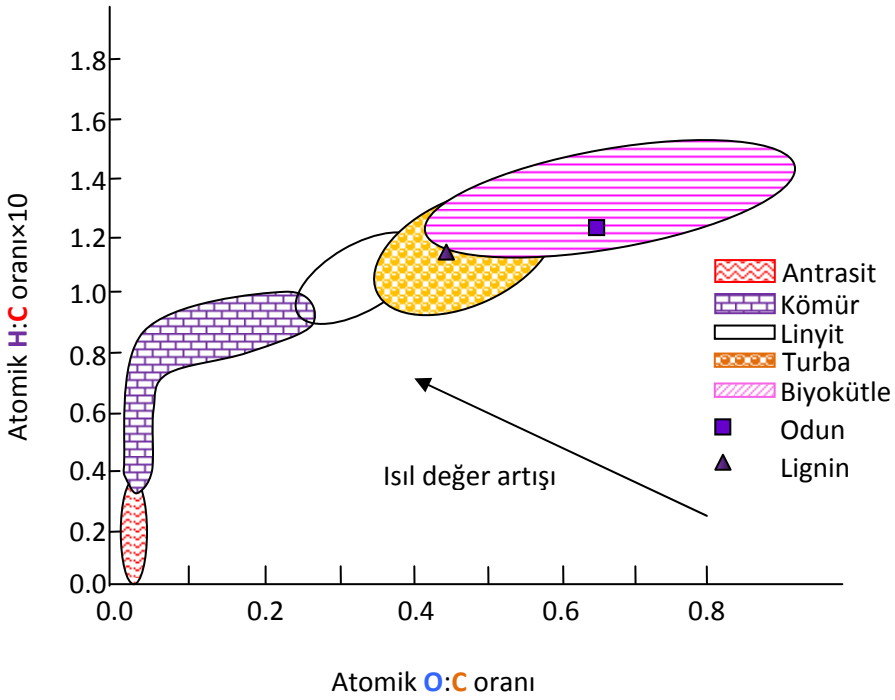
yakıtlara kıyasla biyodizel fiyatı, bu teknolojiyi rekabet edemez duruma getirmektedir. Ancak, özellikle şehirlerde havanın kalitesinin artırılması yönündeki çevresel baskıların artması, bu durumu yakın gelecekte tersine çevirebilir. Yani biyodizel fosil yakıtlarla rekabet edebilecek seviyeye gelebilir (McKendry 2002a).

Termokimyasal dönüşüm kapsamında; 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). Çizelge 2.9'da bu dönüşüm proseslerinin biyokütleye uygulanması neticesinde elde edilen ürünler ve kullanım alanları özetlenmiştir (BCP 2007).

Çizelge 2.9. Biyokütleye uygulanan dönüşüm prosesleri, elde edilen ürünler ve uygulama alanları.

Proses Tipi	Dönüşüm Teknolojisi	Kaynak tipi	Yakıt Örnekleri	Ürün	Kullanım Alanı
Termokimyasal	Yanma	Çoğunlukla katı biyokütle	Odun kütükleri, talaşları ve parçacıkları; tarımsal atıklar, tavuk atıkları	Isı	Isı, elektrik (buhar türbini)
	Gazlaştırma	Çoğunlukla katı biyokütle	Odun talaşları ve parçacıkları; tarımsal atıklar,	gaz	Isı (kazan), elektrik (motor, gaz türbini, yakıt hücresi), taşıt yakıtı (metanol, hidrojen)
	Piroliz	Çoğunlukla katı biyokütle	Odun talaşları ve parçacıkları; tarımsal atıklar,	Piroliz yağı, yan ürünler (gaz, katı)	Isı (kazan), elektrik (motor, türbin)
Fizikokimyasal	Esterifikasyon	Çoğunlukla katı ve sıvı biyokütle	Kolza, soya, bitkisel ve hayvansal yağ atığı	Sıvı yakıtlar (biyodizel)	Isı, elektrik, taşıt yakıtı
Biyokimyasal	Hidroliz ve fermantasyon	Çoğunlukla katı biyokütle	Buğday, mısır, şeker pancarı, patates, kolza, miscanthus	Sıvı yakıtlar (biyoetanol)	Taşıt yakıtı
	Anaerobik parçalanma	Islak biyokütle	Hayvan gübresi, kanalizasyon çamuru	Biyogaz ve yan ürünler	Isı (kazan), elektrik (motor, gaz türbünü, yakıt hücresi), taşıt yakıtı

Biyokütleden elde edilen enerji taşıyıcıları arasında, ısı, elektrik ve taşıt yakıtı sağlama kabiliyetleri bakımından aralarında bir ayırım yapılabilir. Biyokütle ve fosil yakıtların birbiriyle, Şekil 2.2'de verilen Van Krevelen diyagramına göre kıyaslanmasında, yakıtların O:C ve H:C oranlarına bakılır. Bu oranların katı yakıtların kalorifik değeri üzerine olan etkisi, bu diyagram kullanımıyla gösterilebilir. Bu oranlar ne kadar düşük olursa, materyalin enerji içeriği de o derece büyük olur (McKendry 2002a).



Şekil 2.2. Çeşitli katı yakıtlar için Van Krevelen diyagramı.

Kömür gibi fosil yakıtlarla biyoyakıtların karşılaştırması, karbona kıyasla daha yüksek oksijen ve hidrojen oranının; karbon-hidrojen ve karbon-oksijen arasındaki bağların enerji içeriğinin, karbon-karbon arasındakinden daha düşük olması nedeniyle yakıtın enerji içeriğini azalmasına neden olacağını açıkça göstermektedir (McKendry 2002b).

2.1.3.2.1. Termokimyasal dönüşüm prosesleri

Bu proseslerde biyokütle materyali, su ya da oksijen (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 tutulabilen biyo yakıtlardır (Singh ve Misra 2005).

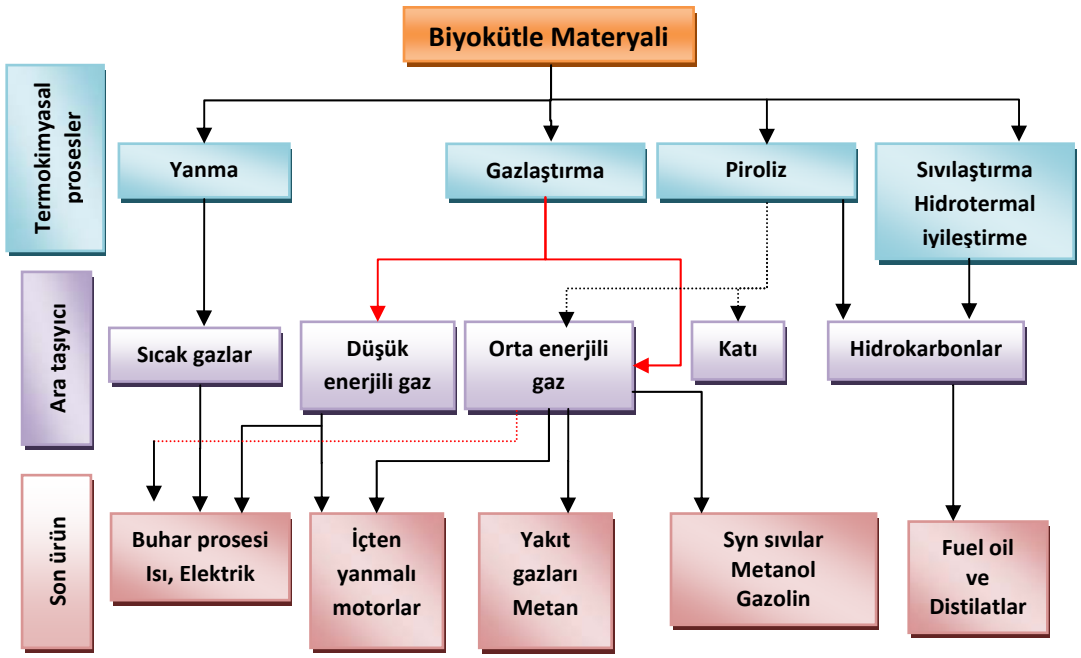
Termokimyasal dönüşüm prosesleri iki temel yaklaşıma sahiptir. Birincisi, biyokütlenin gazifikasyonu ve onun hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. İkinci

yaklaşım ise; yüksek sıcaklık pirolizi, yüksek basınçlı sıvılaştırma, ultra-piroliz yada süperkritik ekstraksiyonu gibi yöntemlerle biyokütlenin doğrudan sıvılaştırılmasıdır.

Bu prosesler, atık biyokütle materyalini enerji içeriği bakımından zengin faydalı ürünlere dönüştürür. Dönüşüm prosesinin seçimi; biyokütle materyalinin tipi ve miktarı, elde edilecek enerjinin formu, son kullanım gereklilikleri, çevresel standartlar, ekonomik şartlar ve proje özel faktörleri, vb. gibi birçok faktöre bağlıdır (McKendry 2002a ve Goyal ve ark. 2006).

Termokimyasal dönüşüm prosesleri; yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma, hidrojenasyon ve piroliz gibi dönüşüm süreçlerinden oluşmaktadır. Bu dönüşüm süreçlerinden piroliz, hala gelişim sürecinde olsa da, biyokütleyi termal bozunmayla katı, sıvı ve gaz formlarında daha faydalı ürünlere dönüştürebilmesi nedeniyle son zamanlarda yoğun bir şekilde ilgi çekmeye devam etmektedir (Goyal ve ark. 2006).

Bu proseslerde ana hedef; biyokütleyi, daha kararlı, kolay depolanabilir, taşınabilir özelliklere sahip ve enerjinin daha faydalı formu katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürmektir (Bridgwater and Bridge 1991a). Bu proseslerden elde edilen ürünler, uygulama alanları, ara enerji taşıyıcılar ve ana prosesler Şekil 2.3'de özetlenmiştir (McKendry 2002a).



Şekil 2.3. Termokimyasal prosesler, ara taşıyıcılar, elde edilen ürünler ve uygulama alanları.

2.1.3.2.1.1. Yanma

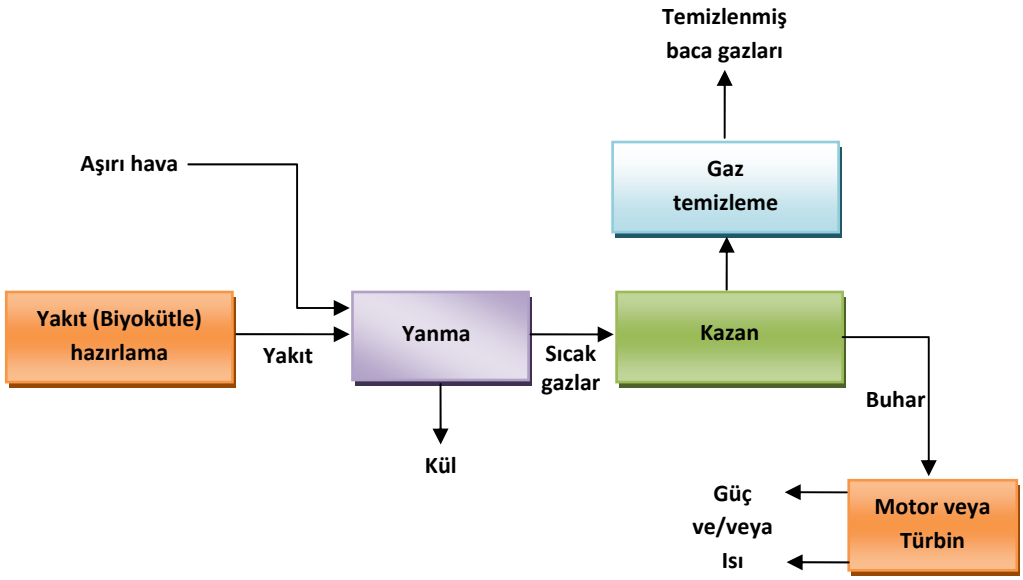
Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışagelmiş yakma sistemlerinin yerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle kaynağını yakmak olanaklıdır. Ancak biyokütlenin nem içeriği yükseldikçe elde edilen ısıl değerde azalır (Türe 2001).

Biyokütlenin hava ortamında oksidasyonu olan yanma prosesi; sobalar, fırınlar, kazanlar, buhar türbinleri, turbo-jeneratörler, vb. gibi çeşitli yanma sistemlerinin kullanılmasıyla, biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektrik gibi daha bir çok ürüne dönüştürür. Biyokütlenin yanması sonucunda, sıcakılığı 800-1000ºC civarında olan sıcak gazlar oluşur. Herhangi bir biyokütleyi yakmak mümkündür. Ancak yanma uygulamasına tabi tutulacak olan biyokütle materyali ön kurutma işlemine

tabi tutulmadığı durumda, yalnızca nem içeriği %50'nin altında olan materyali yanma prosesine tabi tutmak elverişli olur. Nem içeriği yüksek olan biyokütle materyali biyokimyasal prosesler için daha uygundur. Yanma prosesi birçok dezavantaja sahiptir. Örneğin bir çok durumda, biyokütlenin yanma prosesinden önce kurutma, parçalama, öğütme, vb. gibi önişlemlere tabi tutulması gerekir (McKendry 2002a ve Bridgwater ve Peacocke 2000). Diğer önemli bir problem ise, bu prosesin termal veriminin çok düşük olması ve aynı zamanda emisyon problemi oluşturmasıdır (Singh ve Misra 2005).

Yanma tesis kapasitesi; çok küçük ölçekli (mesken ısıtma) ile 100-3000 MW gücünde (endüstriyel) geniş ölçekli tesis arasında değişmektedir. Biyoktlenin kömür yakma güç tesislerinde kömürle birlikte yanma prosesine tabi tutulması, bu tesislerin yüksek dönüşüm verimine sahip olması nedeniyle ilgi çekmeye başladı. Biyokütle yanma güç tesisleri için net biyo enerji dönüşüm verimleri %20-40 arasında gerçekleşmektedir. Daha yüksek verimler, ya 100 MWe kapasitesindeki tesislerle ya da biyokütle kömür yakma güç tesislerinde kömürle birlikte yakma işlemine tabi tutulduğu zaman elde edilebilir (McKendry 2002a).

Şekil 2.4'de görüldüğü gibi yanma ısısı kazandaki buharı artırmak için kullanılır. Buhar jeneratörle bağlantılı olan bir türbin vasıtasıyla genleştirilir ve böylece elektrik üretilir (Schuck 2006).



Şekil 2.4. Biyokütlenin yanma prosesi ve elde edilen ürünler.

2.1.3.2.1.2. 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, karbon monoksit, 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).

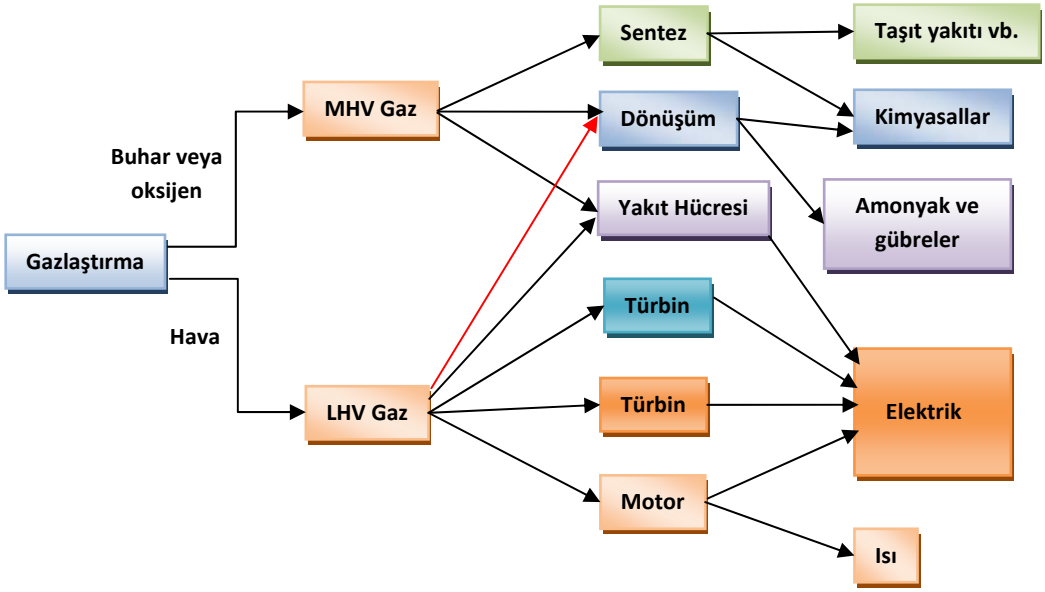
Gazlaştırma işlemi birkaç sıralı adımda oluşur. Bulardan ilki biyokütlenin neminin uzaklaştırılması aşamasını oluşturan kurutma işlemidir. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem oranının %30'u geçmemesidir. İçerisinde %35'den daha fazla oranda su ihtiva eden biyokütle kaynağı termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir. Nem miktarı, gazın kalorifik değeri ve gaz bileşenlerinin hacimsel miktarları üzerinde son derece etkilidir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmekte ve yanabilir gaz olan karbon monoksitin hacimsel olarak miktarıda azalırken karbondioksit miktarı da artmaktadır. Bu nedenle biyokütlenin gazlaştırma sisteminin özelliğine göre nem içeriğinin ayarlanması

gerekir ki bu da kurutma işlemi ile sağlanır. Örneğin, Downdraft gazlaştırıcı için en uygun nem içeriği %8-20 arasında olmalıdır (Olgun ve ark. 1999).

İkincisi ise; kurutulmuş materyalin, 300-500ºC 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 ıstma hızına ve son piroliz sıcaklığı parametrelerine bağlıdır (Bridgwater ve Maniatis 2004, Bridgwater 2006).

Son aşama ise; piroliz aşamasında meydana gelen katı, sıvı ve gaz ürünlerin, Şekil 2.5'de görüldüğü gibi amaca uygun olarak, çeşitli oksitleyici vasıtalarla kısmi oksidasyonu ve gazlaştırılması aşamasıdır (Bridgwater 2003). Bu aşamada, piroliz aşamasında oluşan ürünler, sürekli olarak CO, CO_2, H_2 ve bunlara göre daha az miktarlarda hidrokarbon gazları oluşturmak için, oksitleyici bir vasıta (genellikle hava) ile reaksiyon verirler. Katı ürün (char) gazifikasyonu, katıdaki karbonun CO, CO_2 ve su gazı değişim reaksiyonu sonucunda üretilen H_2'ye yükseltgenmesine yol açan bir kaç gaz-katı ve gaz-gaz reaksiyonlarının etkileşimli kombinasyonudur. Buhar veya pirolitik gazlaştırmada katı (char) ürün, gazlaştırma prosesi için ısı sağlayan sıcak kumların ön ısıtmasında gerekli olan ısıyı sağlamak için ikinci reaktörde yakılır (Bridgwater ve Maniatis 2004).

Meydana gelen gazın bileşimi, biyokütlenin yapısı ve nem içeriği, reaksiyon sıcaklığı, piroliz ürünlerinin oksidasyon derecesi ve oksitleyici ajan cinsi gibi daha birçok faktörden etkilenmektedir (Bridgwater 2003).



Şekil 2.5. Biyokütle gazlaştırması ve elde edilen gaz ürünün uygulama alanları.

Hava ile kısmi oksidasyon gazlaştırmasında, yaklaşık olarak 5 MJ/m^3 ısıl değerli, CO, CO_2, H_2, CH_4, N_2 (%60) gaz ve bio-oil ana ürünler meydana gelir. Bu düşük ısıl değerli gazın yanmada ve özelliklede gaz türbinlerinde kullanımında problemler ortaya çıkabilir. Bu proseste reaktör sıcaklığı 900-1100ºC'ye kadar çıkar (Saxena ve ark. 2007).

Oksijen ile kısmi oksidasyon gazlaştırmasında ise; yaklaşık olarak 10-12 MJ/m^3 orta ısıl değerli, CO, CO_2, H_2, CH_4 gaz ve bio-oil ürünleri meydana gelir. Bu tür gazlaştırmada kullanılan ya da sisteme sağlanan oksijenin maliyeti, daha iyi kalitede yakıt gazı elde etmekle karşılanır. Bu proseste de sıcaklık 1000-1400ºC'ye çıkar.

Buhar gazlaştırmasında ise, yaklaşık olarak 15-20 MJ/m^3 orta ısıl değerli, CO, CO_2, H_2, CH_4 gaz ve bio-oil ürünleri meydana gelir. Bu proses iki aşamalıdır olup birinci reaktörde gas ve katı ürün üretilir., sirkülasyonda kullanılan akışkan kumun ön ısıtması için gerekli olan ısıyı sağlamak için birinci reaktörde oluşan katı ürün ikinci reaktörde ise yakılır. Bu aşamada elde edilen gazın kalorifik değeri, gazın daha yüksek oranda metan ve diğer hidrokarbon gazları içermesi nedeniyle yüksek olur (Bridgwater 2006).

Gazlaştırma tesislerinde kullanılan reaktörlerin tasarımında en önemli unsur, sisteme verilecek olan oksitleyici ajanın türü ve beslenme yeridir. Buna göre de gazlaştırıcılar sınıflandırılabilir (Olgun ve ar. 1999).

Günümüzde birçok sayıda gazlaştırıcı konfigürasyonu geliştirilmiştir. Gazlaştırıcılar; updraft, downdraft, akışkan yatak ve serbest düşmeli (entrained) akış gazlaştırıcıları olarak sınıflandırılabilir. Son zamanlarda gazlaştırıcı üreticileri tarafından yapılan bir araştırmada, ticari olarak sunulan gazlaştırıcıların %75'inin downdraft, %20'sini akışkan yataklılar (sirkülasyonlu akışkan yatakları içeren), %2,5'luk kısmını updraft ve %2,5'unu diğer gazlaştırıcıların oluşturduğu belirtilmiştir (Knoefh 2000).

Gazlaştırma işleminde sabit ve oynar yatak yöntemleri ile son yıllarda daha çok kullanılan ve %90-95'lik dönüşüm ile çalışan ve hatta bu dönüşüm oranı kullanılan biyokütlenin parçacık boyutuna göre %98'lere kadar çıkan akışkan yataklı sistemler kullanılmaktadır (Veringa 2005). Akışkan yataklı sistemlerin diğer sistemlere olan en önemli üstünlüğü, biyokütle beslemesinin sürekli olmasıdır. Bu sistemlerde çevrim verimi yüksek olup, oldukça basit sistemlerde bile verim %85-90 arasındadır (Türe 2001).

2.1.3.2.1.3. 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 ve yan ürünler olan katı ve gaz'a dönüştürüldüğü bir termokimyasal 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 olarak dönüşümünden elde edilir (Demirbaş 2001c ve 2000).

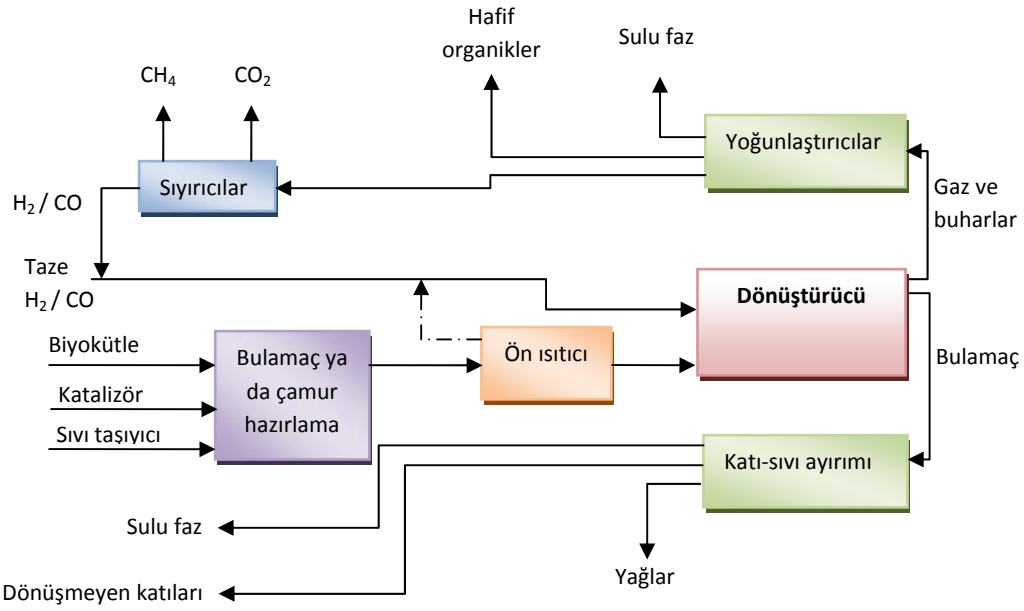
Akış diyagramı Şekil 2.6'de görülen sıvılaştırma prosesinde, karbon içerikli materyaller, karmaşık bir dizi fiziksel yapı ve kimysal değişimlere uğrayarak sıvılaştırılmış ürüne dönüştürülür. Değişimler, solvoliz (çözücüyle bozunma),

depolimerizasyon, dekarboksilasyon, hidrojenoliz (hidrojenle parçalama) ve hidrjenasyon gibi reaksiyonları kapsar. Solvoliz biyokütle bileşenlerinin parçalanmasıyla sonuçlanır. Biyokütlenin depolimerizasyonu daha küçük moleküllerin oluşumuna ve aynı zamanda dehidrasyon ve dekarboksilasyon sayesinde yeni moleküler yeniden düzenlemelere yol açar (Chornet ve Overend 1985).

Sıvılaştırma da esas amaç; sıvılaştırma işleminde kullanılan biyokütye 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 için ortama CO ve H_2 gibi indirgeyici gaz ilave etmek gerekir. Biyokütle materyallerindeki mevcut oksijenin uzaklaştırılması, ilk proliz 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).

Sıvılaştırmaya olan ilgi, bu süreçte yer alan reaktörlerin ve biyokütle besleme sistemlerinin, piroliz proseslerinden daha karmaşık ve daha pahalı olması sebebiyle düşüktür. (McKendry 2002a).

Sıvı ürün üretimin de kullanılan bir diğer süreç olan HTU ise, hidro termal iyileştirme (upgrading) sürecidir. Bu süreç biyokütle materyalini, sulu ortamda ve yüksek basınç altında, kısmi oksijen içerikli hidrokarbonlara dönüştürür. Bu sürecin hemen hemen daha henüz pilot tesis aşamasında olduğuna inanılmaktadır (McKendry 2002a).



Şekil 2.6. Sıvılaştırma prosesinin akış diyagramı.

2.1.3.2.1.4. 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 karışımı (örneğin, CH_4, H_2, CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_4+, vb.) dır.

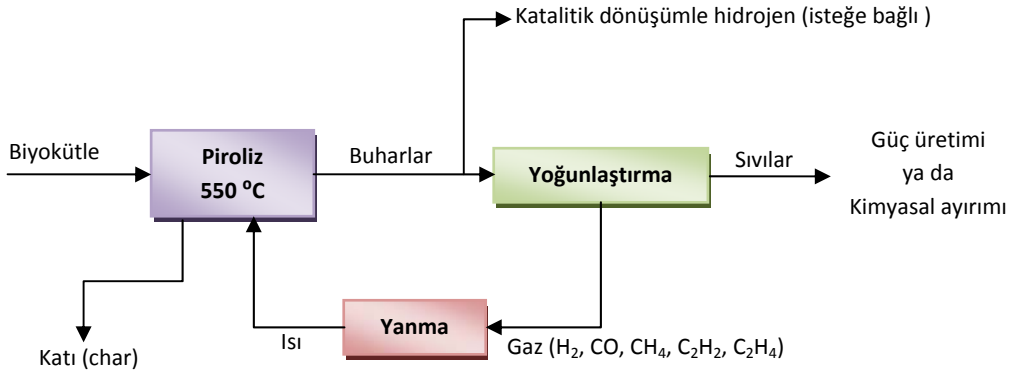
Piroliz değerlendirilmesi zor olan biyokütle kaynaklarının daha değerli olan katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir termokimyasal süreç olup, bu ürünlerin taşıma, depolama ve yakılmalarının kolay ve birçok sentezlerde kullanılabilir olması pirolizin önemini daha da artırmaktadır. 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 işlenmesi üzerine faaliyet göstermektedir.

Elde edilen ürünlerin her birinin bileşimi ve oranları, sisteme beslenen biyokütle materyalinin bileşimine, tabi tutulduğu ön işleme, sıcaklık, ısıtma hızı, alıkanma 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 olarak %80'i kadardır. Piroliz yağının ısıl değeri 17 MJ/kg civarında ya da hacim temelinde dizel yakıtının % 60'ı kadardır. Piroliz yağı (bio-oil), perfomans, 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 gazlarını ihtiva etmekte olup, bunlarının yanında propan, propilen, hidrojen, bütan, bütenler, etan, vb. bulunur. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi metanla birlikte önemli miktarda karbondioksit içeren piroliz gazı, endüstriyel yanma amaçları için bir yakıt olarak kullanılabilir.

Katı ürün (char) ise, hidrojenle 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, vb. (Goyal ve ark. 2006).



Şekil 2.7. Biyokütle pirolizi ve elde edilen ürünlerin uygulamaları.

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). Piroliz hakkında daha detaylı bilgi, "biyokütle pirolizi, elde edilen ürünler ve uygulamaları" alt bölüm başlığı altında verilecektir.

2.1.3.2.2. 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 presleme-solvent ekstraksiyonu yada iki kademeli solvent ekstraksiyonu ve süperktitik sıvı ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır (Oğuz 2004).

Bitkisel yağların 38ºC'da 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'da 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

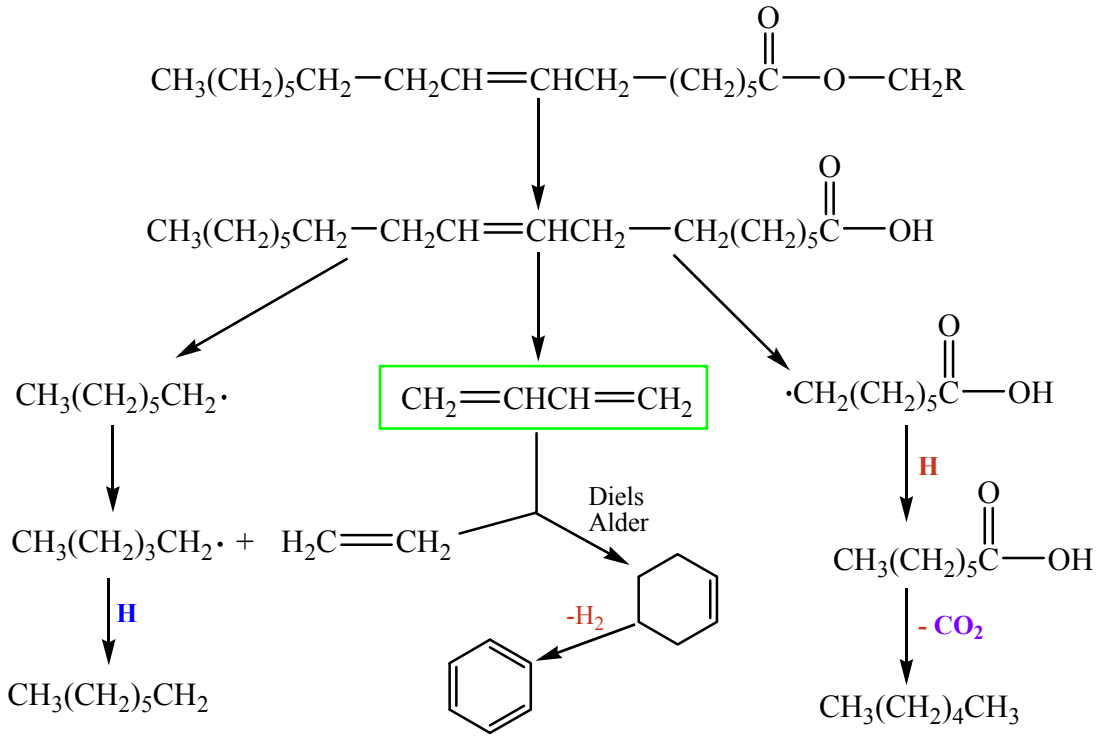
emülsiyonun setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda ayrışma eğilimi göstermesidir.

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 bozunma karakterizasyonunun incelenmesini içeren çalışmaları kapsamaktadır.

Trigliseritlerin termal bozunması; 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 2.8'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 bozunması 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 2.8. Trigliseritlerin pirolizi için reaksiyon mekanizması.

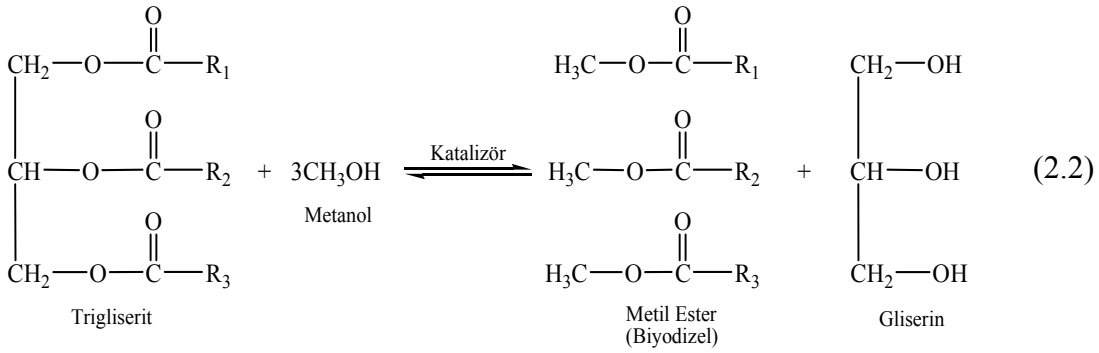
Piroliz edilmiş bitkisel yağlar, saf bitkisel yağlara göre daha düşük viskozite ve daha yüksek setan sayısına sahip olurlar. Örneğin, piroliz edilmiş soya yağının setan sayısı 37,9'dan 43'e yükselirken, viskozite değeri ise 38ºC'da 32,6'dan 10,2 değerine düşmüştür (Schwab ve ark. 1988, Bagby 1987). Piroliz 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 üç 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 (2.1) numaralı denklemde görüldüğü gibi gerçekleşir.

$$RCOOR' + R''OH \underset{}{\overset{\text{Katalizör}}{\rightleftharpoons}} RCOOR'' + R'OH \qquad (2.1)$$

(2.1) 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.

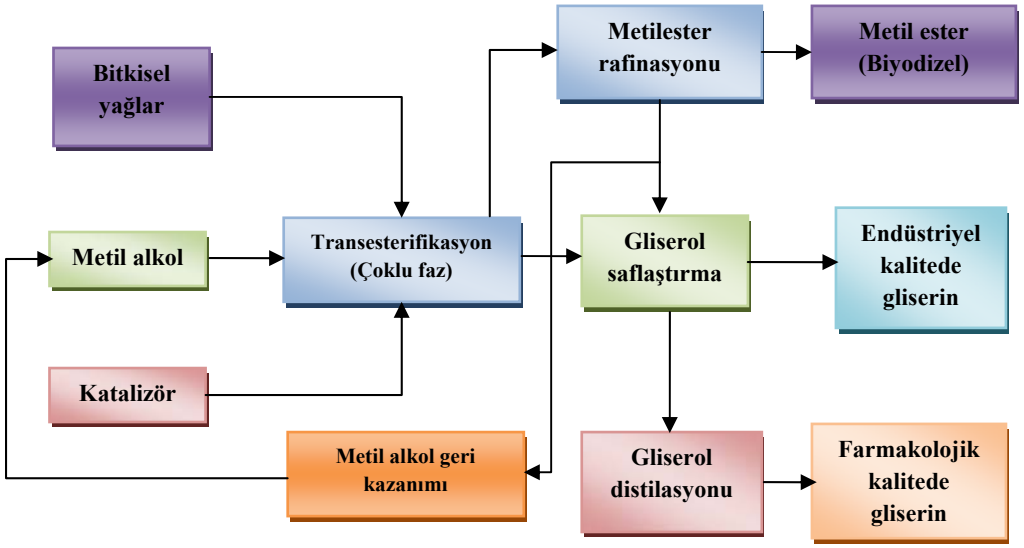


(2.2)

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 2.9. 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 dak 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).

2.1.3.2.3. 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 sekerli (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 butil 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 butil eter) karışımıdır (Veringa 2005).

Etanol benzinin oktanını yükseltmenin yanı sıra araçların eksozundan 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 bozunma sonucunda, biyogaz olarak adlandırılan gaz ürüne dönüştürüldüğü bir biyokimyasal süreçtir. Mezofilik bakteriler 30-40ºC ve termofilik bakteriler 50-55ºC dolayında üretim yaparlar. Havsız 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. Çiflik 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 m^3'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/m^3'tür (Türe 2001).

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

2.1.3.3. Biyokütle pirolizi ürünleri ve uygulama alanları

Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda genel olarak 400-800ºC'da, enerjinin daha faydalı şekli olan katı (char), sıvı (tar, bio-oil ya da bio-crude) ve gaz ürüne dönüştürülmesinde uygulanan bir termokimyasal süreçtir.

Biyokütlenin enerji yoğunluğu daha fazla olan ve daha kolay taşınabilen sıvı ürünlere dönüşümünde piroliz, Avrupa da ve dünyada en fazla tercih edilen termokimyasal dönüşüm prosesidir (Özçimen ve Karaosmanoğlu 2004). Avrupa Birliği Piroliz projelerine önemli miktarda finansal destek vermektedir. Örneğin, Avrupa birliği tarafından sıvı biyoyakıt teknolojileri için ayrılan finansal destek içerisinde en fazla pay %31'lik bir oranla piroliz teknolojilerine tahsis edilmiştir (Moore 1997).

Aynı zamanda, bu proses daima yanma ve gazlaştırmada ilk adımdır. Fakat bu proseslerde, piroliz aşamasının ardından birincil ürünlerin kısmi ve toplam oksidasyonu başlar. Meydana elen ürünlerin özellikleri ve oranları, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, biyokütlenin özelliklerine, ısıtma hızı, çalışma basıncı ve biyokütlenin alıkonma zamanı gibi parametrelere bağlı olarak değişir.

Daha düşük proses sıcaklıkları ve daha uzun buhar alıkonma zamanları, odun kömürü veya mangal kömürü olarak adlandırılan katı ürün (charcoal) oluşumunu destekler. Yüksek sıcaklık ve daha uzun alıkonma zamanı biyokütlenin gaz ürüne dönüşümünü artırırken, orta (ılımlı) sıcaklık ve kısa buhar alıkonma zamanı ise sıvı ürün üretimi için optimum şartları temsil eder (Bridgwater 2006).

Eğer amaç biyokütle pirolizinden maksimum verimde sıvı ürün elde etmekse, piroliz işleminin düşük sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa buhar alıkonma zamanı gibi şartlarda gerçekleştirilmesi gerekir. Maksimum verimde katı ürün eldesinde ise, düşük sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve uzun buhar alıkonma zamanı gibi şartlar uygulanmalıdır. Şayet amaç maksimum verimde gaz ürün elde etmek ise, o zamanda yüksek sıcaklık, düşük ısıtma hızı ve uzun buhar alıkonma zamanı gibi şartların tercih edilmesi gerekecektir (Demirbaş 2001c ve 2005b).

Odunun pirolizinde, oksijensiz ortamda 500-600ºC'a kadar yapılan ısıtmada, gaz bileşenleri, uçucu yoğuşabilir maddeler ve odun gazı açığa çıkar. Piroliz süreci şu şekilde gerçekleşmektedir: Oksijensiz ortamda kompleks organik moleküller 400-600ºC sıcaklık bölgesinde parçalanarak, yanabilir ve yanamaz gazlar, bio-oil ve zift açığa çıkar. Odunun pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200ºC'a kadar olan bölge sıcaklık bölgesi olup burada su, karbondioksit, formik asit ve asetik asit açığa çıkar. İkinci bölge 200-280ºC sıcaklık bölgesi olup, su buharı, formik asit, asetik asit, bir miktar karbon monoksit ve glioksal açığa çıkar. Reaksiyon hala endotermik olup oluşan gazların büyük bir kısmı yanamaz niteliktedir. Üçüncü bölge, 280-500ºC arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlar. 280-400ºC arasında yaklaşık 880 kJ/kg ısı açığa çıkar. Yanabilir gazlar her şeyden önce karbon monoksit ve metan olup formaldehit, formik ve asetik asit, metanol ve sonraki aşamada bir miktar hidrojen gazı açığa çıkar. Küçük bio-oil damlacıkları gaz akımıyla nakledilir. Dördüncü bölge 500ºC'ın üstü olup burada

reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam eder. Yüksek düzeyde yanabilir maddeler, CO, H_2, CH_4 ve $(CH_3)_2CO$ oluşur (Olgun ve ark. 1999).

Son zamanlarda, aktif karbon üretiminde yüzyıllardan beri uygulanmakta olan piroliz alanında, yüksek enerji içerikli ve eldesinde kullanılan biyokütleye oranla daha kolay taşınabilirlik vb. gibi birçok özelliğe sahip olan pirolitik sıvı ürün (bio-oil, tar veya bio-crude) üretimine yoğun bir ilgi gösterilmektedir.

Uygulanan prosedüre göre piroliz prosesleri, aynı zamanda yavaş piroliz olarak da adlandırılan geleneksel piroliz (yavaş ısıtma hızı, düşük ya da orta sıcaklık ve uzun alıkonma zamanı) ve hızlı yada flaş piroliz (çok yüksek ısıtma hızı) olmak üzere iki gruba ayrılabilir (Demirbaş 2005b).

2.1.3.4. Piroliz teknolojileri

Günümüzde piroliz proseslerinin gelişiminde, kinetik çalışmalar önemli rol oynamakta olup, ısı ve kütle aktarımı teknolojileri kullanılarak, piroliz ürünlerinin dağılımında istenilen hedeflere uygun teknolojiler geliştirilmektedir (Gürleyik 2006).

Piroliz teknolojilerini, geleneksel piroliz teknolojileri (yavaş piroliz) ve ileri piroliz teknolojileri olarak iki ana gruba ayırabiliriz. Özellikle, son zamanlarda, elde edildiği biyokütle materyaline oranla daha yüksek enerji yoğunluklu, kolay taşınabilme, depolanabilme ve mevcut fosil kökenli sıvı yakıtlara alternatif olabilme gibi olumlu yönlere sahip olan sıvı biyoyakıtlara olan ilginin artması, ileri piroliz teknolojileri ile ilgili iyileştirme ve geliştirmeye yönelik çalışmalara hız kazandırmıştır.

İleri düzey piroliz teknolojileri ise; hızlı (ablative piroliz, screw piroliz, akışkan yatak ve sirkülasyonlu akışkan yatak pirolizi), flash (flash hidropiroliz, hızlı ısıl proses, solar flash piroliz, vakum flash piroliz) olmak üzere iki grup altında toplanabilir (Goyal ve ark. 2006, Bridgwater 2004).

Piroliz teknolojileri elde edilecek ürüne ve çalışma şartlarına göre farklılık gösterir. Günümüzde yaygın kullanım alanı bulan biyokütle piroliz teknolojileri ve bu teknolojilere ait değişkenlerin değerleri Çizelge 2.10'da verilmiştir (Bridgwater 1990, Bridgwater ve Bridge 1991b, Mohan ve ark. 2006).

Çizelge 2.10. Günümüzde yaygın kullanım alanı bulan biyokütle piroliz teknolojileri ve bu teknolojilere ait değişkenlerin değerleri.

Piroliz teknolojisi	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Sıcaklık (ºC)	Ürünler
Karbonizasyon	Saatler-günler	Çok düşük	400	Mangal kömürü
Geleneksel (yavaş)	5-30 min	Düşük	600	Sıvı, katı, gaz
Hızlı	0,5-5 s	Çok yüksek	650	Biyo-yakıt
Flash-sıvı	< 1 s	Yüksek	< 650	Biyo-yakıt
Flash-gaz	< 1 s	Yüksek	< 650	Kimyasallar, gaz
Ultra	< 0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyo-yakıt
Hidro-piroliz	< 10 s	Yüksek	< 500	Biyo-yakıt
Metano-piroliz	< 10 s	Yüksek	> 700	Kimyasallar

Maksimum aktif kömür üretimi için düşük reaksiyon hızlarında yapılan bir piroliz teknolojisi olan *karbonizasyon* işlemi, odun kömürü veya aktif kömür üretimi için yüzyıllardır uygulanmaktadır. Bu süreç, %35 civarında maksimum katı ürün (charcoal) elde etmek için diğerlerine nazaran düşük reaksiyon sıcaklığı ve yüksek alıkonma süresinde gerçekleştirilir. Bu ana ürünün yanında oluşan ve düşük ısıl değerli olan gaz ve sıvı yan ürünler ise enerji üretim süreçlerinde değerlendirilirler (Veringa 2005, Açıkgöz 2001). Karbonizasyonda organik maddeler (örneğin odun) havasız ortamda kimyasal parçalanmaya uğrarlar. Bu işlemde farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. Yaklaşık 170ºC'a kadar suyun buharlaşması tamamlanır. 180ºC'dan yüksek sıcaklıklarda biyokütle polimerlerinin polimerlerinin parçalanma tepkimeleri ortaya çıkmaya başlar. 200-350ºC sıcaklık aralığında meydana gelen ekzotermik reaksiyonlar sonucunda metanol, asetik asit, bio-oil, karbonmonoksit ve su açığa çıkar. 350ºC'ın üzerindeki sıcaklıklarda ek bio-oil ürünleri oluşur. 500ºC'ın üzerindeki sıcaklıklarda ise çatlama süreci ve dehidrasyon tepkimeleri oluşur. Biyokütlenin türüne ve karbonizasyon işleminin son sıcaklığına bağlı olarak elde edilen odun kömürünün miktarı, kuru biyokütlenin yaklaşık %28-38'i arasında gerçekleşir. Elde edilen ana ürün odun kömürünün ısıl değeri 30 kJ/kg'dır. Karbonizasyon işlemi sonucunda yan ürün olarak oluşan ve yaklaşık ısıl değeri 8,9 MJ/m^3 olan gaz bileşenleri %50 CO_2, %35 CO, %10 CH_4 ve %5 diğer hidrokarbonlar ve H_2'dir. Yine yan ürün olarak meydana gelen sıvı ürünler ise sulu kısım ve bio-oilden meydana gelmektedir (Olgun ve ark. 1999).

Geleneksel (yavaş) piroliz aynı zamanda karbonizasyon olarak da bilinir. Yavaş piroliz süreci, yaklaşık %30 değerinde verime sıvı ürünle birlikte %35-40 civarında maksimum verimle odun kömürü (charcoal) elde etmek için düşük ısıtma

hızı (10ºC/s'den az), 400-500ºC civarında sıcaklık ve uzun buhar alıkonma zamanı (5-30 dak) gibi şartlarda uygulanır (Blin ve ark. 2007, Mohan ve ark. 2006, Bridgwater 2006). Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyetli ve sürekli sistemlerdir. Bu piroliz türüne, Amerika Bileşik Devletleri'nde ticari olarak uygulanan ve hareketli tip reaktör ihtiva eden Georgia Tech Vertical Bed Pyrolysis süreci örnek olarak verilebilir (Bridgwater and Bridge 1991b).

Yavaş pirolizde oluşan organik madde buharları, hızlı piroliz prosesindeki gibi hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaşamazlar ve bu nedenle de buhar fazındaki bileşenler katı ürün ve sıvı ürün oluşuncaya kadar bir biriyle etkileşmeye devam eder (Mohan ve ark. 2006). Yavaş piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün, organik (genellikle yüksek molekül kütleli aromatik bileşikler) ve sulu (çoğunlukla düşük molekül kütleli organo-oksijenli bileşikler) faz olmak üzere iki faz içerir (Blin ve ark. 2007, Karaosmanoğlu ve ark. 1999).

Elde edilen odun kömürü aktif karbon üretimi, metalurjik olarak elektrotlarda, su arıtma cihazlarında ve mangal kömürü üretimi gibi daha birçok endüstriyel kullanım alanına sahiptir. Sıvı ürünler ise; fenolik bileşikler, asitler, metanol ve aseton gibi daha birçok kimyasal maddeyi içerir. Gaz ürünler ise, başlıca CO, CO_2 ve H_2 ve az miktarda da düşük molekül kütleli hidrokarbonlar ve organik buharlardan oluşur (Karaosmanoğlu ve ark. 1999).

Fast (hızlı) 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 (char) ve %10-20 oranında yoğunlaşmayan gazlardan oluşan gaz ürün meydana gelir. Hızlı piroliz prosesleri aşağıda belirtilen dört önemli özelliğe sahiptirler.

- Rreaksiyon ara yüzeyinde çok yüksek ısıtma ve ısı transfer hızının kullanılması ki, genellikle çok ince öğütülmüş besleme materyali gerekir

- Piroliz reaksiyon sıcaklığının 500ºC civarında ve 400-450ºC 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'ın altındaki sıcaklıklarda ısıtma hızının 1000ºC/s ve hatta 10000ºC/s olduğu 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. Hızlı piroliz prosesi birkaç saniye veya daha az zamanda meydana gelir. 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 kömür 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 temasta olan biyokütle yüzeyine çok hızlı bir şekilde transfer etmektir (Bridgwater 2006).

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

Bu proseslerde elde edilen sıvı ve katı ürün değişik formlarda enerji ve güç eldesinde kullanılan sistemlerde yakıt olarak ve gaz ürün ise proses ısısı elde 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, önişlem, reaktör konfigürasyonu, ısı sağlama, ısı transferi, 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), 100ºC/s'den daha yüksek ısıtma hızı (Bridgwater ve Bridge 1991b) ve hedeflenen ürüne bağlı olarak 400-1200ºC 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, 400 ºC'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyon yavaş olarak gerçekleşmekte ve ana ürün olarak gaz ve katı meydana gelirken, 400-600ºC'ın 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'ın 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).

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).

Hızlı ısıl süreç; 400–950ºC sıcaklık aralığında yapılan, 30 milisaniye and 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).

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.

Vakum Piroliz; biyokütle materyalinin çoklu fırın reaktöründe vakum altında ısıl işleme tabi tutulması sürecidir.. Bu süreç de, ikincil bozunma 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).

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-Al_2O_3) ve geçiş metal katalizörlerini (Fe/Cr) örnek gösterebiliriz (Samolada ve ark. 2000, Goyal ve ark. 2006).

2.1.3.5. Piroliz proses dizaynı ve ürünlere etki eden faktörler

Biyokütle; her biri farklı mekanizmalarla ve yollarla farklı hızlarda bozunan ya da piroliz olan hemiselüloz, selüloz, lignin ve küçük miktarlarda diğer organiklerin karışımıdır. Lignin, daha dar sıcaklık aralıkları üzerinde hızlı bir şekilde bozunan hemiselüloz ve selüloza kıyasla daha geniş sıcaklık aralığı üzerinde bozunur. Bu nedenle de lignin piroliz sürecinde termal kararlılık sergiler. Bu bileşenlerin her birinin bozunma 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 kompozisyonun etkileyen değişkenler olarak; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, buhar alıkonma zamanı, parçacık boyutu ve nem içeriği, piroliz ortamı, basınç, reaktör konfigürasyonu ve katalizörü sıralayabiliriz.

Piroliz sıcaklığı; en etkili proses değişkenidir. Piroliz sıcaklığı piroliz sonucunda elde edilecek ürüne 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 500ºC civarında uygulanan sıcaklıkta elde edildiği belirlenmiştir.

Genel olarak daha az katı (char), daha fazla gaz ve daha fazla sıvı ürün eldesinde, 500ºC civarında piroliz sıcaklığı uygulanır. Bu değerden daha yüksek piroliz sıcaklıklarında piroliz 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 400-600ºC arasında olmalıdır (Gürleyik 2006). Maksimum sıvı ürün verimi, 450 ve 550ºC arasındaki sıcaklıkta elde edilirken, 650ºC'dan 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).

Isıtma hızı; biyokütle pirolizinde sıcaklık gibi önemli parametrelerden biridir. Oluşan ürünlerin dağılımı ve kimyasal yapısı 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 üzerine olan etkisinin araştırılmasını kapsayan bir çalışmada; 0,5-20ºC/ms ısıtma hızı ve 800ºC sıcaklık değerlerinde yapılan bir dizi piroliz deneyleri sonucunda, ısıtma hızının oluşan ürünlerin verimi üzerine 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, Bridgwater 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 (fast), ani (flash) ve ultra piroliz sınıflandırılır.

Parçacık boyutu; parçacık boyutunun artması ile numune bünyesinde oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle uçucular yüzeyle daha fazla temas etmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme 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 kullanarak 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 (char) oluşur ki bu ikincil reaksiyonları katalizler ve düşük verimle sıvı ürün elde edilmesine neden olur. Örneğin, bubbling (kabarcıklı) akış yataklı reaktörde parçacık boyutu 2 mm den küçük olmakla sınırlı iken, sirkülâsyonlu akış yataklar veya taşıma reaktörlerinde ise parçacık boyutunun 5 mm'ye kadar olmasına müsaade edilmektedir (Bridgwater ve ark. 2002).

Alıkonma zamanı; piroliz ürünlerinin veriminin 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 ila 1500 ms arasında alıkonma zamanı uygulanır. Yakıt olarak kullanılan sıvılar, oldukça uzun alıkonma zamanlarında (6 saniyeye kadar olan zamanlarda) ve geniş sıcaklık aralığı üzerindeki sıcaklıklarda elde edilebilir. Birçok odunumsu materyalden, 500-520ºC 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).

Piroliz ortamı; piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerine dikkate değer ölçüde etkisi olan parametrelerdendir. Biyokütlenin pirolizi 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 hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşumunu önlemesi ve dolaysıyla 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 buharının katı yüzeye nüfuz etmesi ve moleküllerin katı yüzeyden ayrılmasını ve uçucu ürünlerin bu ortamdan hızlı bir şekilde uzaklaştırılması ile gerçekleşir. 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).

Basınç; orta sıcaklıklarda düşük basınç ile bio-oil miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç ortamı parçalanma (kraking) reaksiyonlarını artırır ve bunun sonucu olarak da hafif hidrokarbon gazlarının miktarında artış meydana gelir. Yüksek basınç ortamında yapılan piroliz süreçlerinde katı (char) ürün verimi artarken, düşük basınç ortamında ise sıvı ürün veriminde artış meydana gelmektedir (Borgund ve Barth 1999). Vakum ortamında gerçekleştirilen piroliz işleminde, oluşan uçucuların gaz faza ulaşmaları ile koklaşma ve ikincil reaksiyonlara girme şansları azalacaktır (Ekinci ve Okutan 1991).

Katalizör; biyokütlenin flash pirolizinden elde edilen ham veya rafine edilmemiş (crude) birincil sıvı ürün, birçok termal ve güç üretim uygulamalarında doğrudan kullanılabilir ya da bir takım iyileştirme işlemlerine tabi tutulması sonucunda çok sayıda geleneksel hidrokarbon sıvı yakıtlara dönüştürülebilir. Biyokütle pirolizinden elde edilen gaz ve sıvı yakıtların, ya verimini ya da kalitesinin geliştirmek için katalizörlerin kullanımı, hala gelişim aşamasındadır (Bridgwater 1996).

Biyokütle pirolizinden elde edilen pirolitik sıvı ürünler (tars, bio-oils, crude oils, pyrolytic oils), yüksek oksijen içeriği nedeniyle; yüksek oranda viskoz, korrozif ve nispeten kararsız ve zayıf ısıl değerli olabilirler. 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 karbon monoksit ile ve/ya da hidrojen verici çözücü ortamında yapılan tipik katalitik hidrojenlemedir. Katalizörsüz ortamdaki 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 deoksijenasyonunu, dekarboksilasyonunu, dekarbonilasyonunu, krakingini, oligomerizasyonunu, alkilasyonunu, izomerizasyonunu, kristalizasyonunu ve aromatizasyonunu destekleyen) kullanıldığında elde edilir. Pirolitik sıvı ürünlerdeki oksijenli bileşiklerde bulunan oksijenin büyük bir kısmı CO, CO_2 ve H_2O'ya dönüştürülür. Katalitik iyileştirme prosesinde; tar, kok kömürü (coke) ve char gibi yüksek verimli, istenmeyen yan ürünlerin katalizörün üzerini kaplaması neticesinde

katalizör deaktivasyonu 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).

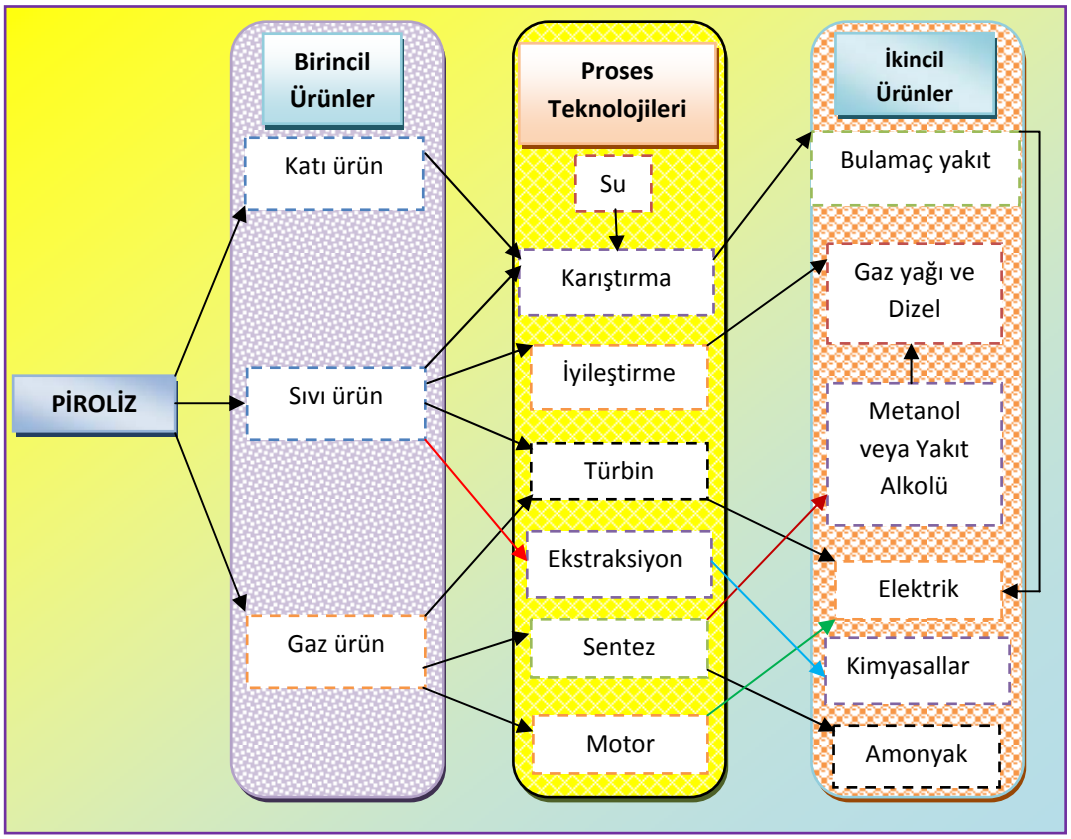
Genellikle hidropiroliz katalizörleri olarak bilinen, $NiMo/Al_2O_3$ veya $CoMo/Al_2O_3$, H-ZSM5 gibi zeolitler, aktive edilmiş alümina ve son zamanlarda yoğun bir şekilde çalışılan Al-MCM-41 tipi katalizörler; piroliz tarlarını (pirolitik sıvı ürünler) hidrokarbaonlara dönüştürmek amacıyla kullanılan katalizörlerdir (Pindoria ve ark. 1998, Mohan ve ark. 2006).

Reaktör tipi; özellikler 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 araştırma 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 tiplerinin kapsamaktadır. Sirkülâsyonlu 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).

2.1.3.6. 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 Şekil 2.10'da görülmektedir (Bridgwater ve Cottam 1992, Beenackers and Bridgwater 1989, Bridgwater ve Peacocke 2000).



Şekil 2.10. Biyokütle pirolizi sonucunda elde edilen birincil ve ikincil ürünler.

2.1.3.6.1. Biyokütle piroliz birincil ürünleri ve uygulamaları

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 2.11'de verilmiştir (Bridgwater ve ark. 2002).

Çizelge 2.11. Pirolitik sıvı ürünlerle bazı geleneksel yakıtların (dizel ve ağır fuel-oil) yakıt özellikleri bakımından kıyaslanması.

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 2.11'e baktığımızda %42,5 olan oksijen içeriği, biyoyakıtlar 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 biyoyakıtın yanması ve atomizasyonu kolaylaştıran akışkanlığın artmasına neden olur. Yine asitlik oranının yüksek olması da yine diğer önemli bir sorundur. Biyoyakıtlar, 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).

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, D-arabinoz, 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.

2.1.3.6.2. Biyokütle piroliz ikincil ürünleri ve uygulamaları

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 ikincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri Çizelge 2.12'de verilmiştir (Bridgwater ve Bridge 1991b).

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.

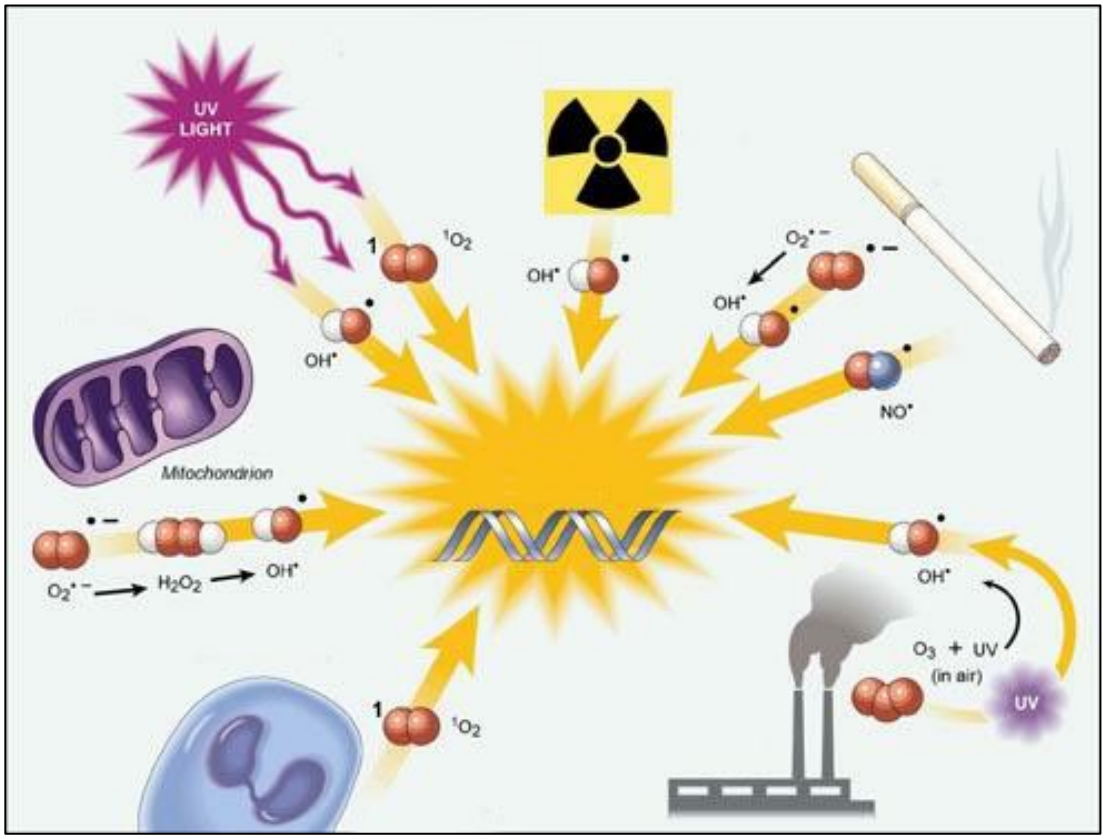
Hidrojenleme ile sıvı ürün içerisindeki oksijen ortamdan su olarak ayrılmakta ve nafta benzeri hidrokarbonlar üretilmektedir. Katalitik bozundurma da ise katalizör olarak genellikle zeolit kullanılmaktadır. Zeolitler ile ise yüksek aromatik bileşikler elde edilir. Zeolit teknolojisi, hidrojen teknolojisinden 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).

Çizelge 2.12. Biyokütle pirolizinden elde edilen ikincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri.

İkincil Ürün	**Isıl Süreç**	**Saflaştırma Teknolojileri**
HİDROKARBON YAKITLAR		
Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm
Dizel	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + MOGD Hidrojenle zenginleştirme + arıtma MOGD
Fuel-oil	Piroliz Sıvılaştırma	Kararlı hale getirme Kararlı hale getirme
OKSİJENLİ YAKITLAR		
Metanol Yakıt alkolü	Gazlaştırma Gazlaştırma	Sentez Sentez
GÜÇ	Piroliz Gazlaştırma Yanma	Türbin Motor, Türbin veya Rankine çevrimi Rankine çevrimi
KİMYASAL MADDELER		
Hidrojen Amonyak Özel Kimyasallar	Gazlaştırma Gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Dönüşüm Sentez Özütleme veya dönüşüm Özütleme veya dönüşüm

2.2. Antioksidanlar

Günümüzde teknolojinin gelişmesi, oluşan çevre kirliliği ve diğer pek çok etken, Şekil 2.11'de görüldüğü gibi çok sayıda çeşitli toksik maddelere maruz kalmamıza neden olmaktadır. Bu toksik maddelerden dolayı insanlarda oluşan hastalıkların (kalp-damar, kanser, erken yaşlanma vb.) sayısı da her geçen gün artmaktadır. Bu hastalıklara çözüm getirmek, öncelikle bu hastalıkların oluşumunu veya ilerleme seyrini tetikleyen etkenlerin başlıca sorumluları olan serbest radikallerin kontrol edilmesiyle gerçekleşebilir.



Şekil 2.11. Bazı serbest radikal kaynakları.

Bu serbest radikaller sadece insanlarda dejeneratif hastalıklara neden olmayıp, aynı zamanda da yağlı gıda ürünlerinde oksidatif bozunmaların gerçekleşmesine neden olurlar. Bu oksidatif bozunmalar; yağların parçalanmasına, acılaşmaya, kötü tat ve kokuların oluşmasına aynı zamanda ürünün raf ömrünün ve besin değerinin azalmasına neden olan diğer reaksiyonların oluşumunu tetiklerler.

Bu gibi olumsuz durumların önlenmesi ya da oluşum seyrinin geciktirilmesi amacıyla, günümüze kadar kullanıla gelen antioksidanlar, gıdaların raf ömrünü korumanın yanı sıra serbest radikallerin olumsuz etkilerine karşı vücudun savunma mekanizmasına yardımcı olmaları nedeniyle gerek sağlık gerekse gıda açısından büyük önem arz etmektedirler.

Antioksidanların birçok tanımı yapılmakla birlikte en genel tanımı; lipit peroksidasyonunu yavaşlatan veya başlamasını geciktiren kimyasal bileşikler şeklindedir. Sağlık ve gıda sektörü açısından son derece önemli olan bu bileşikleri genel olarak, sentetik ve doğal antioksidanlar olarak iki grup altında toplamak mümkündür.

2.2.1. Serbest radikaller

Serbest radikaller, bir veya daha fazla ortaklanmamış elektrona sahip olan atom ya da moleküllerdir. Bu tür atom ya da molekül, ortaklanmamış elektronlarından dolayı oldukça reaktif olup, genel olarak ($R^{\bullet}$) simgesi ile gösterilir.

Serbest radikaller; canlı organizmada çeşitli (anabolik ve katabolik) reaksiyonlar sonucunda meydana gelebilirler ve devamlı olarak endojen antioksidanlarla etkisizleştirilmeye çalışılırlar. Böylece, sağlıklı bir organizmada daima bir denge oluşur. Ancak, serbest radikalin oluşum hızı savunma mekanizmasını aşarsa, yani biyolojik sistemlerdeki oksidatif denge bozulursa, çok sayıda ölümcül hastalığın (astım, damar tıkanıklığı, kronik akciğer, şeker, beyin damar hasarı, kalp, hipertansiyon, grip, miyokardial enfraktüsü, zatüre, vb. hatalık) oluşumunu tetikleyen ve oksidatif stres olarak adlandırılan durum ortaya çıkar (Scheibmeir ve ark. 2005, Ünlü 2001).

Yaşayan organizmalardaki önemli serbest radikaller: hidroksil ($OH^{\cdot}$), süperoksit ($O_2^{\cdot -}$), azot oksit ($NO^{\cdot}$) ve peroksil ($RO_2^{\cdot}$)'dir. Peroksinitrit ($ONOO^{-}$), hipoklorik asit (HOCL), hidrojen peroksit (H_2O_2), singlet oksijen $^1\Delta g$ (genelde $^1O_2$ olarak yazılır) ve ozon (O_3) gibi maddeler serbest radikal değildir. Ancak bu maddeler canlı organizmalarda kolaylıkla serbest radikal reaksiyonların oluşumuna neden olabilirler. Reaktif oksijen türleri (ROS) terimi; sadece $O_2^{\cdot -}$, $NO^{\cdot}$ $RO_2^{\cdot}$ ve $OH^{\cdot}$

Radikalleri için değil aynı zamanda $ONOO^-$, HOCI, H_2O_2, $^1\Delta g$ ya da $^1O_2$ ve O_3 gibi radikal olmayan türleri de kapsayacak biçimde kullanılır (Aruoma 1998, Fang ve ark. 2002).

Süper oksit anyon radikali ($O_2^{\cdot -}$) ve hidroksil ($OH^{\cdot}$) radikali, genellikle bir canlı organizmada en fazla oluşan reaktif oksijen türleridir (Wilson ve ark. 2001). Hidroksil ($OH^{\cdot}$) radikali, serbest radikaller arasında en reaktif olanıdır. Bu radikal lipit peroksidasyonu olarak adlandırılan süreçle, hücre membranlarına ve lipoproteinlere zarar verir (Droge 2002).

Süper oksit iyon radikali; polipeptitler, şekerler ya da nükleik asitlerle doğrudan tepkimeye girmez ve onun lipitleri peroksitleme yeteneği tartışmalıdır. Ortamdaki peroksit radikali (2.3) denkleminde verilen dismutasyon reaksiyonu ile azalır.

$$2O_2^{\cdot -} + 2H^+ \xrightarrow{SOD} H_2O_2 + O_2 \qquad (2.3)$$

Süper oksit dismutaz (SOD) enzimleri, biyolojik sistemlerde diğer hidrojen peroksit uzaklaştırma enzimleri (glutatyon peroksidazlar ve katalazlar) ile birlikte çalışarak, süperoksitin bir elektronunu uzaklaştırarak hidrojen peroksit ve oksijen oluşumunu hızlandırmak için bu reaksiyonu katalizlerler. Bütün bu enzimler için dönüştürme hızı en yüksek olan enzim katalaz enzimidir. Katalazın bir molekülü ile bir dakika içinde yakalşık olarak altı milyon hidrojen peroksit molekülün; aşağıda (2.4) denkleminde gösterilen reaksiyonla suya ve oksijene dönüştürebilir (Valko ve ark. 2006).

$$2H_2O_2 \xrightarrow{Katalaz} 2H_2O + O_2 \qquad (2.4)$$

Reaktif oksijen türlerine en hassas molekülün, hücre membranının ana bileşeni olan lipitler olduğu düşünülmektedir. Canlı organizmada yeterli miktarda bulunan reaktif bir ajan, lipit peroksidasyonunu başlatabilir. Reaktif ajan yağ asidinin hidrojenlerinden birini koparark radikal oluşumuna ve oluşan bu radikalde komşu yağ asitlerinden birinin protonunun koparır ve yeni bir radikalin oluşumuna sebep olur. Bu şekilde devam eden reaksiyonlar sonucunda ortamdaki radikal konsantrasyonu artar ve sonuç olarak da lipit peroksidasyonu meydana gelir. Oksidasyon mekanizması: (1). Başlangıç basamağı (lipit serbest radikal oluşumu),

(2). Yayılma (peroksil radikali ve yeni lipit radikal oluşumu) basamağı ve (3). Sonlanma (radikal olmayan türlerin oluşumu) basamağı tepkimelerinden oluşmaktadır (İbadova 2006).

1). Başlangıç basamağı reaksiyonları;

$$RH \longrightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot} \quad (2.5)$$

2). Yayılma basamağı reaksiyonları;

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow ROO^{\cdot} \quad (2.6)$$

$$ROO^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + ROOH \quad (2.7)$$

3). Sonlanma basamağı reaksiyonları;

$$\left.\begin{array}{l} R^{\cdot} + R^{\cdot} \\ R^{\cdot} + ROO^{\cdot} \\ ROO^{\cdot} + ROO^{\cdot} \end{array}\right\} \longrightarrow \text{Radikal olmayan ürünler} \quad (2.8)$$

Yaş ilerledikçe insanların savunma mekanizmaları zayıfladığından, vücudun serbest radikal dengesi bozulmaktadır. Çünkü vücudun doğal antioksidanları olan endogenaz enzimlerin üretim miktarı azalmaktadır. Bu yüzden dengenin yeniden sağlanması için antioksidan içerikli doğal besinlerin alınması önem kazanmaktadır. Doğal yollardan aldığımız besinlerde bulunan ve antioksidan özelliğe sahip olan maddeler *(doğal antioksidanlar)*, serbest radikallerin etkilerini nötralize ederek, kanser ve kalp hastalıkları gibi toplumda erken ölümlerin başlıca nedenleri olan hastalıkları ve erken yaşlanmaya neden olan zincir reaksiyonlarının oluşumunu önlemekte veya geciktirmektedir (Floyd 1990).

Son yıllarda sentetik antioksidanların (BHA, BHT, PG, TBHQ, NDGA, vb.) kendilerinin ya da bulundukları ortamda oluşturdukları yan ürünlerinin kanserojen olduğu veya negatif sağlık etkilerine neden olduğu pek çok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Namiki 1990, Pokorny 1991). Bunun doğal sonucu olarak da doğal kaynaklı antioksidanlara olan eğilim gittikçe artmaktadır.

Baharatlar asırlardan beri insanoğlunun ilgisini çekmiş olup, birçok hastalığın tedavisinde, dini törenlerde, tat ve koku maddeleri üretiminde kullanılmıştır. Günümüzde, baharatlardan ya da bunlardan izole edilen antioksidan etkili maddelerden; gıda endüstrisi (gıdalara tat, lezzet ve renk vermek, raf ömrünü uzatmak), eczacılık (tentür, şurup), parfümeri ve kozmetik sanayi vb. gibi birçok endüstri alanında geniş bir şekilde faydalanılmaktadır (Türker ve Bayrak 1997).

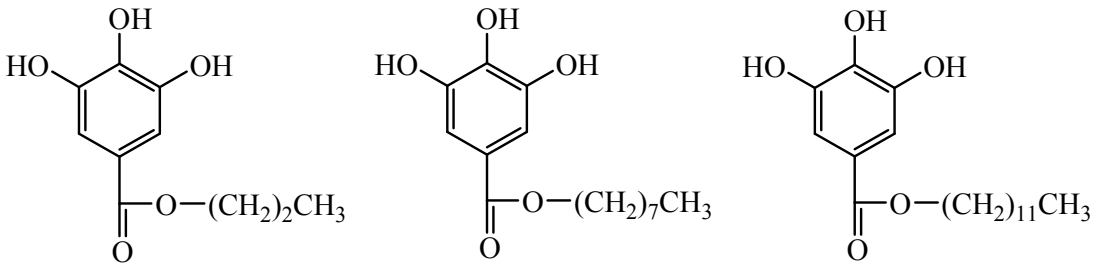
2.2.2. Antioksidanların sınıflandırılması

2.2.2.1. Sentetik antioksidanlar

Gıdalarda, otooksidasyon zincir reaksiyou sonucunda oluşan kötü tat, koku vb. olumsuzluklar, gıdalarda kalite düşüklüğüne sebep olmaktadırlar. Bu nedenle, gıdaların kalitesinin korunması amacıyla, gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılan ve sentetik antioksidan olarak adlandırılan koruyucu maddeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde bu amaçla gıda maddelerinde yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidan maddeler olarak propil galat (PG), bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), bütillenmiş hidroksianisol (BHA), *ter*-bütilhidrokinon (TBHQ) ve Nordihidroguairatik asit (NDGA)'ti sıralayabiliriz. Ancak bu gün ülkemiz dâhil olmak üzere dünyanın birçok ülkesinde NDGA'nın bu amaçla kullanımına izin verilmemektedir.

2.2.2.1.1. Gallatlar

Şekil 2.12'de görüldüğü gibi trihidroksi yapılarından dolayı yüksek antioksidan potansiyele sahip olan bu bileşikler, kimyasal olarak 3,4,5-trihidroksibenzoik asidin propanol esteri olarak ifade edilmektedirler.



Propil gallat Oktil gallat Dodesil gallat

Şekil 2.12. Yaygın olarak kullanılan galatların kimyasal yapıları.

Bu tür bileşikler, alkali koşullarda bazı metal iyonları ile özellikle de demir iyonları ile mavi-siyah renk (Nawar 1996, Kıralan ve ark. 2004) oluşturdukları için üründe istenmeyen renk değişimine neden olurlar. Bu olumsuz durum, bu maddelerin bitkisel yağlardaki kullanım düzeyini minimuma düzeye indirgemiştir.

Oktilgallat ($C_{15}H_{22}O_5$) ve dodesil gallat ($C_{19}H_{30}O_5$) katı ve sıvı yağlarda yüksek çözünürlüğe sahip iken, propil gallat ($C_{10}H_{12}O_5$) suda daha iyi çözünürlük göstermektedir. Propil gallat beyaz kristaller halinde olup, İngiltere'de bitkisel ve hayvansal yağlarda en çok kullanılan antioksidandır. Gallatların sıcaklığa duyarlılıkları az olup, erime noktaları olan 148ºC'da bozunmaktadırlar. BHT ve BHA ile beraber kullanıldıklarında sinerjist etki oluşturmaktadırlar.

2.2.2.1.2. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA)

BHA ($C_{11}H_{16}O_2$); ticari olarak Şekil 2.13'de kimyasal formülleri verilen 3-*ter*-butil-4-hidroksianisol (%85) ile 2-*ter*-butil-4-hidroksianisol (%15) izomerlerinin karışımı halinde bulunurlar.



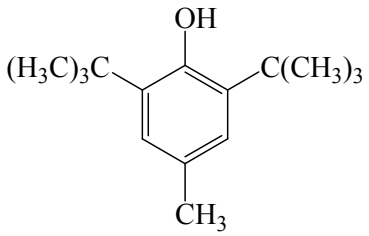
2-*ter*-butil-4-hidroksianisol 3-*ter*-butil-4-hidroksianisol

Şekil 2.13. Bütillenmiş hidroksianisol (BHA) izomerleri kimyasal yapıları.

BHA beyaz, mumsu katı bir yapıya sahip, 48-63ºC erime noktası olan ve hem bitkisel yağlarda hem de hayvansal yağlarda çözünebilen ancak suda çözünmeyen bir antioksidan olarak tanımlanmaktadır. BHA özellikle esansiyel yağların tat ve rengini korumada kullanılmakta ve her çeşit gıdaya katılabilen antioksidan olarak da ilgi görmektedir. BHA, özellikle tahıl ve şekerleme ürünlerinde kullanılan Hindistan cevizi ve palmiye özü yağları gibi kısa zincirli yağ asitlerinin oksidasyonunun kontrolünde etkilidir (Shahidi ve Nazck 1995, İbadova 2006).

2.2.2.1.3. Bütillenmiş hidroksitoluen (BHT)

BHT ($C_{15}H_{24}O$); kimyasal yapısı Şekil 2.14'de verilen 2,6-di*tert*-butil-4-metil fenol beyaz renkli kristal bir yapıya, 265ºC kaynama ve 70ºC erime noktasına sahip olan, yağlarda çözünebilen fakat suda çözünmeyen ve oksidasyonu önleyici etkisi, hayvansal yağlarda bitkisel yağlara oranla daha fazla olan tek bir bileşikten oluşan antioksidandır. Bu antioksidan bitkisel yağlarda daha düşük aktiviteye sahip olmasına karşın diğer antioksidanlar ile beraber kullanıldığında, yağın ilave edildiği gıdayı koruma özelliğinden faydalanılmaktadır.



3,5-ditert-butil-4-metil fenol

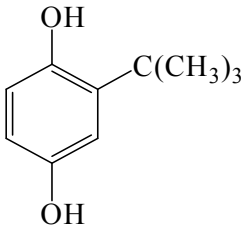
Şekil 2.14. BHT'nin kimyasal yapısı.

BHT, BHA ile sinerjist etki gösterirken gallatlar ile göstermez (Başoğlu 2006). Özellikle bu antioksidan kombinasyonu, fındık ve ürünlerinin oksidatif reaksiyonlarını önlemede oldukça uygundur (Shahidi ve Naczk 1995, İbadova 2006).

Uçucu yapıya sahip olduklarından dolayı hem BHA hem de BHT kullanıldıkları besin içine nüfuz edebilmektedirler ve bu nedenle de bu maddeler paketleme sırasında da kullanılabilen önemli katkı maddeleridir (İbadova 2006).

2.2.2.1.4. Tersiyer bütilhidrokinon (TBHQ)

Şekil 2.15'de kimyasal yapısı verilen, mono-*ter*-butilhidrokinon ($C_{10}H_{14}O_2$); yağlarda orta derecede, suda ise çok az çözünebilen, beyaz ile sarımsı kahverengi arası renkte ve kristal yapıda bir madde olup, 127ºC erime noktalı ve bitkisel yağlarda diğer antioksidanlardan daha kuvvetli aktivite gösteren antioksidan maddedir.



tert-butilhidroksikinon

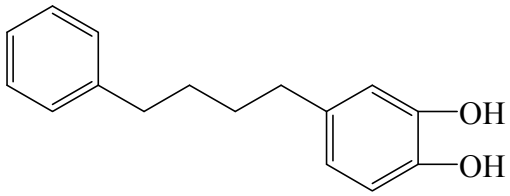
Şekil 2.15. *tert*-Butilhidroksikinonun kimyasal yapısı.

En iyi aktivite etkisini ise sitrik asit ile birlikte kullanıldığında göstermektedir (Başoğlu 2006). Demir ve bakır gibi metallerle kompleks oluşturmadığı için eklendiği ürünlerin rengini değiştirmemektedir (İbadova 2006).

TBHQ'un en uygun kullanım alanı bitkisel yağlar (Yanishlieva 2001) olup, BHT ve BHA'ya kıyasla fırın işlemlerinde zayıf etki göstermesine karşın kızartma işlemlerinde daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir (Kıralan ve ark. 2004). Pilot tesis ve laboratuar temelindeki denemelerde TBHQ, oksidasyonun hızını önemli ölçüde yavaşlattığı tespit edilmiştir. TBHQ, ayçiçeği yağında da BHA ve BHT'den daha kuvvetli etki gösterdiği ifade edilmektedir. Ayçiçek yağının kısmı hidrolizasyonu sonucunda lezzet stabilizesinde de artış meydana gelmekte böylece hem bu yağın hem de bu yağlarda kızartılan gıdaların oksidasyona dayanıklılığı artmaktadır (Başoğlu 2006).

2.2.2.1.5. Nordihidroguairatik asit (NDGA)

Kimyasal yapısı Şekil 2.16'de verilen ve dipirokateşol ($C_{18}H_{22}O_{24}$) yapısında olan NDGA; beyaz veya grimsi beyaz kristalimsi bir maddedir.



Nordihidroguairatik asit

Şekil 2.16. Nordihidroguairatik asit (NDGA)'in kimyasal yapısı.

Bu maddenin en önemli özelliği, gallatlarda olduğu gibi ısıya karşı duyarlı olması ve ortamdaki demir ile kompleks oluşturarak renk bozulmasına neden olmasıdır. Bu maddenin ülkemiz de dâhil olmak üzere pek çok ülkede izin verilmemektedir (Başoğlu 2006).

2.2.2.2. Doğal antioksidanlar

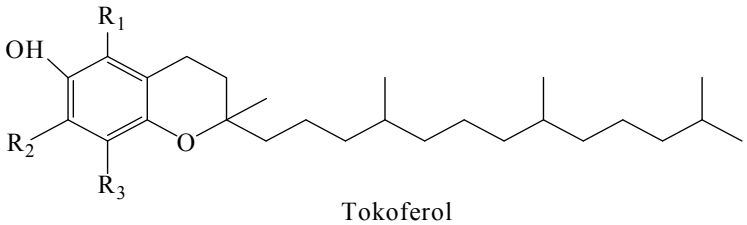
Çeşitli gıda maddelerine koruyucu katkı maddesi olarak katılan sentetik antioksidan maddelerin ortaya çıkan çeşitli yan etkileri ve bunlar üzerinde yapılan çeşitli klinik çalışmalar neticesinde bu maddelerden bazılarının kanserojenik etki yaptığı kuşkusu üreticileri doğal kaynaklı antioksidanları kullanmaya yöneltmiştir (İbadova 2006, Kıralan ve ark. 2004).

Meyve ve sebzeler, farklı biyoaktif özellikler gösteren çok sayıda fitokimyasalı içermektedir. Doğal antioksidan olarak adlandırılan bu maddeler, bitki veya hayvan dokularında bulunan veya bitkisel veya hayvansal kaynaklı bileşiklerin pişirilmesi veya işlem görmesi sonucu oluşan maddelerdir. Hemen hemen tüm bitkilerde, mikroorganizmalarda ve bazı hayvansal dokularda bulunurlar. Doğal antioksidanların büyük çoğunluğu fenolik bileşiklerdir. En önemli doğal antioksidan grupları olarak, tokoferoller ve tokotrienoller, askorbik asit, flavonoitler, karotenoitler ve fenolik asitleri sıralayabiliriz (Can ve ark. 2005).

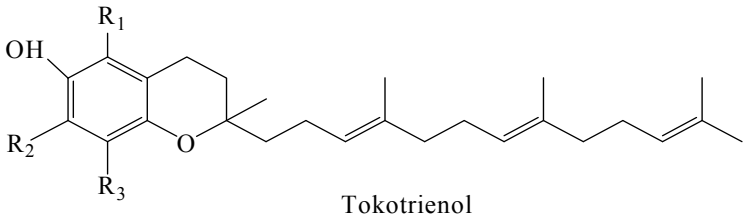
Doğal antioksidanların dejeneratif ve yaşla ilgili hastalıkları önlemedeki rolü, çeşitli deneysel, klinik ve epidemiyolojik çalışmalar ile ortaya konmaya başlandıkça, bu tür biyoaktif maddeler daha da çok önem kazanmaya başlamışlardır (Shi ve ak. 2001, Can ve ark. 2005).

2.2.2.2.1. Tokoferoller ve tokotrienoller

Gıdalarda sıklıkla karşılaşılan bitkisel fenolikler tokollerdir. Bu monofenolik ve lipofilik bileşikler bitkisel dokularda yaygın olarak bulunurlar. Vitamin E aktivitesine sahip sekiz farklı tokol, tokoferoller ve tokotrienoller olarak bilinen iki gruba ayrılırlar. Bu iki grubun her biride kendi arasında kroman halkasındaki metil gruplarının pozisyonuna ve numarasına bağlı olarak Şekil 2.17'de görüldüğü gibi α, β, γ ve δ şeklinde sınıflandırılırlar (Shahidi ve Naczk 2004).



Tokoferol



Tokotrienol

İzomer	R_1	R_2	R_3
α	CH_3	CH_3	CH_3
β	CH_3	H	CH_3
γ	H	CH_3	CH_3
δ	H	H	CH_3

Şekil 2.17. Tokoferoller ve tokotrienollerin kimyasal yapıları.

Ana bileşiğin α-izomeri: 5,7,8-trimetil; β-izomeri: 5,8-dimetil; γ-izomeri: 7,8-dimetil ve δ-izomeri ise 8-metil türevidir. Ayrıca tokoferollerde yan zincir doymuş olmasına rağmen tokotrienollerde ise doymamış formdadır (Shahidi 2000).

Bitkisel yağlardaki tokollerin varlığı çeşitlidir. Fakat hayvansal yağlar genellikle α-tokoferol ve bazı durumlarda da γ-tokoferol içerirler. β-izomeri ise genel olarak daha az yaygındır. Yenilebilir yağ endüstrisi yan ürünleri olan tokoller, deoderizasyon aşamasının distilatları olarak izole edilirler (Shahidi ve Naczk 2004).

Tokoferoller, hidroksil grubunun hidrojenini lipid peroksil radikaline vererek antioksidatif aktivite göstermektedirler. α-tokoferolün aynı zamanda hidroperoksitlerin bozunmasını yavaşlattıkları da bilinmektedir. Tokoferoller ısıya karşı oldukça dayanıklıdırlar. α-Tokoferolün oksidatif stabiliteyi artırmada ve sıcaklık arttıkça oksidasyon hızını azaltmada etkili olduğu bildirilmiştir (Maslarova 2001, Can ve ark. 2005).

Bitkisel yağlarda bulunan doğal antioksidanlar başlıca iki grup bileşikten ibarettir. Bunlar; tokoferoller, karotenoit pigmentler ve bütün ham yağlar da bulunan bazı sterollerdir. Ham ve rafine edilmiş yemeklik yağlarda bulunan en önemli doğal antioksidanlar tokoferollerdir (Kamal-Eldin ve Appelqvist 1996, Schmidt ve Pokorny 2005). En önemli yağlar ve yağlı tohum yağ fraksiyonlarının tokoferol içeriği Çizelge 2.13'de verilmiştir (Firestone 1996).

Çizelge 2.13. Bazı bitkisel yağların tokoferol içerikleri (mg/kg yağ).

Bitkisel yağ	**α-tokoferol**	**β-tokoferol**	**γ-tokoferol**	**δ-tokoferol**
Soya yağı	9-352	0-36	89-2307	154-932
Ayçiçek yağı	403-935	< 45	0-34	0-7
Kolza yağı	100-386	< 140	189-753	0-22
Yer fıstığı yağı	49-373	< 41	88-389	50
Susam yağı	0-3	0	521-983	4-21
Safran yağı	234-660	0-17	0-12	0
Mısır yağı	23-573	< 356	268-2468	23-75
Zeytinyağı	90	-	10	-
Ceviz yağı	10-20	-	263-400	46-60
Hindistan cevizi yağı	0-17	< 11	0-14	0
Kakao yağı	1-19	< 10	18-196	0-17

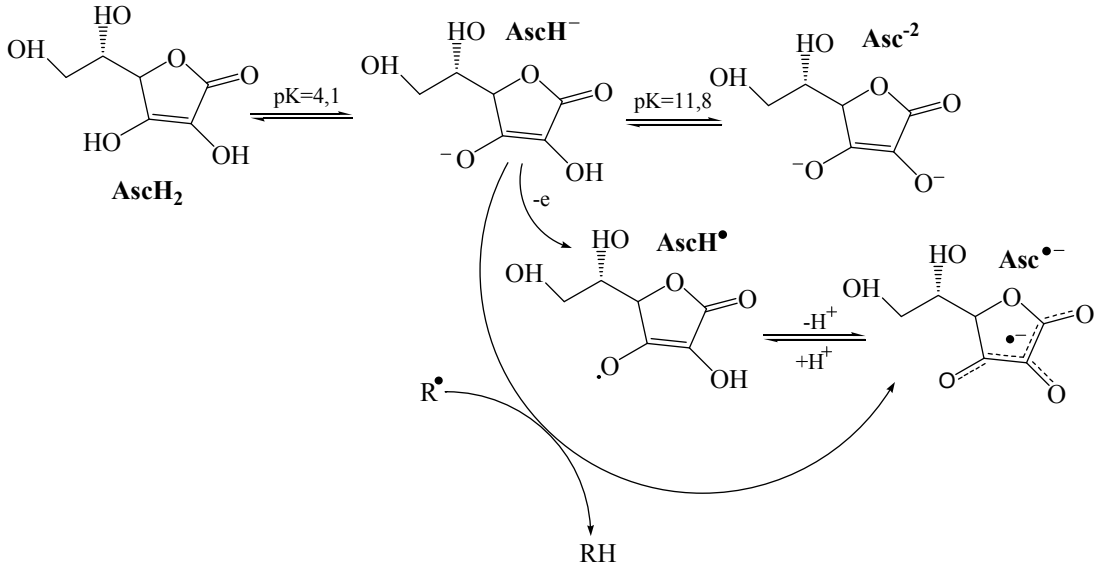
2.2.2.2.2. Askorbik asit (Vitamin C)

Suda çözünen, akciğer ve göz lensi gibi vücudun su ihtiva edem kısımlarında çalışan, çok güçlü ve önemli bir antioksidan olan askorbik asit (vitamin C); özellikle yeşil sebzelerde, meyvelerde ve turunçgillerde bol miktarda bulunur. Çoğu doku ve plazmada askorbat şeklinde bulunur. Güçlü indirgeyici özelliğinden dolayı kuvvetli bir antioksidan olup; süperoksit, hidroksil ve singlet oksijen radikalleri ile tepkimeye girerek onları indirger ve bu sayede lipitleri ve membranları oksidatif hasardan korumuş olur (Ünlü 2001).

Onun başlıca antioksidan panterleri, vitamin E ve karotenoitler olup aynı zamanda antioksidan enzimlerle de birlikte çalışır. Tokoferoksil radikalinin α-tokoferole indirgenmesini sağlayarak, E vitaminin rejenerasyonunda görev alır (Akkuş 1995). C vitamini; membranlarda ve lipoproteinlerde bulunan α-tokoferol

radikallerinden yeniden α-tokoferol üretmek için E vitamini ile birlikte çalışır (Kojo 2004, Carr ve Frei 1999, Valko ve ark. 2006).

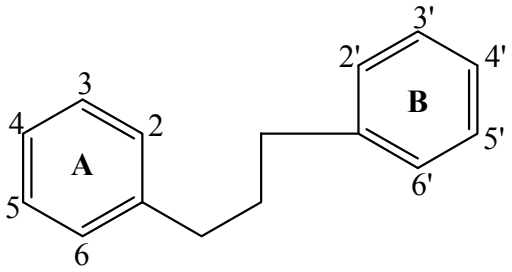
Şekil 2.18'de görüldüğü gibi askorbik asit iki tane iyonize olabilen hidroksil grubuna sahiptir ve bu nedenle de di-asit ($AscH_2$) grubuna girmektedir.



Şekil 2.18. Askorbik asitin çeşitli formları ve onun radikallerle reaksiyonu.

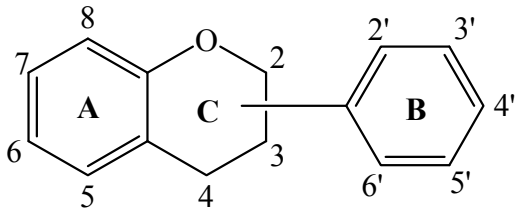
2.2.2.2.3. Flavonoitler

Bitkilerde fotosentez sonucunda oluşan ve yaygın olarak bulunan çeşitli bileşiklerin genel adıdır. Aşağıda verilen kimyasal yapıda görüldüğü gibi flavonoitler; 3 karbonlu düz bir zincire bağlı iki benzen halkası ihtiva eden, 15 karbon atomundan oluşan difenil propan (C_6-C_3-C_6) yapısındaki polifenolik bileşiklerdir.



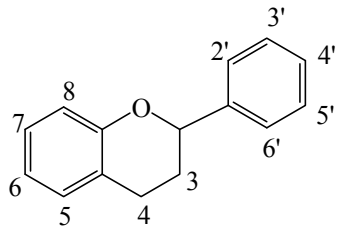
C_6-C_3-C_6 sistemi

Flavonoitlerin kimyasal yapısı aşağıda verildiği gibi 2, 3 yada 4 pozisyonunda ikinci bir aromatik B halkası ile ilintili kroman halkasına sahip C_{15} iskeletinden ibarettir.

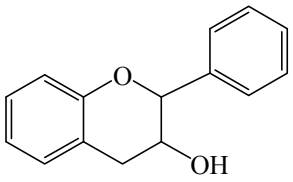
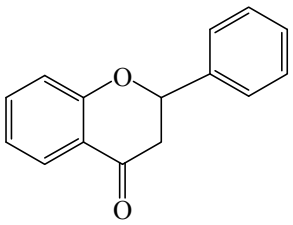
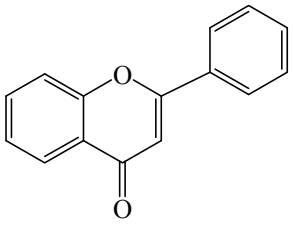
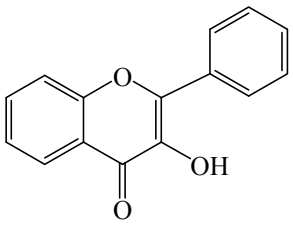


Flavonoitler, bu yapının A ve B aromatik halkalarına hidroksil gruplarının bağlanmasıyla antioksidan aktivite gösterme özelliği kazanırlar (Fuhrman ve Aviram 2002).

Flavonoitler ve onların benzeri olan glikozitler gibi doğal polifenoller; meyvelerin, sebzelerin, fındıkların, çekirdeklerin, çay, zeytinyağı ve kırmızı şarabın önemli bileşenleridir (Middleton ve Kandaswami 1994, Rice-Evans ve ark 1996, Rietjens ve ark. 2002). Şekil 2.19'de kimyasal yapısı ve bazı alt grupları verilen flavonoitler; 4000'den daha çok bileşikten oluşan ve 13 alt sınıfa bölünebilen en önemli tek polifenol grubudur (Valko ve ark. 2006).



Flavonoit

Flavonoitlerin alt grupları							
Grup adı	**Örnek**	**R**				
		3	5	7	3'	4'
 Flavan-3-ol	Kateşin	OH	OH	OH	OH	OH
 Flavanon	Taxifolin	OH	OH	OH	OH	OH
	Naringenin	-	OH	OH	-	OH
 Flavon	Luteolin	-	OH	OH	OH	OH
	Apigenin	-	OH	OH	-	OH
 Flavon-3-ol	Quersetin	OH	OH	OH	OH	OH
	Kaempferol	OH	OH	OH	-	OH

Şekil 2.19. Flavonoitlerin kimyasal yapısı.

Son zamanlarda, genel olarak insan sağlığı açısından muhtemel faydalı etkileri ve antioksidan aktiviteleri nedeniyle, fenolik bileşiklere ve özellikle de flavonoitlere

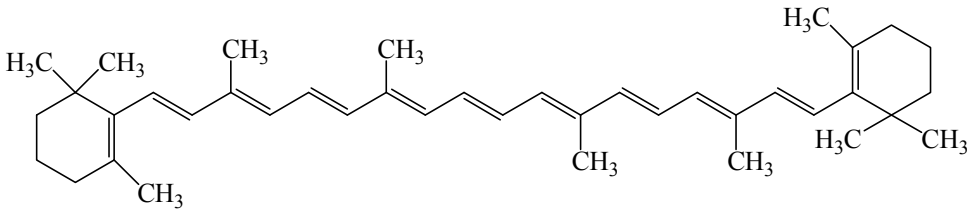
gösterilen ilgi oranında büyük oranda artış meydana gelmiştir (Schroeter ve ark. 2002). Bu faydalı etkiler, kanser, kardiyovasküler hastalık ve diğer patolojik bozuklukların önlenmesini ve tedavisini içermektedir (Rice-Evans 2001).

Antioksidan olarak etki gösteren fenolik bileşikler; serbest radikal zincir sonlandırıcıları ve lipit peroksidasyonunu katalizleyebilen redox-aktif iyon şelat yapıcıları olarak fonksiyon gösterirler. Bu moleküllerin etkili antioksidan aktivitesinin genel olarak, (1). 3',4'-dihidroksi (= katekol) kısım (moiety); (2). C_4 = O keto grup; (3). 3-hidroksil substitüent ve (4). $C_2 = C_3$ çift bağ varlığı ile ilgili olduğu farz edilmektedir (Rice-Evans ve ark. 1996, Rietjens ve ark. 2002).

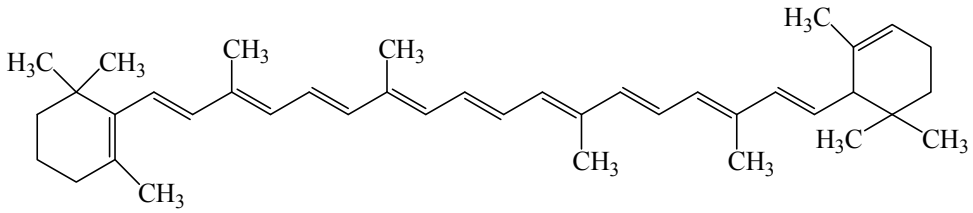
2.2.2.2.4. Karotenoitler

Karotenoitler, çok sayıda meyve ve sebze ve mikroorganizmada bulunan bir grup doğal ürünleri kapsayan kırmızı-sarı pigment maddelerdir. Bu maddelerin genel kimyasal karakteristiği, konjuge çift bağlardan oluşan uzun bir hidrokarbon zincirine sahip olmalarıdır (Eberhardt 2001). Bu maddelerin sahip olduğu renkler yapılarında bulunan çift bağlardan kaynaklanmaktadır. Gıdalarda bulunan karaotenoitler, sekiz adet beş karbonlu izoprenoit biriminin bir araya gelmesiyle oluşan 40 karbonlu polienlerdir. Doğada 600'den fazla karotenoit bulunmakta olup (Valko ve ark. 2006), bunların çoğu antioksidan özelliğe sahiptir. Şekil 2.20'de görüldüğü gibi gıdalarda yaygın olarak en fazla oranlarda bulunan karotenoitler; α-karoten, β-karoten, likopen, lutein ve β-kriptoksantindir. β-karoten vücutta A vitaminine dönüştürülmektedir. Sarı-turuncu renkli meyve ve sebzeler, koyu yeşil renkli sebzeler karotenoit kaynağı olarak gösterilmektedir (Can ve ark. 2005). Havuç, maydanoz, dereotu, biber, balkabağı, patates gibi daha birçok sebze ve meyveler karotenoitler için doğal kaynaklar olup bu besinlerin ekstraktları %1-26 arasında β-karoten içerirler (Nakatani 1994). Karotenoitlerin, tümör ve kalp hastalıklarının önlenmesinde önemli rol oynadıkları bilinmektedir (Mayne 1996). Karotenoitler ayrıca, gıda endüstrisinde sıkça kullanım alanı bulmaktadırlar. Örneğin, turuncu renkli ve A vitamininin öncüsü olan β-karoten, genellikle eşit renklendirme oluşturmak için gıda maddelerine katılır (Mukhopadhyay 2000**).** Aynı zamanda β-karoten, A vitamininin bütün

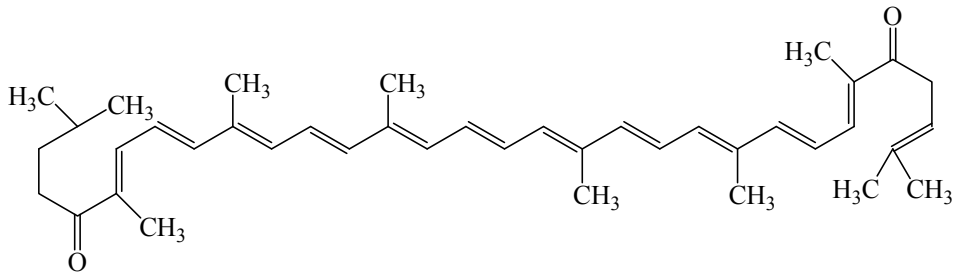
fonksiyonlarının yanı sıra serbest radikalleri etkisiz hale getirerek yaşlanmayı geciktirir, cildi güzelleştirir, güneşin zararlı etkilerinden cildi koruyarak cilt kanseri oluşumunu önler (Albanes ve ark. 1996).



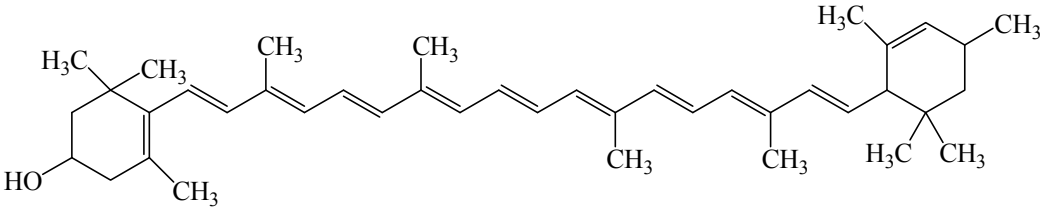
α-karoten



β-karoten



Likopen



Lutein

Şekil 2.20. Gıdalarda yaygın olarak bulunan karatonoit antioksidanların kimyasal yapıları.

Çeşitli çalışmalar, karaotenoitlerin belli başlı kanser tiplerini, artrosklerozü, yaşla ilgili adelesel dejenerasyonu ve diğer hastalıkları önlediğini ya da engellediğini belirtmektedir. Karatonoitlerin antioksidan aktivitesi, konjuge çift bağlı yapının,

eşlenmemiş elektronları delokalize etme kabiliyetinin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır (Mortensen ve ark. 2001, Valko ve ark. 2006). Bu başlıca β-karotenin bozulmaksızın singlet oksijeni mükemmel söndürme yeteneğinden ve β-karotenin peroksil ($ROO^{\bullet}$), hidroksil ($OH^{\bullet}$) ve süperoksit radikalleri ($O_2^{\bullet-}$) gibi serbest radikaller ile kimyasal etkileşiminden sorumludur. Yeterli derecedeki yüksek derişimlerde karatenoitler, lipitleri peroksidatif zarardan koruyabilir. Genel olarak karatenoidlerin serbest radikaller ile olan kimyasal etkileşimi için üç mekanizma önerilmektedir. Bunlar; (1) radikal ilavesi, (2) karatenoitten proton almak ve (3) elektron-transfer reaksiyon'udur (El-Agamey ve ark. 2004). Proton koparılmasıyla meydana gelen karotenoit radikali ($Car^{\bullet}$), aşağıda verilen reaksiyonda görüldüğü gibi bir karotenoid peroksil radikali ($Car\text{-}OO^{\bullet}$) oluşturmak için dioksijenle reaksiyon verebilir (Kennedy ve Liebler 1992).

$$Car^{\bullet} + O_2 \rightarrow Car\text{-}OO^{\bullet} \qquad (2.9)$$

Bu reaksiyonu sonucunda oluşan karoten peroksil radikali, doymamış lipit (RH) oksidasyonunun desteklelyici pro-oksidan olarak davranabilir ve aşağıdaki verilen reaksiyon sonucunda lipit radikali oluşur.

$$Car\text{-}OO^{\bullet} + RH \rightarrow Car\text{-}OOH + R^{\bullet} \qquad (2.10)$$

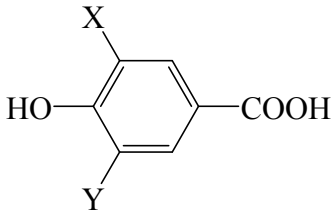
2.2.2.2.5. Fenolik asitler

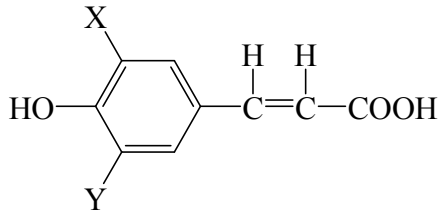
Fenolik asitler; suda çözünebilen ve bitkisel besinlerde yaygın olarak bulunan ikincil metabolitlerdir. Hidroksibenzoik ve hidroksisinnamik asitlerin sübstitüe türevleri bitkilerde baskın olarak bulunan fenolik asitler olmakla birlikte bunlar arasında da en yaygın olarak bulunan grup ise hidroksisinnamik asitlerdir. (Mattila ve Hellström 2007).

Fenolik asitler çoğunlukla bitkisel besinlerde bağlı form da bulunurlar. Besinlerde sıklıkla kuinik asit ya da glukoz ile basit esterler olarak sıklıkla besinlerde bulunan en yaygın hidroksisinnamik asitler; kafeik, *p*-kumarik ve ferulik asitdir.

Muhtemel olarak en iyi bilinen bağlı hidroksisinnamik asit; kafeik ve kuinik asitin kombinasyonu olan klorojenik (chlorogenic) asittir. Hidroksisinnamatlarda farklı olarak, hidroksibenzoik asit türevleri, besinlerde çoğunlukla glukozitler halinde bulunmakta olup, en yaygınları; *p*-hidroksibenzoik asit, vanillik ve protokateşik asittir (Shahidi ve Naczk 1995, Clifford 1999, Herrmann 1989, Manach ve ark. 2004, Mattila ve Hellström 2007). Örneğin, soya fasulyesinde yaygın olarak; sirinjik, vanillik, kafeik, ferulik, *p*-kumarik ve *p*-hidroksibenzoik asit gibi antioksidan etkili fenolik asitler bulunur (Başer 2002a).

Şekil 2.21'de görüldüğü gibi fenolik asitler, sinnamik asit ve benzoik asitin hidroksi türevleri olarak iki grup altında incelenmektedir (Shahidi ve Naczk 2004).





Benzoik asit türevleri	**X**	**Y**	**Sinnamik asit türevleri**	**X**	**Y**
p-Hidroksibenzoik asit	H	H	*p*-Kumarik asit	H	H
Vanilik asit	OCH_3	H	Kafeik asit	OH	H
Sirinjik asit	OCH_3	OCH_3	Ferulik asit	OCH_3	OCH_3
Protokateşik asit	H	H	Sinapik asit	OCH_3	H
Gallik asit	OH	OH			

Şekil 2.21. Bitkisel besinlerde yaygın olarak bulunan fenolik asitlerin kimyasal yapıları.

Son birkaç yılda, çeşitli fenolik bileşikler arasında fenolik asitler, çok sayıda potensiyel tıbbi faydaları nedeniyle önemli derecede ilgi çekmeye başladılar. Polifenoller olarak, fenolik asitlerin güçlü antoksidanlar oldukları ve aynı zamanda onların antikanserojenik, antiviral, antiinflamatuar, antibakteriyal ve vazodilator aktivite gibi tıbbi etkiler gösterdikleri rapor edilmiştir (Duthie ve ark. 2000, Breinholt 1999, Shahidi ve Naczk 1995, Mattila ve Hellström 2007).

Genelde organik asit veya glikozit esterleri şeklinde ya da proteinlere veya diğer hücre duvarı polimerlerine bağlı olarak bulunan fenolik asit ve esterlerinin

antioksidan aktivitesi, moleküldeki hidroksil sayısı ile orantılı olarak artmaktadır (Balasundram ve ark. 2006, İbadova 2006). Yapı antioksidan aktivite ilişkisi üzerine yapılan çalışmalar neticesinde; hidroksisinamik asit türevlerinin, yapılarındaki −CH=CH−COOH grup nedeniyle, proton verebilme kabiliyeti artmakta ve daha kararlı serbest radikal oluşumuna neden olmaktadırlar. Bu nedenlerden dolayı hidroksisinnamik asit türevlerinin hidroksibenzoik asit türevlerine göre daha etkili antioksidan aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Chen ve Ho 1997, İbadova 2006).

2.2.3. Sentetik ve doğal antioksidanların avantaj ve dezavantajları

Yetkililer tarafından alınan izinle sentetik ve yağlı tohumlardan elde edilen doğal antioksidanlar Çizelge 2.14'de görüldüğü gibi farklı yönlerden kıyaslanmıştır (Schmidt ve Pokorny 2005).

Çizelge 2.14'den de görüldüğü gibi, her iki antioksidan türünün de hem avantaj hem de dezavantaja sahip olduğu açıkça ortadadır. Antioksidanların gıda ürünlerinde belirli uygulamalarını, sadece antioksidan aktivite yönünden değil aynı zamanda sonucu deneyle doğrulayarak bütün yönlerden araştırmak son derece önemlidir. Tercih noktasında genel bir kural belirlenemez. Her bir özel durum için en uygun antioksidanlar, bütün yönleriyle değerlendirildikten sonra seçilmesi gerekir. Örneğin antioksidan madde seçiminde, maddelerin sadece antioksidan aktiviteleri değil aynı zamanda onların ürün özellikleri üzerindeki etkileri, kullanılabilirliği, güvenliği ve fiyatı gibi unsurlarda göz önünde bulundurulmalıdır (Schmidt ve Pokorny 2005).

Gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanlara örnek olarak, BHA, BHT, PG ve TBHQ gibi fenolik yapıdaki sentetik bileşikleri verilebilir. Yağlı tohumlardan elde edilen antioksidanlar lipofilik maddeler olup, tohumların işlenmesi aşamasında ekstrakte edilen tokoferoller, antioksidan etkili bileşiklerin büyük bir çoğunluğunu temsil ederler.

Çizelge 2.14. Sentetik ve yağlı tohum antioksidanlarının kıyaslanması.

Yağlı tohum antioksidanlarının avantaj ve dezavantajları	**Sentetik antioksidanlarının avantaj ve dezavantajları**
Doğal maddeler oldukları için birçok tüketici tarafından kolaylıkla kabul edilirler	Sentetik kimyasallar oldukları için birçok tüketiciye şüpheli gözükürler
Ekstraktların ve konsantrelerin eklenmesi mümkün olup, saf maddelere ihtiyaç duyulmaz	Kimyasal olarak, bileşimi bilinen maddeler olarak tanımlanırlar
Antioksidanlar ve onlara eşlik eden maddelerin içerikleri çok değişkendir	Özellikleri stabildir ve yalnızca eser miktarlarda safsızlıklar bulundururlar
Ham materyallerin doğrudan kullanımı mümkün ve ucuz, fakat saflaştırılmış ekstraktlar pahalı olup, fiyatı ürüne göre farklı olabilir.	Bütün antioksidanlar kısmen düşük fiyatlarda kullanışlıdırlar
Ham materyaller güvenli olarak kabul edilir, fakat saf maddelerin güvenirliliği kesin değildir	Sentetik antioksidanlar düzenlemelerde belirlenmiş seviyelerde zararsızdırlar
Kullanılabilen yağlı tohum sayısı büyük, fakat sadece bir kaçının doğrudan kullanımı mümkündür	Yalnızca çok az sayıda maddeye izin verilir, fakat sinerjistlerle birleşim halinde kullanımları, üreticilerin bütün beklentilerini karşılar
Sensoriyel özellik bakımından nötraldirler ya da kabul edilebilir düşük konsantrasyonlardadırlar, fakat aktiviteyi garantileyen yüksek konsantrasyonlarda problemler oluşabilir	Düzenlemelerde izin verilen konsantrasyonlarda sensöriyel olarak nötraldirler

2.2.4. Antioksidanların etki mekanizmaları

Antioksidanlar lipit radikallerine hidrojen atomu vererek lipit oksidasyonuna etki ederler. Böylece yüksek enerjili olan lipid radikalleri ile etkileşerek onları daha kararlı ürünlere dönüştürürler. Özellikle antioksidan etkili maddelerin büyük çoğunluğu fenolik yapıda olup, fenolün kendisi antioksidan olarak inaktiftir. Yapıdaki *o*- ve *p*- konumlarındaki protonların, alkil grupları ile yer değiştirmesi sonucunda, hidroksil grubu üzerindeki elektron yoğunluğu artmakta ve bunun sonucu olarak da lipid radikaller üzerindeki etkisi artmaktadır (Shahidi ve Naczk 1995).

Antioksidanlar, oksidanları başlıca dört yolla etkisiz hale getirirler (Gökpınar ve ark. 2006.

- Süpürme etkisi (Scavenging): Oksidanları daha zayıf yeni bir moleküle dönüştürerek etkisizleştirir. Antioksidan enzimler ve mikromoleküller bu yolla etki eder.
- Söndürme etkisi (Quenching): Oksidanlara bir hidrojen aktararak inaktive etmesine denir. Vitaminler, flavanoitler, timetazidin ve mannitol bu şekide etki eder.
- Zincir reaksiyonlarını kırma etkisi (Chain Breaking): Hemoglobin, serüloplazmin ve ağır mineraller oksidanları kendilerine bağlar ve inaktive eder.
- Onarma etkisi (Repair): Oksidatif hasar görmüş biyomolekülü onarırlar.

2.2.5. Antioksidan aktivite tayin yöntemleri

Antioksidan etkili bileşikler; metal iyon bağlayıcı, radikal giderici ve peroksit bozucu olarak çeşitli şekillerde davranış sergilerler. Buna ilaveten, diğer antioksidan etkili maddelerle de sinerjiye (aktivite artırıcı etki) sebep olduklarından dolayı birden fazla mekanizma içerirler (Eryiğit 2006). Diğer yandan antioksidan etkili maddelerin, serbest radikal zincirini durdurduğuna ve yapısındaki fenolik hidroksil gruplardan hidrojen vererek ve kararlı bir son ürün oluşturarak, ileri lipit yükseltgenmesinin başlamasını ve ilerlemesini engellediğine inanılır (Sherwin 1978).

Antioksidan aktivitenin belirlenmesi ile ilgili olarak, önerilen birçok metot ve modifikasyonlar literatürde yer almaktadır. Örneğin bu amaçla, toplam antioksidan aktivite, DPPH etkisi, metal şelatlama, indirgeme gücü ile süperoksit anyon radikal, hidroksil radikal ve hidrojen peroksit gibi aktif oksijen türlerinin yok edilmesi aktiviteleri yaygın olarak kullanılan metotlar arasında yer almaktadır (Kim ve ark. 2001).

Bu çalışmada; toplam antioksidan aktivite tayini (β-Karoten-Linoleik asit sistemi), DPPH radikal süpürme aktivite tayini, indirgeme gücü (FRAP) tayini ve toplam fenolik bileşik miktarı (Folin-Ciocalteu) tayin metodları kullanılcaktır.

2.2.5.1. Toplam antioksidan aktivite tayin metodu (*β*-Karoten-Linoleik asit sistemi)

Bu metot da antioksidan aktivite ölçümü; linoleik asit oksidasyonu sonucunda meydana gelen konjuge dien hidroperoksitlerin ve uçucu organik bileşiklerinin inhibisyonunun ölçülmesi esasına dayanmaktadır (Dapkevicius ve ark. 1998).

Bu sistem, linoleik asidin inkübasyonu sırasında oluşan peroksit ürünlerinin, β-karotenin karakteristik sarı rengini tepkime vererek gidermesi ve bu renk gideriminin spektroskopik olarak takip edilmesi temeline bağlıdır (Eryiğit 2006). Reaksiyon sonunda çözeltide β-karotenin kaybolan karakteristik sarı renginin absorbansı 470 nm'de spektrofotometrede ölçülür. Reaksiyon genellikle 50ºC civarında başlar.

Ortamda antioksidanların bulunması ya da antioksidan içerikli özütlerin ilave edilmesi, linoleik asitten oluşan peroksit ürünlerinin bu antioksidanlarla nötralize edilmesini sağlar ve bunun sonucu olarak da β-karotenin karakteristik sarı rengi korunmuş olur. Dolaysıyla daha yüksek absorbans daha yüksek antioksidan aktiviteyi gösterir (Eryiğit 2006). Bu yöntemin üstünlüğü; hızlı, basit ve duyarlı bir yöntem olmasıdır (Koleva ve ark. 2002).

2.2.5.2. Toplam fenolik madde miktarının tayini (Folin-Ciocalteu) metodu

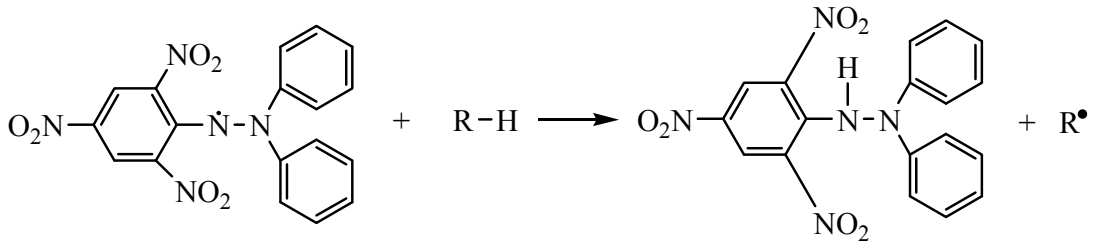
Bitkisel ekstraktlarda bulunan fenolik yapıdaki bileşikler antioksidan aktiviteye büyük oranda katkıda bulunurlar. Bu nedenle toplam antioksidan aktivite belirlemede, toplam fenolik madde miktarının bilinmesi önemlidir (Eryiğit 2006). Bu yöntemin esası; ortamda bulunan Mo(VI)'ün ortama ilave edilen indirgeyici vasıta tarafından Mo(V)'e indirgenmesi neticesinde oluşan yeşil-mavi rengin spektrofotometre de 765 nm de absorbansın ölçülmesi temeline dayanmaktadır.

$$Mo(VI)\ (sarı) + e^{-}_{(AH\ dan)} \rightarrow Mo(V)\ (mavi) \qquad (2.11)$$

2.2.5.3. Serbest radikal giderim aktivite (DPPH) tayin metodu

Bitkisel ekstraktların serbest radikal giderim aktivitesinin; ekstrakt bünyesinde yer alan ve antioksidan etkili bileşiklerin ortama ilave edilen serbest radikal ajanına protonlarını verebilme yeteneğine ve aynı zamanda yapısal konformasyonlarına göre değiştiği ifade edilmektedir (Fukumoto ve Mazza 2000).

Bu yöntem de kullanılan 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH$^{\bullet}$) radikali 517 nm de maksimum dalga boyuna sahip olup, Şekil 2.22'de görüldüğü gibi antioksidan etkili maddelerle etkileşerek daha kararlı diamagnetik bir moleküle dönüşür (Soares ve ark. 1997).



Şekil 2.22. 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH$^{\bullet}$) radikalinin antioksidan molekülü ile etkileşimi.

1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH$^{\bullet}$) radikalinin metanolik çözeltisinin rengi koyu violedir. Ortama antioksidan içerikli ekstre ilave edildiğinde bu koyu renk yukarıdaki reaksiyon sonucunda açılır ve bu renk açılımı spektrofotometrik olarak 517 nm de absorbansları ölçülerek tespit edilir (Molynex 2004). Bu absorbans değerlerinden faydalanarak % İnhibisyon değerleri ve IC_{50} değerleri hesaplanır. Numunelerin IC_{50} değerleri ne kadar düşük olursa, antioksidan aktivite etkisi de o kadar yüksek olur (Pourmorad ve ark. 2006).

2.2.5.4. İndirgeme gücü kapasitesinin (FRAP) belirlenmesi metodu

Bu yöntemde, bir bileşiğin indirgeme gücü; onun potansiyel antioksidan aktivitesinin bir göstergesidir. Bu yöntemde asıl belirlenen unsur, Fe^{3+} iyonlarının ne oranda Fe^{2+} iyonlarına indirgendiğidir.

Demir iyonlarının üzerine olan bu yöntemin kimyası; aşağıda verilen (2.12) reaksiyon denklemiyle özetlenebilir.

$$\text{Fe(III)-L} + \text{antioksidan} \rightleftharpoons \text{Fe(II)-L} + \text{yükseltgenmiş antioksidan} \qquad (2.12)$$

Burada L; ilgili redoks tepkimesinin sonucu olarak renkli Fe(II)−L türlerini oluşturan, Fe(II) seçimli renklendiricili ligandır. Fe^{3+}-L kompleksi, asidik pH ortamında (pH=3,6) indirgen özellik gösteren antioksidan madde ile Fe^{2+}−L kompleksine indirgenir. Oluşan bu Fe(II)−L kompleksi şiddetli bir mavi renk vermekte olup, bu renkli kompleksin 700 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmek suretiyle, elektron verici antioksidanların indirgeme gücü (ya da kapasitesi) toplam olarak ölçülmektedir (Özyürek 2005). *n* sayıda elektron indirgeyicinin her molü, n mol Fe(II)−L üreteceği için, demir iyon seçici temelli metoda böyle bir antioksidanın molar absorbsivitesinin, Fe(II)−L'ninkinin *n* katı olması beklenir. Örneğin; bir polifenolik bileşiğin (Ar(OH)*n*) tris (fenol)Fe(III) ile olan redoks reaksiyonu aşağıda verilen (2.13) denklemiyle gösterilebilir.

$$n\text{Fe(fenol)}_3^{3+} + \text{Ar(OH)}n \rightleftharpoons n\text{Fe(fenol)}_3^{2+} + \text{Ar(=O)}n + n\text{H}^+ \qquad (2.13)$$

Oksidan türler, ya Fe(III) ya da ferrisiyanür reaktif bileşiminde $Fe(CN)_6^{3-}$ olduğunda, ya Fe(II) ya da $Fe(CN)_6^{4-}$ sırasıyla indirgeme ürünü olarak antioksidanla birlikte oluşur. Prussiya mavisi (koyu lacivert) rengindeki $KFe[Fe(CN)_6]$'ü oluşturmak için diğer reaktiflerle birleşir. Bir başka ifadeyle, Fe^{3+} oksitleyici ajan olarak $Fe(CN)_6^{3-}$ ile birlikte kullanıldığında (modifiye edilmiş ferrisiyanid yönteminde), iki kısımlı reaksiyon, aşağıda verildiği gibi aynı ürünle sonuçlanan iki tarzda oluşur (Berker ve ark. 2007).

$$Fe^{3+} + \text{antioksidan} \rightleftharpoons Fe^{2+} + \text{yükseltgenmiş antioksidan,} \quad (2.14)$$

$$Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Fe[Fe(CN)_6]^- \quad (2.15)$$

ya da,

$$Fe(CN)_6^{3-} + \text{antioksidan} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + \text{indirgenmiş antioksidan,}$$

$$Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe[Fe(CN)_6]^- \quad (2.17)$$

2.3. Çörekotu (Nigella *sativa* L.)

Türkiye'de 12 kadar *Nigella* (çörekotu) türü yetişmektedir. Bunları çoğunluğu henüz kimyasal ve farmakolojik olarak incelenmemiştir. Halen aşağıdaki türlerin tohumları tedavi alanında ve baharat olarak kullanılmaktadır.

Adi çörekotu tohumu (Semen Nigella sativa): Anavatanının Güney Avrupa veya Batı Asya olduğu tahmin edilen çörekotu bitkisi olan (Nigella *sativa* L.); *Ranunculacea* (düğün çiçeğigiller) familyasına ait ve halk hekimliğinde, birçok hastalığın tedavisinde kullanılan yıllık otsu bir bitkidir. Özellikle Doğu Akdeniz Ülkelerinde yaygın olan bu bitkinin, bu gün birçok ülkede (Kuzey Afrika, Hindistan, Mısır, Türkiye vb.) tarımı yapılmaktadır. Türkiye'de ise birçok yörede özellikle de Afyon, Burdur, Isparta ve Konya yörelerinde yetiştirilmektedir (Baytop 1999, Türker ve Bayrak 1997).

Şekil 2.23'de resmi verilen çörekotu (*Nigella sativa* L.); 20-40 cm boyunda, az çok tüylü, haziran-temmuz ayları arasında mavimtırak renkli 5 parçalı çiçekler açan, gövde dik ve kısa tüylü, alt yaprakları saplı, üst yaprakları sapsız, çiçekleri uzun saplı ve tek tek olan, meyvesi ise 2,5-4 mm uzunluğunda 1,5-2 mm uzunlukta siyah renkli, acımsı lezzetli ve özel kokulu tohumları içeren kapsül şeklinde olan ve Türkiye'de iç Anadolu da kültüre alınmış tek Nigella türü olan ve ülkemizde iyi bilinen ve yaygın olarak kullanılan baharatlardandır (Türker ve Bayrak 1997, Özmen 1996).



Şekil 2.23. Çörekotu (Nigella *sativa* L.) bitkisi.

Şam çörekotu tohumu (Semen Nigellae damascenae): *N. damascena* L. türünün olgun tohumlarıdır. Bu tür 20-30 cm yükseklikte, bir yıllık otsu bir bitkidir.

Çiçek beş parçalı ve açık mavi renklidir. Trakya ve Kuzey Anadolu da yabani olarak yetişir. Bahçelerde süs bitkisi olarak da yetiştirildiğine rastlanmaktadır (Baytop 1999).

Yabani çörekotu tohumu (Semen Nigellae arvensis): *N. arvensis* L. türünün olgun tohumlarıdır. Bu tür 20-50 cm yükseklikte, bir yıllık otsu bir bitkidir. Çiçekler beş parçalı, kirli beyaz, yeşilimsi veya mavimsi renklidir (Baytop 1999).

Türkiye'de tarımı yapılan ve ticarete konu olan çörekotu yalnızca Nigella sativa türü olup, diğer türler florada yetişir (Türker ve Bayrak 1997). Üretimin ancak iç tüketime (genelde baharat olarak) yetecek düzeyde ve bu ürünün hala çok küçük ölçekli işletmeler şeklinde değerlendirilmesi nedeniyle, yıllık üretim miktarlarına ait istatistiksel veriler henüz mevcut olmamakla birlikte, ihracat-ithalat ile ilgili veriler de Çizelge 2.15'de verildiği gibi sadece son birkaç yıla ait olarak derlenmiştir (Özgüven ve ark. 2005).

Çizelge 2.15. Türkiye'de çörekotu tohumu için 2001-2003 yılları arasında gerçekleşen ithalat-ihracat verileri ve döviz karşılıkları.

İhracat-ithalat değerleri ve döviz karşılıkları								
Yıl	2001		2002		2003		Ortalama	
Birim	ton	1000 $	ton	1000 $	ton	1000 $	ton	1000 $
İhracat	160	244	102	142	112	149	125	178
İthalat	50	26	764	270	476	196	430	164

Bugün bu ticari türün tarımının ve tüketiminin yaygın olduğu ülkeler arasında; başta Güney Avrupa, Rusya, Kuzey Afrika, Sudan, Etopya, Türkiye, Suriye, İran, Afganistan ve Hindistan olmak üzere daha birçok ülkeyi sayabiliriz.

Bitkinin ekimi ilkbahar aylarında gerçekleştirilir ve çiçeklenme zamanı iklim şartlarına bağlı olmakla birlikte, normal mevsim şartlarında haziran-temmuz aylarında çiçek açar. Hasat zamanı ise, kapsüller koyu kahverengi olunca (ağustos-eylül ayları arasında) gerçekleştirilir. Verim ise; yine iklim şartlarına, tarım tekniğine ve toprağın yapısına bağlı olarak değişmekle birlikte, ortalama olarak 170-240 kg tohum/dekar arasında gerçekleştiği belirtilmektedir (Ceylan 1987). Bu türün en büyük özelliklerinden biride, bitkinin gelişimi çok hızlı olduğu için ikinci ürün olarak da tarımı yapılabilecek özelliktedir (Akçasu ve Kavalalı 1985).

Bu bitkinin tohumları ve tohumlarından elde edilen materyallerden; çok sayıda farmakolojik özellikleri nedeniyle halk ilacı birçok hastalığın tedavisinde faydalanılmaktadır. Örneğin, tansiyon düşürücü (Zaoui ve ark. 2000), idrar ve süt artırıcı, iştah açıcı ve adet söktürücü olarak kullanılmakta olup, ayrıca çörekotu yağı;

saç dökülmesini ve kepeği önlemek amacıyla başa sürülerek kullanılmaktadır (Baytop 1999). Tohum yağının en önemli tıbbi uygulaması, müshil ilaçlarında koku ve tadı değiştirici olarak kullanılmasıdır (Aktuzlu 1981). Bunlara ilaveten çörekotu tohumu, sabit ve uçucu yağ bileşenlerinin çok sayıda farmakolojik etkiye sahip olduğu yapılan bilimsel çalışmalar neticesinde belirlenmiştir.

Türkiye'nin değişik yörelerinden temin edilen çörekotu tohumları sabit yağ ve uçucu yağ bileşimlerinin belirlenmesi üzerine yapılan bir çalışmada; tohumların %0,09-0,36 uçucu yağ ve %24,96-37,17 sabit yağ içerik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir (Türker ve Bayrak 1997).

Çörekotu tohumları; uçucu yağ ve sabit yağ yanında aynı zamanda acı madde ve saponinler de içermektedir.

2.4. Literatür Özetleri

2.4.1. Yağlı tohum, tohum küspesi, kuruyemiş ve hububat atıkları piroliz çalışmaları

Pütün ve ark. (1996) yağ fabrikasının yan ürünü olan ayçiçeği pres küspenin pirolizi ve hidroprolizi üzerine yaptıkları bir çalışmada, sabit yataklı sistemde 450–500ºC sıcaklık aralığında ve 7°C/dak ısıtma hızında yapılan piroliz işleminde, %40 sıvı verimi elde edilirken, hidropiroliz çalışmalarında ise yaklaşık olarak %50 verim değerine ulaşıldığı belirtilmiştir. Aynı zamanda elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçlardan, hidropiroliz işlemiyle ürün yapısındaki oksijen oranının büyük oranda azaldığı gözlemlenmiştir.

Açıkgöz (2001) tarafından, Ülkemizde tarımı yapılan ve %42,2 yağ içeriğine sahip olan keten tohumunun elde edilecek olan sıvı ürünün, yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilirliğini incelemek için, keten tohumunun farklı şartlarda pirolizi (yavaş, hızlı ve flash) gerçekleştirilmiş olup, her piroliz koşulunda çeşitli değişkenlerin (sürükleyici gaz akış hızı, sıcaklık, parçacık

boyutu ve ısıtma hızı) sıvı ürün verimi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca elde edilen sıvı ürünün yapısı çeşitli spektroskopik ve kromatografik metotlarla aydınlatılmıştır. Her üç piroliz türünde de en yüksek sıvı ürün verimine, 550ºC ve 100 cm^3/dak optimum değerlerinde ulaşıldığı belirtilmiştir. Bu şartlarda sıvı ürün veriminin yavaş piroliz için %46, hızlı piroliz için %59 ve flash piroliz için %69 olduğu belirtilmiştir. Bu elde edilen sonuçlara dayanarak elde edilen sıvı ürünün potansiyel bir yenilenebir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabileceği sonucu ortaya koyulmuştur.

Ayçiçeği pres küspesinin pirolizi kapsayan ve Yorgun (1983) tarafından yapılan bir çalışmada, parçacık boyutu, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı gibi çeşitli piroliz parametrelerinin sıvı ürün verimine olan etkileri incelenmiştir. Belirlenen optimum şartlarda yapılan piroliz deneyleri sonucunda %38–39 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Aynı zamanda elde edilen sıvı ürünün yapısı çeşitli analiz teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Pütün ve ark. (1997) tarafından, pamuk çiğiti pres küspesinin alternatif enerji kaynağı olabilirliğinin araştırılması üzerine yapılan çalışmada, küspenin azot gazı akış atmosferi ortamında, 550ºC ve 7ºC/dak şartlarında sabit yataklı sistemde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda maksimum %27 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Elde edilen sıvı ürün, bir dizi kimyasal karakterizasyon işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar neticesinde küspenin ham petrol ve şist petrolüne benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

Çulcuoğlu (1998) kolza pres küspesinden odun kömürü (char) elde etmek için yaptığı çalışmada, pres küspesinin iki farklı sıtma hızı (15 ve 25ºC/dak) ve 450–850ºC aralığındaki sıcaklıklarda pirolizini gerçekleştirmiştir. Yaptığı denemeler sonucunda char verimi açısından en uygun piroliz koşulunun 450ºC ve 15ºC/dak olduğunu ve bu şartlarda maksimum çar verimini %35,5 olarak belirlemiştir.

Yine kolza pres küspesinin pirolizi üzerine Ünay (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, küspenin bir önceki çalışmada uygulanan koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiş olup, bio-oil verimi açısından en uygun piroliz koşullarının 15ºC/dak ve 650ºC olduğu belirlenmiş ve bu şartlarda %43 bio-oil verimi elde edilmiştir. Aynı zamanda bio-oilin yapısı aydınlatılarak alternatif yakıt olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

Angın (1999) tarafından, kolza tohumunun pirolizi üzerine çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmış olup, maksimum sıvı ürün eldesi için parametre değerlerinin; parçacık boyutu için 0,85<dp<1,8 mm, ısıtma hızı için 7ºC/dak, sıcaklık için 500ºC ve azot gazı akış hızı olarak 100cm^3/dak olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu optimum şartlarda %53,04 verimle elde edilen sıvı ürünün yapısı çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiş ve elde edilen sonuçlardan, bu sıvı ürünün ham petrole benzediği tespit edilmiştir.

Yorgun ve ark (1994) tarafından yapılan çalışmada, ayçiçeği pres küspesinin sabit yataklı sistemde 400-650ºC sıcaklık aralığında pirolizi gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak, küspenin 450-500ºC aralığında, dp<1,8 mm parçacık boyutunda ve statik ortamda (sürükleyici gaz akışı olmaksızın) sıvı ürün verimi maksimum %35-40 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Williams ve ark. (1992a) tarafından yapılan bir çalışmada, pirinç kabuğunun piroliz ürün dağılımı üzerine, sıcaklık ve ısıtma hızının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla piroliz deneyleri 300, 420, 600 ve 720ºC sıcaklıkta ve 5, 20, 40 ve 80ºC/dak ısıtma hızında yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlara dayanarak sıcaklık artıkça katı ürün veriminin azaldığı ancak sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen gaz ürünün; karbondioksit, karbon monoksit, metan, etan ve düşük miktarlarda diğer hidrokarbonlardan ibaret olduğu belirlenmiştir.

Williams ve ark. (1992b) tarafından yapılan bir çalışmada, hurma yağı atıkları ve liflerinin kesikli bir reaktörde pirolizi gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin özellikleri çeşitli metotlarda belirlenmiştir. Sonuç olarak, hurma kabuklarının ve liflerinin yapısının bozulmasının yaklaşık olarak 200ºC başladığı ve 600ºC'da tamamlandığını gözlemlemişlerdir. Buna ek olarak, yağ atıklarından elde edilen sıvı ürünün liften elde edilen sıvı ürüne göre daha hafif bileşenlerden oluştuğu tespit edilmiştir.

Bonfitto ve Iacoboni (1990) yaptıkları bir çalışmada, çeşitli biyokütle atıkları (zeytin, üzüm çekirdeği vb.) laboratuar ölçekli bir sistemde piroliz işlemine tabi tutulmuş olup oluşan aktif kömür ve sıvı ürün verimleri ile ısıl değerleri (HHV) belirlenmiştir. Sonuç olarak, en yüksek sıvı ürün verimi (%19) ve ısıl değerin

(8300 kcal/kg) kurutulmuş üzüm çekirdeklerinin pirolizinden elde edildiği belirtilmiştir.

Isıl değeri yaklaşık olarak 18 MJ/kg olarak belirlenen fıstık kabuğunun boru reaktörde pirolizi üzerine Pütün ve ark. (2007a)'nın yaptığı bir çalışmada, piroliz sıcaklığı, azot gazı akış hızı ve ısıtma hızının piroliz verimleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda; %27,7 gibi yüksek pirolitik sıvı ürün verimine, 500°C sıcaklık, 300°C/dak ısıtma hızı ve 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı değerlerinden oluşan optimum şartlarda ulaşılmıştır. Ayrıca elde edilen bio-oilin yapısı spektroskopik ve kromatografik tekniklerle aydınlatılmıştır. Aydınlatma çalışmaları neticesinde bio-oilin *n*-pentan fraksiyonunun (alifatikler) C_{14}-C_{29} aralığında karbon sayısına sahip olan düz zincirli alkan ve alkenlerden oluştuğu tespit edilmiş olup, alkenlerin aklanlardan daha düşük miktarlarda olduğu ve aynı zamanda bu fraksiyonun standart dizel yakıtının sahip olduğu alkan dağılımı ile benzerlik gösterdiği belirtilmiştir.

Pistachia khinjuk bitkisinin 0,85>dp>0,6 mm tanecik boyutundaki çekirdeğinin katalitik pirolizi üzerine Onay (2007b) tarafından yapılan bir çalışmada, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot akış hızının etkisi incelenmiş ve maksimum sıvı ürün verimine (%57,6); 600°C sıcaklık, 300°C/dak ısıtma hızı ve 100 cm^3/dak gibi optimum şartlarda ulaşılmıştır. Bu aynı şartlarda iki ticari katalizörün (BP3189 ve Criterion-424) kullanılmasıyla katalitik piroliz çalışmaları yapılmış olup, optimum değer olarak belirlenen kütlece %3 katalizörün kullanılması sonucunda sırasıyla %69,2 ve %66,5 sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının yapıları çeşitli spektroskopik ve kromatografik tekniklerin kullanılmasıyla analiz edilmiş ve katalitik sıvı üründe, oksijenli bileşiklerin katalitik olmayana oranla daha az miktarlarda olduğu ve daha düşük karbon sayılı hidrokarbon ve aromatik bileşik piklerinin arttığı belirtilmiştir.

Apaydın-Varol ve ark. (2007) tarafından, ~1,82 mm parçacık boyutundaki fıstık kabuğunun, 7°C/dak ısıtma hızında ve 300-700°C sıcaklık aralığında pirolizi yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda 500-550°C sıcaklık değerinde %20,5 gibi yüksek verimle ve 30 MJ/kg üst ısıl değerli sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen sıvı ürün alifatik alt fraksiyonunun; düz zincirli alkanlar, alkenler ve dallanmış hidrokarbonlardan ibaret olduğu, alkan ve alken gruplarının

karbon dağılımının C_{10}-C_{29} arasında olduğu çeşitli spektroskopik ve kromatografik analizler sonucunda belirlenmiştir.

Son yıllarda alternatif enerji kaynağı olarak üzerinde çok sayıda araştırmalar yapılmakta olan kolza tohumunun, bir borusal reaktörde yavaş, hızlı ve flash pirolizi Onay ve Koçkar (2003a) tarafından yapılmıştır. Her bir piroliz çalışmasında sıvı ürün bakımından optimum şartları belirleme çalışmaları yapılmış ve elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslanmıştır. 550°C sıcaklık, 30°C/dak ısıtma hızı, 0,6<dp<1,8 mm parçacık boyutu ve 100 cm^3/dak N_2'nin akış hızı optimum şartlarda yapılan yavaş piroliz çalışmalarında, 38,4 MJ/kg üst ısıl değerli ve %51,7 verimli sıvı ürün elde edilmiştir. Optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C, 300°C/dak, 0,6<dp<1,25 mm ve 100 cm^3/dak) yapılan hızlı piroliz çalışmalarında %68 verim değerine ulaşılmıştır. Sıvı ürünün üst ısıl değeri ise 39,4 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Son olarak flash piroliz için belirlenen; 550°C, 0,6<dp<1,25 mm ve 100 cm^3/dak optimum şartlarda yapılan deneyler neticesinde %73 verimle %37,9 üst ısıl değerli sıvı ürün elde edilmiştir. Her üç piroliz türünde de elde edilen sıvı ürünün yapısı, çeşitli analiz teknikleri uygulanarak alternatif yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olabilirliği yönünde incelenmiştir. Sonuçta, sıvı ürünün bu alanlarda değerlendirilmesinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

100 cm^3/dak azot gazı akış ortamında 6700 kcal/kg ısıl değere sahip keten tohumunun flash pirolizi üzerine Açıkgöz ve Koçkar (2007)'ın yaptığı bir çalışmada, piroliz sıcaklığı ve parçacık boyutunun ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda, 550°C ve 1,8<dp mm parçacık boyutunda %68,8 gibi yüksek bir verimle ısıl değeri 9377 kcal/kg ve H/C oranı 1,72 olan sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün, çeşitli karakterizasyon çalışmalarına tabi tutulması sonucunda alternatif yakıt olabilirliği ortaya konulmuştur.

Tsai ve ark. (2007)'nın pirinç kabuğunun laboratuar ölçekli bir sistemde yapılan piroliz çalışmasında, çeşitli parametrelerin (sıcaklık, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, azot gazı akış hızı, yoğunlaşma sıcaklığı ve parçacık boyutu) ürünlerin verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucunda %40'ın üstünde olan optimum verim değerlerine, sıcaklık>500°C, ısıtma hızı>200°C/dak, alıkonma zamanı>2 dak, yoğunlaşma sıcaklığı <-10°C, parçacık boyutu<0,50 mm şartlarında ulaşılacağı belirtilmekle birlikte akış hızının kayda değer bir etkisinin olmadığı

gözlemlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin kalorifik değerlerinin (1546-1767 kcal/kg), ısınmada yaygın olarak kullanılan ticari yakıt değerlerininki (6000-9000 kcal/kg) kadar yüksek olmadığı, çoğunluğu aromatik ve karbonil yapılarını ihtiva eden bileşiklerin kompleks karışımı olduğu ve yüksek oksijen içeriği ve düşük ısıl değerden dolayı bu tür sıvı ürünlerin sanayi yakıtı olarak kullanılabilmesi için bir dizi iyileştirme işlemlerine tabi tutulma zorunluluğunun olduğu ileri sürülmüştür.

Şensöz ve Kaynar (2006), sıcaklık, sıtma hızı ve parçacık boyutu gibi piroliz parametrelerinin piroliz ürünleri üzerine olan etkisini incelemek için küspenin (18,17 MJ/kg) sabit yataklı bir reaktörde pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde, 400°C sıcaklık, 50°C/dak ısıtma hızı ve 0,425-0,600 mm parçacık boyut değerlerinde %25,8 gibi yüksek bir verimle sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürünün kalorifik değeri 33,6 MJ/kg, viskozitesi 72,38 cSt (50°C), kaba formülü $CH_{1,37}O_{0,15}N_{0,14}$ ve *n*-pentan eluatının karbon dağılımının C_9-C_{33} arasında olduğu tespit edilmiştir.

Ayçiçek yağ fabrikası yan ürünü ve %19 yağ , %4,87 Azot ve 15,858 MJ/kg ısıl değere sahip olan küspe Gerçel (2002a) tarafından sabit yataklı tübüler bir reaktörde piroliz edilmiştir. Bu çalışmada hedef; piroliz sıcaklığı ve azot gazı akış hızının özellikle sıvı ürün üzerine olan etkisini inceleyerek maksimum sıvı ürün elde edildiği sağlandığı optimum şartları belirlemek ve bu şartlarda elde edilen sıvı ürünün yapısını çeşitli analiz metotlarıyla aydınlatarak bu ürünün yenilenebilir yakıt ve kimyasal hammadde olabilirliğini araştırmaktır. Bu amaç doğrultusunda, 0,425-0,85 mm parçacık boyutundaki numunenin 5°C/s ısıtma hızında yapılan piroliz çalışmaları neticesinde optimum (550°C ve 100 cm^3/dak) olarak belirlenen şartlarda pirolizi sonucunda %48,69 verimle, %4,5 azot içeriğine, 32,15 MJ/kg ısıl değere ve $CH_{1,67}O_{0,22}N_{0,058}$ kaba formüle sahip sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürünün çeşitli spektroskopik, kromatografik ve distilasyon çalışmalarına tabi tutulması sonucunda sıvı ürünün n-pentan eluatının H/C oranın 1,77 olduğu, sıvı ürünün kerosene ve dizel ile karşılaştırmalı distilasyon eğrilerinin oluşturulduğunda, 140-240°C aralığında elde edilen fraksiyonun kerosen'in eğrisine, 240-350°C aralığındaki fraksiyonun ise dizel yakıtınınkine çok benzediği tespit edilmiştir. Sonuçta bu hammaddeden elde

edilen sıvı ürünün hem alternatif yakıt hem de kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliğinin mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

Das ve ark. (2004a)'nın maun cevizi kabuğunun, vakum altında sabit yataklı bir sistemde pirolizi üzerine yaptıkları iki aşamalı bir çalışmada, birinci aşamada 175°C sıcaklığı uygulanırken ikinci aşamada 500°C ve vakum (720 mmHg) şartları uygulanmıştır. Her iki aşamada da elde edilen sıvı ürünlerin (HHV_1 = 36 MJ/kg, HHV_2 = 40 MJ/kg) verimlerinin yaklaşık olarak %40 olduğu, yapılan aydınlatma çalışmaları neticesinde yapılarında bulunan ve C_6-C_{15} karbon aralığına sahip uzun düz zincirli bileşikler (cardanol, di-*n*-octyl phthalate, bis (2-ethyl hexyl) phthalate, cardol, di-*n*-decyl phthalate) sayesinde, dizel yakıtlarında ve hafif yağlama yağlarında mükemmel çözünebilirlik özelliği gösterdikleri belirtilmiştir.

Onay (2007a), Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) tohumunun (ısıl değeri 23,9 MJ/kg, %40 yağ ve azot içeriği %3,10) pirolizini sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirmiştir. Yaptığı bu çalışmada, piroliz ürünlerinin verimleri üzerine sıcaklık, azot gazı akış hızı ve ısıtma hızı parametrelerinin etkilerini incelenmiştir. Piroliz deneyleri neticesinde 600°C sıcaklık, 100 cm^3/dak ve 300°C/dak olarak belirlenen optimum şartlarda yapılan piroliz sonucunda ısıl değeri 40,9 MJ/kg, viskozitesi 33 cSt (50 °C), parlama noktası 76°C ve akma noktası -16°C olan %54 verimle sıvı ürün elde edilmiştir. Sıvı ürünün *n*-pentan alt fraksiyonunun karakterizasyon çalışmaları sonucunda n-alkanlar, alkenler ve dallanmış hidrokarbonlardan ibaret olduğu ve aynı zamanda aklanların C_{13}-C_{27} arasında karbon dağılımı gösterdiği tespit edilmiştir.

Topal ve ark. (2003) yaptıkları bir çalışmada, yıllık üretimi 45,000 ton, alt ısıl değeri 12,500-21,000 kJ/kg ve kükürt içeriği %0,05-0,1 olan zeytinyağı küspesinin yanma karakterizasyonunu incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda aşırı hava oranının 1.1 ve 2.16 kullanıldığı durumlarda sırasıyla %82,25 ve %98,66 yanma verimliliği elde edilmiştir. Yanma sonucunda elde edilen külün gübre olarak kullanılmasının mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

Pamuk yağı pres küspesinin (yağ içeriği %7,6; üst ısıl değeri 20,81 MJ/kg) 7°C/dak ısıtma hızında pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün verimi üzerine katalizör (doğal zeolit) miktarı, sıcaklık ve azot gazı akış hızı parametre değerlerinin etkisi Pütün ve ark. (2006a) tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Bir dizi

deneyler sonucunda belirlenen optimum şartlarda (zeolit miktarı %20, sıcaklık 550°C sıcaklık ve 100 cm^3/dak akış hızı) yapılan piroliz sonucunda 36,08 MJ/kg ısıl değere sahip %30,84 verimle sıvı ürün elde edilmiştir. Elde edilen ürünün detaylı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Özçimen ve Karaosmanoğlu (2004), kolza tohumu pres küspesi üzerine yaptıkları bir piroliz çalışmasında, alt ısıl değeri 23,4 MJ/kg olan numunenin 7°C/dak ısıtma hızında ve 500°C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen sıvı ürün ve katı ürün verimi üzerine azot gazı akış hızının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde akış hızının, her iki ürün içinde pek önemli bir etki göstermediği gözlemlenmiştir. Elde edilen ürünlerin verimleri sırasıyla %27,4 katı ve %59,7 sıvı ürün olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda elde edilen sıvı ürünün (% N = 4,65, ısıl değer 36, 4 MJ/kg, viskozite (37,8 ve 50 °C) 62 ve 38 cSt, parlama noktası 62°C, akma noktası 6°C ve yoğunluğu 993 kg/m^3) çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri analiz edilmiş ve elde edilen değerler, günümüzde çeşitli kodlar altında kullanılan fuel oil yakıt değerleri ile mukayese edilmiştir. Sonuçta yakıt açısından önemli olan bazı parametre değerlerinin (viskozite, yoğunluk, parlama noktası vs.) diğerlerinden (6 nolu ve 670 kodlu fuel oil, 625 kodlu ısınma amaçlı kullanılan yakıt) daha üstün olduğu görülmüştür.

Fındık kabuğunun (ısıl değeri15488 kJ/kg olan) piroliz ürün verim ve kimyasal bileşim üzerine, sıcaklık ve azot gazı akış hızının etkisini araştırmak için, iyice öğütülmüş fındık kabuğu 7 K/dak ısıtma hızında piroliz deneyleri yapılmıştır. Pütün ve ark. (1999) tarafından yapılan deneyler sonucunda optimum şart değerleri sırasıyla 500°C ve 100 cm^3/dak olarak belirlenmiş olup bu şartlarda yapılan piroliz sonucunda %23,1 verimle, 26372 kJ/kg ısıl değerli ve $CH_{1,202} N_{0,009} O_{0,322}$ kaba formülüne sahip sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir.

Angın ve Şensöz (2006) tarafından, aspir tohumu pres küspesinin pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, azot gazı akış hızının piroliz ürün verimleri zerindeki etkisi incelenmiş ve elde edilen sıvı ürünün yapısının, spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmesi sonucunda elde edilen veriler, petrol ve petrol türevi yakıtların özellikleri ile kıyaslanmıştır. Bu amaçla daha önceden belirlenmiş optimun şartlarda (500°C, 50°C/dak) küspenin (üst ısıl değeri 24,82 MJ/kg, azot içeriği %3,01) pirolizi yapılmış ve 100 cm^3/dak

akış hızında maksimum sıvı ürün verimine (%36,06) ulaşıldığı belirtilmiştir. Bio-oilin H/C oranının 1,13 olduğu ve bu değerin ham petrol verilerine (1,5-1,9) oldukça yakın olduğu belirtilmiştir. Bio-oilin ısıl değeri 36 MJ/kg olarak belirlenmiş olup bu değerin, benzin (47 MJ/kg), dizel yakıt (43 MJ/kg) ve petrol (42 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında biraz düşük fakat kömür (32-37 MJ/kg) ile karşılaştırıldığında ise oldukça yakın olduğu belirtilmiştir.

14,78 MJ/kg ısıl değerli ve %7,92 azot içeriği olan fındık küspesinden sentetik sıvı yakıt üretimine yönelik bir çalışmada; optimum şartlarda (500°C sıcaklık, 10°C/dak ısıtma hızı, 150 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 0,425-0,600 mm parçacık boyutu) yapılan piroliz sonucunda H/C oranı 1,523 ve ısıl değeri 36,57 MJ/kg olan %33,19 verimle sıvı ürün elde edildiği ve bu ürünün gerek hem H/C oranı hem de ısıl değer bakımından ham petrol ve petrol türevi yakıtlara benzerlik gösterdiği Demiral ve Şensöz (2004) tarafından belirtilmiştir.

Angın ve Şensöz (2004) tarafından Aspir tohumu pres küspesinin (%17 yağ, %3,01 azot, 24,82 MJ/kg) pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, numunenin 500°C sıcaklık, 50°C/dak ısıtma hızı, 150 cm^3/dak şartlarında piroliz edilmesi sonucu %33,82 verimle sıvı ürün (H/C 1,55; yoğunluk 1095 kg/m^3; kinematik viskozite (50°C) 6,92 cSt; alevlenme noktası 58°C; ısıl değer 31,42 MJ/kg) elde edildiği belirtilmiştir. Bu değerler, petrol türevi yakıt değerleri ile kıyaslanması sonucunda Aspir tohumu pirolizinden elde edilen bio-oilin biyoyakıt açısından umut verici olduğu görüşü ortaya atılmıştır.

Zeytinyağı fabrikasının yan ürünü olan pirina (yağı alınmış etli kısım ve çekirdek; ısıl değeri 5000 kcal/kg) yakıt olarak kullanımı üzerine yapılan bir çalışmada, Akgün ve ark. (2004), 525°C sıcaklıkta, 90°C/dak ısıtma hızı, 150 cm^3/dak akış hızı ve 2000 mm parçacık boyutu şartlarında yapılan piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün (5300 kcal/kg), bir takım iyileştirme işlemlerine tabi tutulması sonucunda biyoyağ olarak kullanılabileceğini belirmişlerdir.

Çulcuoğlu ve ark. (2005) kolza tohumu pres küspesinin (kükürt %0,15; azot %3,59 ve alt ısıl değeri 23,4 MJ/kg) pirolizini sabit yataklı bir reaktörde, 650°C, 15°C/dak gerçekleştirmişlerdir. Piroliz deneyleri sonucunda, %0,11 kükürt; %3,6 azot; 42,6 cSt (50°C) viskozite; 83°C parlama noktası ve 26,7 MJ/kg ısıl değer gibi özelliklere sahip sıvı ürün elde etmişlerdir.

Bitkisel yağların pirolizinin termodinamik olarak incelenmesi üzerine Zhenyi ve ark (2004) tarafından yapılan bir çalışmada; yapılan hesaplamalar sonucunda C–O bağının 288°C ve C = C bağının ise 400°C sıcaklık civarında kırıldığı belirtilmiştir. Aynı zamanda, piroliz ürünlerinin dağılımının farklı reaksiyonların dinamik ve kinetik kontrollerine bağlı olduğu ve maksimum dizel fraksiyonunun uygun reaksiyon şartları altında elde edilebileceği ifade edilmiştir.

Küba da üretilen tarımsal atıkların kullanılabilir enerji potansiyelini belirlemek için, Kübalı araştırmacılar Suarrez ve ark. (2000) tarafından yedi tür endüstriyel tarımsal ürün atıklarının, yakıtsal bazı özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada; pirinç kabuğu, kahve kabuğu, şeker kamışı posası, şeker kamışı samanı, marabu, ipil ipil ve soplillo için sırasıyla %16,3; %19,1; %14,7; %14,6; %17,2; %17,7 ve %20,7 sabit karbon, 16,47; 19,80; 17,32; 17,19; 20,72; 20,22 ve 22,58 MJ/kg üst ısıl değer olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, tarımsal ürün atıklarının tahmini enerji değerinin yıllık olarak 366,700 ton yağ eşdeğeri olduğu belirtilmiştir.

Megahed ve ark. (2004) yaptıkları bir çalışmada, kolza tohum yağını 450°C sıcaklık ve %2 CaO katalizörü eşliğinde 16 saat termal parçalama (piroliz) işlemine tutmuşlardır. Bu işlem sonunda 0,75 kg/kg yağ veriminde elde edilen pirolitik ürünün yakıt özellikleri; 25,470 API gravite, 0,00°C akma noktası, 5,967 cSt kinematik viskozite, 41,3 MJ/kg ısıl değer, 80°C parlama noktası ve 53 setan sayısı olarak belirlenmiş ve elde edilen bu sonuçlar, mısır dizel yakıt standart değerleri (31-41 API gravite, 4,5-15°C akma noktası, ≤7 cSt kinematik viskozite, 44,3 MJ/kg ısıl değer, ≥55°C parlama noktası ve ≥55 setan sayısı) ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama neticesinde; pirolitik ürünün, taşınma ve depolanma açısından dizel yakıtdan daha güvenli olduğu sonucuna varılmıştır.

Fındık kabuğunun (18,3 MJ/kg) piroliz ürünlerinden katı ürün (char) verimi üzerine parçacık boyutunun etkisinin incelendiği, Haykiri-Acma (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, -0,150 mm ve +1,400 mm parçacık boyutlarındaki numunelerle 1173 K sıcaklık ve 20 K/dak ısıtma hızında yapılan deneyler sonucunda en yüksek katı ürün veriminin (%27,2; 20,4 MJ/kg toplam ısıl değerli) +1,400 mm parçacık boyutunda elde edildiği ve parçacık boyutu artıkça katı ürün veriminin azaldığı belirtilmiştir.

Gerçel (2002b) Ayçiçek çekirdeği pres posasının (% N: 4,87; ısıl değer 18,757) pirolizi hakkında yaptığı bir çalışmada, 0,85-1.8 mm parçacık boyutlu numune ile 300°C/dak ısıtma hızında yapılan deneylerde, ürünlerin verimi üzerine, piroliz sıcaklığı ve azot gazı akış hızının etkisini incelemiş, elde edilen sıvı ürünün (% N: 4,4; H/C: 1,61; 32,87 MJ/kg ısıl değer) karakterizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonucunda, maksimum verim (sıvı ürün bakımından) %46,62 değerine, 550°C sıcaklık ve 25 cm^3/dak ısıtma hızında ulaşıldığı belirtilmiştir. Sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonunun (43,82 MJ/kg) karbon dağılımının C_{10}-C_{30} arasında olduğu ve dizel yakıtının karbon dağılımına benzer olduğu belirtilmiştir.

Badem kabuğu, A*crocomia karukerana* kabuğu, guava (*Psidium guajava*) çekirdeği ve Jujube (*Ziziphus mauritania*) çekirdeğinin pirolizini içeren ve Ouensanga ve ark. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, 0,4-1,0 mm parçacık boyutlarındaki bu numunelerle (% N: 0,2-0,4), 600-900°C sıcaklık, 10°C/dak ısıtma hızı ve 2 L/dak azot gazı akış hızı şartlarında yapılan piroliz çalışmaları sonucunda, badem kabuğu, guava çekirdeği ve dende kabuğunun 600-700°C sıcaklık aralığında pirolizinden elde edilen maksimum char verimi (% Y) için aşağıdaki denklem belirlenmiştir.

$$Y(\%) = L[0,59 - 2,7\times10^{-4}(t-600)] + 0,22C + A - 0,1E[1 + 2\times10^{-3}(600-t)]$$

Burada, L, C, A ve E sırasıyla; % lignin, % selüloz, % kül ve % ekstraktifleri, t ise sıcaklıklığı (ºC) göstermektedir.

Özbay ve ark. (2001a)'nın, pamuk çiğidi pres küspesinin (% N: 1,3; 4300 kcal/kg ısıl değer) statik ve su buharı ortamında pirolizini içeren bir çalışmasında, optimum olarak belirlenen 550°C, 7 K/dak ısıtma hızı ve 2,7 cm/s (yalnızca buhar ortamındaki piroliz için) şartlarda piroliz çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, verim değerleri, statik ve buhar pirolizi için sırasıyla %24,47 ve %39,33 olarak bulunduğu belirtilmiştir. Yapı aydınlatma çalışmaları neticesinde, her iki ürünün *n*-pentan fraksiyonunda düz zincirli aklanların karbon dağılımının, C_{12}-C_{32} (statik) ve C_{10}-C_{32} (buharlı) arasında olduğu ve su buharı ortamında elde edilen üründe hafif hidrokarbonların daha geniş fraksiyona sahip olduğu ve daha az azot içeriğine sahip olduğu gözlenmiştir.

Acıkgöz ve ark. (2004)'nın keten tohumunun flash pirolizi üzerine yaptıkları çalışmanın devamı olan bir çalışmada, araştırmacılar bu defa aynı numunenin fast

(hızlı) pirolizini yapmışlardır. Yine bu çalışmalarında da, oluşan ürünlerin verimi ve bileşimi üzerine çeşitli parametrelerin (ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve azot gazı akış hızını) etkisini incelemişlerdir. Belirlenen optimum şartlarda: 550°C, 300°C/dak, 100 cm^3/dak ve 0,6-1,8 mm parçacık boyut yapılan deneyler sonucunda; H/C: 1,64, ısıl değeri: 38,46 MJ/kg, % N: 1,5 ve $CH_{1,64} O_{0,11} N_{0,03}$ kaba formülüne sahip sıvı ürünün %57,7 verimle elde edildiğini belirtmişlerdir.

Li ve ark. (2004)'nın hidrojen bakımından zengin gaz karışımı elde etmek amacıyla yaptıkları bir çalışmada, 0,45-0,99 mm boyutundaki kaysı çekirdeğinin 800°C sıcaklıkta hızlı pirolizi sonucunda molce %55,7 oranında ($CO + H_2$) gaz karışımının elde edildiğini belirtmişlerdir.

Malatya yöresinden temin edilen kaysı çekirdeğinin (19,09 MJ/kg ısıl değerli) alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi amacıyla, Gerçel ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, yapılan bir dizi piroliz çalışmaları sonucunda belirlenen optimum şartlarda (550°C piroliz sıcaklığı, 0,425-0,6 mm parçacık boyutu, 300°C/dak ısıtma hızı ve 100 mL/dak azot gazı akış hızı) yapılan piroliz sonucunda, %35,1 verimle, 26,69 MJ/kg ısıl değerli ve H/C: 1,44 olan sıvı ürünün elde edildiğini belirtmişlerdir.

Das ve ark. (2004b)'nın önişleme tabi tutulmuş şeker kamışı posasının piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerine, önişlemin etkisinin incelendiği bir çalışmada, %3'lük HF, su ve 5M HCL çözeltileriyle 1'er saat süreyle ayrı ön işleme tabi tutulmuş ve ön işlemsiz numunelerin piroliz edilmesi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin enerji içeriği ve miktarı üzerine ön işlemin önemli bir etkisinin gözlendiği, fakat stabilize üzerine her hangi bir etkinin olmadığı bildirilmiştir.

Kolza tohumunun pirolizini konu alan, Şensöz ve ark. (2000a) tarafından yapılan bir çalışmada, parçacık boyutunun piroliz ürünleri verimi üzerine olan etkisini araştırmak amacıyla, 0,224 mm ve 1,8 mm parçacık boyut aralığındaki numunelerle (% N: 3,91 ve 28,36 MJ/kg ısıl değer); 500°C sıcaklıkta ve 40°C/dak ısıtma hızında yapılan deneyler sonucunda, en yüksek sıvı ürün veriminin (% 46) 0,85-1,8 mm parçacık boyutunda yapılan deneyler sonucunda elde edildiği bildirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün üzerinde yapılan bir dizi karakterizasyon çalışmaları sonucunda, sıvı ürünün ($CH_{1,67} O_{0,12} N_{0,046}$ kaba formül, 918 kg/m^3 yoğunluk (30°C), 43 cSt viskozite (50°C), %3,97 azot, 83°C parlama noktası ve

38,4 MJ/kg ısıl değer) oksijenli bileşik içeriğinin yüksek, aromatik bileşik içeriğinin ise düşük olduğu belirtilmiştir.

Yorgun ve ark. (2001a) tarafından yapılan, ayçiçek pres küspesinden (% N: 7,2 ve 22,30 MJ/kg ısıl değer) sentetik sıvı yakıt üretimini konu alan bir çalışmada, pres küspesinin piroliz ürün verimleri üzerine; piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve azot gazı akış hızı gibi parametrelerin etkisi incelenmiştir. Yapılan bir dizi piroliz deneyi neticesinde belirlenen optimum şartlarda (550°C, 300 cm^3/dak ve 0,425-0,850 mm) %45 verimle sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Aynı zamanda karakterizasyon çalışmalarıyla, 1,73 H/C oranı, 0,175 O/C oranı ve 33,7 MJ/kg ısıl değerine sahip olduğu tespit edilen sıvı yakıtın biyoyakıt olabileceği ifade edilmiştir.

Aspir tohumunun (%40 yağ, % N: 3,10 ve 23,86 MJ/kg ısıl değer) pirolizi üzerine Beis ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada, piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerine piroliz parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla bir dizi piroliz deneyi yapılmış ve neticede parametrelerin optimum değerleri; 500°C sıcaklık, 5°C/dak ısıtma hızı, 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 0,425-1,25 mm olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan deney sonucunda %44 verimle; ısıl değeri 41,09 MJ/kg, %1,72 azot içeren, kaba formülü $CH_{1,92}O_{0,11}N_{0,02}$ ve *n*-pentan fraksiyonunundaki düz zincirli aklanların dağılımının C_7-C_{27} arasında olduğu ve maksimum dağılım C_{11}-C_{17} arasında olduğu bir sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Sonuç olarak sıvı ürünün, ısıl değer açısından ve diğer kimyasal özellikler bakımından petrol kökenli yakıtlara benzediği belirtilmiştir.

Onay and Koçkar (2004), kolza tohumunun pirolizini iki farklı reaktörde (sabit yatak tübüler reaktör ve sabit yatak borusal reaktör) gerçekleştirmişler ve optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C sıcaklık, +0,6-1,8 mm parçacık boyutu, 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 30°C/dak; ikinci grup deney için 550°C sıcaklık, +0,6-1,25 mm parçacık boyutu, 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 300°C/dak) yapılan piroliz deneyleri sonucunda, birinci reaktörden %51,7 verimle %3,3 azot, $CH_{1,92}N_{0,04}O_{0,14}$ kaba formül ve 38,4 MJ/kg olan sıvı ürün elde edilirken ikincisinden %68 verimle %4,7 azot, $CH_{1,89}N_{0,05}O_{0,11}$ kaba formül ve 39,4 MJ/kg olan sıvı ürün elde edildiğini belirtmişlerdir. Elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu sonucunda, n-pentan eluatındaki düz zincirli alkanların C_9-C_{30} arasında dağılım gösterdiği ve C_{11}-C_{19} arasında maksimum olarak görüldüğü belirtilmiştir. Sonuçta, kolza

tohumunun pirolizinden elde edilen sıvı ürünün, yenilenebilir yakıt ve kimyasal madde kaynağı olarak kullanılabilirliğinin mümkün olabileceği belirtilmiştir.

Yine yukarıdaki çalışmanın bir benzeri olan bu çalışmada amaç, yukarıdaki çalışmayla paralel olup, aynı reaktörlerde fakat şartlarda ve farklı numuneyle piroliz çalışmaları Koçkar ve ark. (2000) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada fındık kabuğunun 1.grup deneyleri, optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C sıcaklık, +0,85-1,8 mm parçacık boyutu, 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 7°C/dak) yapılırken, ikinci grup deneyleri; 550°C, +0,85-1,8 mm, 100 cm^3/dak ve 300°C/dak optimum şartlarında yapılmıştır. Birinci grup çalışmalar neticesinde %22,5 verimle, %0,82 azot, 1,23 H/C oranı ve 6700 kcal/kg özellikte sıvı ürün elde edildiği ikinci grup için ise %34 verimle, %0,21 azot, H/C oranı 1,19 ve ısıl değeri 6800 kcal/kg özellikte sıvı ürün oluştuğu ifade edilmiştir.

Demiral ve Şensöz (2006) tarafından fındık posasının (%7,92 azot ve 14,78 MJ/kg ısıl değer) pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, yapılan piroliz deneyleri neticesinde belirlenen optimum şartlarda (550°C sıcaklık, 0,425-0,600 mm parçacık boyutu, 150 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 10°C/dak) yapılan deney sonucunda %34,30 verimle sıvı ürün elde edilmiştir.

Defne çekirdeğinin (%2,60 azot, 21,01 MJ/kg ısıl değer) pirolizinden alternatif yakıt eldesi üzerine Beis ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, belirlenen optimum şartlarda (500°C, 0,425-0,85 mm, 20°C/dak) yapılan piroliz deneyi sonucunda %34,40 verimle; %1,31 azot, 1,75 H/C oranı ve 28,56 MJ/kg özelliklerine sahip sıvı ürün elde edildiği, yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, sıvı üründeki düz zincirli alkanların C_8-C_{27} aralığında dağılım gösterdiği ve maksimum dağılımın C_{10}-C_{17} aralığında olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen sıvı ürünün yenilenebilir bir yakıt ve kimyasal madde kaynağı olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

Şensöz ve ark. (2001) tarafında kolza tohumu pres küspesi (%7,12 yağ, %3,78 azot, %0,15 kükürt ve 24,5 MJ/kg ısıl değer) üzerine yapılan bir çalışmada, 500°C sıcaklık, 7°C/dak ısıtma hızında ve 50-300 cm^3/dak azot gazı akış hızı aralığındaki piroliz çalışmalarıyla, azot gazı akış hızının piroliz ürün verimleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Yalpan deneyler sonucunda, azot gazı akış hızının pek kayda değer bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir.

Ayçiçek pres posasının (%4,4 azot, 20,477 MJ/kg ısıl değer) pirolizinde oluşan ürünlerin verimi üzerine, piroliz sıcaklığı ve azot gazı akış hızının etkisinin incelendiği bir çalışma Gerçel ve Pütün (2002) tarafından yapılmıştır. 0,112-0,224 mm parçacık boyutundaki numunelerle 5°C/dak ısıtma hızında, 400-700°C sıcaklık ve 25-400 cm^3/dak azot gazı akış hızında yapılan deneyler neticesinde, optimum şart olarak belirlenen 550°C sıcaklık ve 50 cm^3/dak azot gazı akış hızında yapılan deney sonucunda, %52,85 verimle %5,2 azot içeriği, H/C oranı 1,63 ve ısıl değeri 36,173 MJ/kg olan sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Sıvı ürün hakkında yapılan karakterizasyon çalışmalarından, *n*-pentan alt fraksiyonunun karbon dağılımının C_9-C_{30} arasında olduğu ve dağılımın dizel yakıtının karbon dağılımına benzerliğinin olduğu bildirilmiştir.

Uzun ve ark. (2006)'nın soya küspesinin (%2,18 yağ, %9,29 azot ve 23,23 MJ/kg ısıl değer) pirolizi üzerine yaptıkları bir çalışmada, piroliz ürünlerinin verimi ve kimyasal bileşimi üzerine piroliz parametrelerinin etkisini belirlemek amacıyla, yapılan piroliz deneyleri sonunda optimum şart olarak belirlenen +0,425-0,85 mm parçacık boyutu, 550°C sıcaklık, 200 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 700°C/dak ısıtma hızında yapılan piroliz deneyi neticesinde %42,83 verimle, %10,78 azot, H/C oranı 1,60; kaba formülü $CH_{1,6}N_{0,14}O_{0,15}$ ve 33,35 MJ/kg ısıl değere sahip sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarıyla karbon dağılımının C_8-C_{24} aralığında ve maksimum olarak ta C_{17}-C_{21} aralığında olduğu belirtilmektedir.

Susam sapının (% N: 0,62; %2,5 yağ ve 19,1 MJ/kg ısıl değer) sabit yataklı bir reaktörde pirolizi üzerine Ateş ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, piroliz parametrelerinin ürünlerin verimi ve bileşimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C sıcaklık, 500°C/dak ısıtma hızı, 200 cm^3/dak ve 0,425-0,85 mm parçacık boyutu) yapılan piroliz neticesinde %37,20 verimle, %0,98 azot içeriği, H/C: 1,55 oranı, 27 MJ/kg ısıl değer) sıvı ürün elde edildiği, yapılan yapı aydınlatma çalışmaları sonucunda üründeki düz zincirli alkan ve alkenlerin C_{12}-C_{26} arasında karbon dağılımı gösterdiği ve maksimum olarak da C_{14}-C_{21} arasında olduğu belirtilmiştir.

Tsai ve ark. (2006) tarafında pirinç samanı (% N: 0,83; % S: 0,23 ve 16,5 MJ/kg ısıl değer), şekerkamışı posası (% N: 0,69; % S: 0,19 ve 18,61 MJ/kg) ve

hindistancevizi kabuğunun (% N: 0,43; % S: 0,17 ve 22,83 MJ/kg) pirolizi ile ilgili yaptıkları bir çalışmada, 500°C sıcaklık, 200°C/dak ısıtma hızı, 1000 cm^3/dak, 8 dak alıkonma süresi, -10°C yoğunlaşma sıcaklığı ve <50 mm parçacık boyutunda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri sırasıyla 5,85 MJ/kg (pirinç samanı), 5,12 MJ/kg (şeker kamışı posası) ve 9,55 MJ/kg (Hindistan cevizi kabuğu) olarak ölçüldüğü belirtilmiştir. Aynı zamanda sıvı ürünün GC-MS analiz sonuçlarına dayanarak sıvı ürünün genel olarak karboksilik asitler, fenoller, alkoller ve dallanmış oksijenli hidrokarbonlardan oluştuğu belirtilmiştir.

Alternatif enerji kaynağı olarak üzerinde en fazla araştırma yapılan yağlı tohum sınıfına giren kolza tohumunun (% N: 3,9 ve 26,7 MJ/kg ısıl değerli) pirolizi üzerine Onay ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, Yapılan deneyler sonucunda optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C sıcaklık, 300°C/dak ısıtma hızı, 100 cm^3/dak, 30 dak alıkonma süresi, 0°C yoğunlaşma sıcaklığı ve 0,60-0,85 mm parçacık boyutu) yapılan piroliz sonucunda %68 verimle; %2,1 azot, 2,0 H/C oranı, 39,8 MJ/kg ısıl değerli sıvı ürün elde edildiği ve bu üründe bulunan düz zincirli alkanların karbon dağılımının C_7-C_{28} ve maksimum olarak da C_{11}-C_{17} arasında olduğu belirtilmiştir.

Yang ve ark. (2006)'nın hurma yağı atıklarının pirolizi üzerine yaptıkları bir çalışmada, hurma yağı atıklarından elde edilen hidrojence zengin gaz karışımı verimi üzerine, katalizörün etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmada, optimum olarak belirlenen şartlarda (900°C ve 9 s alıkonma zamanı) 10,40 g/kg H_2 elde edildiği, katalizör (Ni, γ-Al_2O_3, Fe_2O_3 ve La/Al_2O_3 vb.) çalışmalarında ise, en yüksek etkiyi %5 oranında kullanılan Ni'in gösterdiği ve 29,78 g/kg H_2 elde edildiği bildirilmiştir.

Sabit yataklı tübüler bir reaktörde, kolza tohumundan (% N: 3,9 ve 26,7 MJ/kg ısıl değer) sıvı yakıt elde etmek için Onay ve Koçkar (2003b) tarafından yapılan bir çalışmada, optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C piroliz sıcaklığı, 30°C/dak ısıtma hızı, 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 0,6-1,8 mm parçacık boyutu) yapılan piroliz sonucunda %51,7 verimle, % N: 3,4; H/C: 1,92; 38,4 MJ/kg ısıl değerli sıvı ürün elde edildiği belirtilmiştir. Sıvı ürünün karbon dağılımının C_9-C_{30} ve düz zincirli alkanların dağılımının maksimum olarak C_{11}-C_{19} arasında olduğu görülmüştür.

Pamuk çiğidi pres küspesinin (%7,60 yağ, %1,3 azot, ısıl değeri 20,81 kJ/g) su buharı ortamında katalitik pirolizi üzerine Pütün ve ark. (2006b)'nın yaptığı bir çalışmada, optimum olarak belirlenen (550°C sıcaklık, 7°C/dak ısıtma hızı ve %20 doğal zeolit) şartlarda yapılan deneylerle, su buharının verim üzerine olan etkisi incelenmiştir. Sonuçta hem katalizörün hem de su buharının verim üzerine pozitif etki yaptığı gözlemlenmiş olup, optimum şartlarda ve 1,3 cm/s buhar hızı ortamında yapılan deneylerde %32 verim elde edilirken, statik ortamda ve optimum şartlarda yapılan deney sonucunda ise %31 verim elde edildiği bildirilmiştir.

Gerçel (2002c) ayçiçeği pres posasının (% N: 4,87; % O: 39,10 ve 18,757 MJ/kg ısıl değer) pirolizi üzerine yaptığı bir çalışmada, piroliz ürünlerinin verimi ve kimyasal bileşimi üzerine, piroliz sıcaklığı ve azot gazı akış hızının etkisini araştırmıştır. Yapılan deneyler sonucunda belirlenen optimum şartlarda (550°C piroliz sıcaklığı, 50 mL/dak azot gazı akış hızı ve 5°C/s ısıtma hızı) yapılan piroliz çalışması neticesinde %52,10 verimle, % N: 4,8; % O: 15,4; H/C : 1,68 ve 35,013 MJ/kg ısıl değerli sıvı ürünün elde edildiği ve bu ürünün karbon dağılımının C_{10}-C_{29} arasında olduğu belirtilmiştir.

Zeytin posasının (% N: 1,7; % O: 37,4 ve 20,0 MJ/kg ısıl değer) sabit yataklı bir reaktörde pirolizi üzerine Şensöz ve ark. (2006)'nın yaptığı bir çalışmada, optimum olarak belirlenen şartlarda; 500°C piroliz sıcaklığı, 150 cm^3/dak azot gazı akış hızı, 10°C/s ısıtma hızı ve 0,425-0,600 mm yapılan piroliz sonunda %37,7 verimle, 31,8 MJ/kg ısıl değerli, $CH_{1,65}O_{0,25}N_{0,03}$kaba formüllü, yoğunluğu 1070 kg/m^3 (15°C), viskozitesi 51 cSt (50°C), parlama noktası 77°C, azot içeriği %0,2; oksijen içeriği %21,9 ve H/C oranı 1,65 olan sıvı ürün elde edildiği, sıvı ürünün karbon dağılımının C_9-C_{30} ve düz zincirli alkanların da maksimum olarak C_{13}-C_{17} arasında dağılım gösterdiği ifade edilmiştir.

Onay ve ark. (2004) tarafından ceviz kabuğunun (% N: 0,4; % O: 41,8 ve 19,2 MJ/kg ısıl değer) pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, optimum olarak belirlenen 500°C sıcaklıkta, 300°C/dak ısıtma hızı, 100 cm^3/dak azot gazı akış hızı ve 0,6-1,8 mm parçacık boyutunda yapılan piroliz çalışması neticesinde %31,2 verimle elde edilen sıvı ürünün % N: 0,5; % O: 22,6; H/C: 1,47 ve 31,4 MJ/kg ısıl değere sahip olduğu ifade edilmiştir.

İki farklı biyokütlenin (Euphorbia rigida (16,89 MJ/kg ısıl değerli) ve susam sapı (19,14 MJ/kg)) pirolizi Ateş ve ark. (2006) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada piroliz ürün verimi ve kimyasal bileşimi üzerine iki ticari katalizörün (DHC-32 ve HC-K 1.3Q etkisi incelenmiştir. Ortalama 0,55 mm parçacık boyutundaki susam sapı numuneleriyle optimum şart olarak belirlenen 500°C, 7°C/dak ve %10 oranında katalizör kullanılarak yapılan piroliz sonucunda %27,5 verim (DHC-32) ve %28,2 (HC-K 1.3Q) elde edildiği ve aynı şartlarda, ortalama 0,47 mm parçacık boyutlu Euphorbia rigida'nın pirolizinden elde edilen verimler ise, %26,1 verim (DHC-32) ve % 26,6 (HC-K 1.3Q) elde edildiği belirtilmiştir.

Onay ve Koçkar (2006) kolza tohumunun pirolizi üzerine yaptıkları çalışmada, optimum olarak belirlenen 600°C ve 0,224-0,6 mm parçacık boyut şartlarında yapılan piroliz sonucunda %75 verimle sıvı ürün (%N: 3,3; % O: 13,1; H/C: 1,78 ve ısıl değeri 37,85 MJ/kg, 36 cSt (50°C) ve parlama noktası 75°C) elde edildiğini ifade etmişlerdir.

Kolza tohumu pres küspesinin pirolizini konu alan ve Karaosmanoğlu ve Çulcuoğlu (2001) tarafından yapılan bir çalışmada, yapılan deneyler neticesinde optimum olarak belirlenen 650°C ve 15°C/dak ısıtma hızı şartlarında yapılan piroliz sonucunda %43 verimle sıvı ürün (%N: 3,6; %S: 0,11; %O: 23,76; 26,7 MJ/kg ısıl değer; 42,6 cSt (20°C) ve $C_{20,38}H_{34,23}NO_{5,73}$ kaba formül) elde edilmiştir.

Demirbaş (2004) kuru zeytin kabuğu, kuru mısır koçanı ve kuru çay atığı üzerine yaptığı piroliz çalışmasında, katı ürün verimi üzerine sıcaklığın ve parçacık boyutunun etkisini belirlemek amacıyla10 K/s ısıtma hızı ve 470-1050 K sıcaklık aralığında bir seri piroliz deneyi yapmıştır. Sonuçta, her üç biyokütleden elde edilen katı ürün veriminin sıcaklığın artmasıyla azaldığı fakat tanecik boyutunun artmasıyla ise arttığı belirtilmiştir.

Düzensiz olarak uygulanan ısıtma hızının fındık kabuğunun (%N: 1,4; ısıl değeri 19,6 MJ/kg) piroliz ürünlerinin verimi üzerine olan etkisi, Demirbaş (2005a) tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. 298-1025 K/s aralığında ısıtma hızı uygulanan bu çalışma sonucunda, en yüksek sıvı ürün veriminin (%32,1) +0,150 mm parçacık buyutunda elde edildiği, sıcaklığın keskin bir şekilde artışının ortalama 3 K/s bir artışla ilk 130 s'lik zaman diliminde gerçekleştiği ve 150-570 s aralığında ise ortalama sıcaklık artış hızının yavaş ve düzeli olarak gerçekleştiği belirtilmiştir.

Demirbaş (2006) tarafından dört çeşit kuruyemiş kabuğunun fındık (%N: 1,6; %S: 0,04 ve 20,2 MJ/kg), badem (%N: 1,1; %S: 0,06 ve 18,8 MJ/kg), ceviz (%N: 1,5; %S: 0,1 ve 21,6 MJ/kg) ve ayçiçek çekirdeği (%N: 1,4; %S: 0,05 ve 18,0 MJ/kg) pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, piroliz ürünlerinin verimi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. 1,0-1,5 mm parçacık boyut ve 10 K/s ısıtma hızında yapılan deneyler sonucunda, en yüksek sıvı ürün verimleri 700-800 K sıcaklık aralığında elde edilmiş olup fındık, ceviz, badem ve ayçiçek için sırasıyla %37,2; %39,4; %38,3 ve %34,2 olarak belirtilmiştir. Sıcaklık artışıyla gaz ürünlerin verimi artarken katı ürün verimimin azaldığının sonuncunun elde edildiği ifade edilmiştir.

Mahun cevizi kabuğunun pirolizi üzerine Das ve Ganesh (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, hem sıcaklığın piroliz ürünleri üzerine olan etkisini hem de ürün dağılımını incelemek amacıyla mahun cevizi kabuğu bir vakum piroliz sisteminde 400-600°C sıcaklık aralığında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek %42 verimle sıvı ürünün (40 MJ/kg, akma noktası -5°C, viskozitesi 29 cSt (60°C) ve parlama noktası 164°C) 500°C sıcaklıkta elde edildiği rapor edilmiştir. Yüksek ısıl değer, düşük kül ve su içeriği bakımından petrol kökenli yakıtlar çok benzediği ifade edilmiştir.

Gerçel and Gerçel (2007), zeytin küspesinin (% N: 0,8; %O: 39,9; 19,788 MJ/kg ısıl değer) pirolizi üzerine yaptıkları bir çalışmada, ortalama olarak parçacık boyutu 0,45 mm olan numunelerle yapılan piroliz sonucu, oluşan ürünlerin verimi üzerine, sıcaklık ve azot gazı akış hızının etkisi incelenmiştir. Optimum olarak belirlenen (300°C/dak, 550°C ve 100 mL/dak) şartlarda yapılan piroliz sonucunda %39,4 verimle, H/C oranı 1,558 ve ısıl değeri 33,394 MJ/kg özellikli sıvı ürün elde edildiği rapor edilmiştir.

Özbay ve ark. (2006a) tarafından yapılan bir çalışmada, pamuk çiğidi pres küspesinin (%7,6 yağ, %1,3 azot ve 17,9 MJ/kg ısıl değer) piroliz ürünleri üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve azot gazı akış hızı etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde optimum olarak belirlenen 550°C, 700°C/dak ve 100 cm^3/dak şartlarda yapılan deneyler sonucunda %34,8 verimle sıvı ürün (N: 5,68 ve H/C: 1,52) elde edildiği ifade edilmiştir.

Kolza tohumu pirolizi üzerine Şensöz ve ark. (2000b) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, optimum olarak belirlenen şartlarda (500°C, 7°C/dak,

100 cm^3/dak ve 0,85-1,8 mm parçacık boyut) yapılan piroliz deneyleri sonucunda %53 gibi maksimum değerde sıvı ürüne (% N: 4,08 ve 35,70 MJ/kg ısıl değer) ulaşıldığı rapor edilmiştir.

Pütün ve ark. (2002)'nın soya küspesinin (%2,18 yağ; %N: 9,29 ve 5558 kcal/kg ısıl değer) pirolizi üzerine yaptıkları bir çalışmada, optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C, 5°C/dak, 200 cm^3/dak azot gazı ve 0,850-1,250 mm) yapılan piroliz deneylerinde, %33,78 verimli sıvı ürün (6938 kcal/kg, % N: 7,47 ve H/C: 1,61) elde edilirken, bu şartlara ilave olarak optimum buhar hızı 1,3 cm/s şartlarında yapılan piroliz deneylerinde ise sıvı ürün (79,46 kcal/kg, %N: 8,08 ve H/C: 1,60) verimin %42,79 olduğu ifade edilmiştir.

Kaysı posasının (%N: 2,52 ve 18,48 MJ/kg ısıl değer) statik, azot gazı ve su buharı ortamında pirolizi üzerine Özbay ve ark. (2006b) tarafından yapılan bir çalışmada, piroliz ortamının ün dağılımına olan etkisini incelemek amacıyla üç değişik ortamda, 550°C ve 5°C/dak, 100 cm^3/dak (azot ortamı) ve 2,5 cm^3/dak (su buharı ortamı) şartlarında piroliz deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda statik ortam pirolizi için %22,4 sıvı ürün (% N: 1,87; H/C: 1,54; 24,44 MJ/kg ısıl değer), azot ortamı için %23,2 verimle sıvı ürün (%N: 1,74; H/C: 1,52 ve 26,82 MJ/kg ısıl değer) ve son olarak da %27,2 sıvı ürün (%N: 1,76; H/C: 1,63 ve 35,63 MJ/kg) veriminin su buharı ortamından elde edildiği belirtilmiştir.

Uzun ve ark. (2007), zeytin atığının hızlı pirolizinde ürün dağılımı üzerine sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla yaptıkları bir çalışmada, 300°C ısıtma hızında ve 400-700°C sıcaklık aralığında piroliz deneyleri yapmışlardır. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın hem verim hem de dağılım üzerine önemli derecede etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.

Fındık kabuğunun pirolizi üzerine Güllü (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, piroliz ürünlerinin verimi üzerine potasyum karbonat (K_2CO_3)'ın etkisi incelenmiştir. Yapılan piroliz çalışmaları neticesinde en yüksek sıvı ürün veriminin (%43,2) , %40 K_2CO_3 ve 825 K sıcaklık şartlarında elde edildiği belirtilmiştir.

Yorgun ve ark. (2001b)'nın ayçiçek pres posası (18,4 MJ/kg ve %N: 8) üzerine yaptıkları bir çalışmada, piroliz ürün verimi ve dağılımı üzerine piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz ortam etkisi incelenmiştir. Optimum olarak belirlenen şartlarda (550°C, 7°C/dak, 0,425-0,850 mm ve 100 cm^3/dak) %23 verimle

elde edilen sıvı ürünün özelliklerinin; %N: 9,1; 34,8 MJ/kg ısıl değer, kaba formülü $CH_{1,515}O_{0,132}N_{0,112}$ ve karbon dağılımı C_8-C_{31} arasında olduğu rapor edilmiştir.

Kolza tohumu pirolizi üzerine, ısıtma hızının etkisinin türevli termogravimetrik analiz (DTG) yöntemiyle incelendiği bir çalışmada, Haykiri-Acma ve ark. (2006); kolza tohumunun 1273 K sıcaklık, 40 cc/dak azot gazı akış hızı ve 5-50 K/dak ısıtma hızı aralığında bir dizi piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde, düşük ısıtma hızı değerlerinde, biyokütle parçacığının içine doğru olan kütle ve ısı transfer sınırlamalarının etkin olması sebebiyle kütle kaybının düşük olduğu, fakat yüksek ısıtma hızında ise bu sınırlamaların ortadan kalkması nedeniyle kütle kaybının arttığı gözlemlenmiştir.

Çağlar (2004) tarafından çağ fabrikasının çay atığının (%N: 2,7 ve 18,3 MJ/kg üst ısıl değer) pirolizi üzerine yaptığı bir çalışmada, 550-750°C sıcaklık, 5-10°C/s ısıtma hızı, 0,180 mm parçacık boyutu, alıkonma zamanı 5-7 dak ve katı temas süresi 3 s şartlarında yapılan piroliz deneylerinde sıvı ürün verimi üzerine K_2CO_3, Na_2CO_3 ve $ZnCL_2$ katalitik etkisi incelenmiştir. Optimum olarak belirlenen 700°C sıcaklık ve ağırlıkça %0,1 katalizör şartlarında yapılan piroliz deneylerinde sıvı ürün verimleri sırasıyla %30,2 (Na_2CO_3), %25,9 (K_2CO_3) ve %26,4 ($ZnCI_2$) elde edildiği belirtilmiştir.

Zeytin posasından sentetik yakıt üretimine yönelik olan bir çalışmada, zeytin posası (%N: 1,4 ve üst ısıl değer 21,1 MJ/kg) üzerinde, 600-850 K sıcaklık aralığında yapılan piroliz deneyleri sonucunda %40,4 verimle sıvı ürün (30,2 MJ/kg üst ısıl değer ve %3,2 azot) elde edildiği bildirilmiştir.

Demirbaş (2001a), fındık kabuğu (19,3 MJ/kg) ve zeytin posasının (21,1 MJ/kg) pirolizi üzerine yaptığı bir çalışmada, 293-870 K sıcaklık aralığında 2,2 K/s ısıtma hızı şartlarında yapılan piroliz deneyleri sonucunda, zeytin posası için %27,7 verim elde edilirken fındık kabuğu için %44 sıvı ürün verimi elde edildiği belirtilmiştir.

Zeytin yağ fabrikası atıklarının (%4,7 yağ ve 17,7 MJ/kg ısıl değer) pirolizi hakkında Pütün ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, optimum olarak belirlenen (500°C, 7°C/dak, 200 cm^3/dak ve 1,3 cm/s) şartlarda yapılan deneyler sonucunda, statik ortamdan %32,7 (H/C: 1,54; %N: 1,7 ve 31,6 MJ/kg), azot ortamından %39 (H/C: 1,58; %N: 1,34 ve 32,14 MJ/kg) ve buhar ortamında %42,12

verimle sıvı ürün (%N: 0,70; H/C: 1,63 ve 38,31 MJ/kg) elde edildiği belirtilmiştir. Yapılan aydınlatma çalışmaları sonucunda, statik ortamdan elde edilen sıvı ürünün karbon dağılımının C_{10}-C_{29} maksimum olarak da C_{10}-C_{14} arasında olurken, buhar ortamında elde edilen üründe ise karbon dağılımının C_{10}-C_{28} ve maksimum olarak da C_{10}-C_{13} arasında olduğu rapor edilmiştir.

Ji-lu (2007) pirinç kabuğunun (13,36 MJ/kg alt ısıl değer) pirolizi üzerine yaptığı bir çalışmada, optimum olarak belirlenen 465°C sıcaklıkta %56 verimle sıvı ürün (yoğunluğu 1190 kg/m^3, viskozitesi 128 mm^2/s, alt ısıl değeri 17,42 MJ/kg) elde edildiği belirtilmiştir.

Pamuk çiğidi pres küspesinin (%N: 1,3 ve ısıl değeri 4300 kcal/kg) pirolizi hakkında Özbay ve ark. (2001b) tarafından yapılan bir çalışmada, belirlenen optimum şartlarda (550°C, 7°C/dak ve 200 cm^3/dak) yapılan piroliz deneyi sonucunda %29,68 verimle sıvı ürün (%N: 5,8; H/C: 1,55 ve ısıl değeri 7250 kcal/kg) elde edildiği bildirilmiştir.

2.4.2. Çörekotu antioksidan aktivite çalışmaları

Hindistan kökenli çörekotu tohumunun aseton ekstresi ve uçucu yağının antioksidan ve antimikrobiyal aktivitesini araştırmak amacıyla Singh ve ark. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, çörekotu uçucu yağının ve aseton ekstresinin antioksidan aktivitesi çeşitli metotlarla (linoleik asit sistemi, DPPH ve Fe^{3+}'ü Fe^{2+}'ye indirgeme gücü) günümüzde yaygın olan sentetik antioksidanlara (BHA, BHT ve PG), antifungal ve antibaktriyal etkisi çeşitli patojenik mantar ve bakteri türlerine karşı incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, aseton ektresi, uçucu yağ ve sentetik antioksidanların radikal süpürme etkisi sırasıyla %82,1-92,1 (uçucu yağ), %90,37-97,18 (ekstre) ve bu değerlerin konsantrasyon artışıyla lineer olarak arttığı gözlenmiştir, %86,58-94,7 (BHA), %84,1-90,4 (BHT) ve %84,98-93,1 (PG) olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, hem uçucu yağın hem de ekstrenin sentetik antioksidanlara eşit ya da daha yüksek derecede etki gösterdikleri, bu yüksek etkinin uçucu yağ ve ekstrede bulunan karvakrol, timol ve 4-*tert*-butilkatekol gibi fenolik

yapıdaki maddelerden kaynaklandığı rapor edilmiştir. Aynı zamanda bazı patojenik bakteri ve mantarlara karşı iyi derecede etki gösterildiği ifade edilmştir.

Burits ve Bucar (2000)'ın çörekotu tohumunun uçucu yağının antioksidan aktivitesi üzerine yaptıkları çalışmada, elde elden uçucu yağın ana bileşenlerinin timokinon (%30-48), *p*-simen (%7-15), karvakrol (%6-12), 4-terpineol (%2-7), *t*-anetol (%1-4) ve sesquiterpene longifolene (%1-8) olduğu ve antioksidan çalışmaları sonucunda, sentetik (timokinon, karvakrol, kuersetin, BHA ve askorbik asit) maddelerin ve uçucu yağın DPPH radikal süpürme aktivitesinin göstergesi olan IC_{50} (µg/mL) değerleri sırasıyla, 460,0 (uçucu yağ), 211,0 (timokinon), 28,8 (karvakrol), 1,31 (kuersetin), 12,12 (BHA) ve 3,76 (askorbik asit) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, çörekotu tohumunun, ateş yapıcı çeşitli hastalıkların tedavisinde kullanımının faydalı olacağını belirmişlerdir.

Çörekotu tohumunun bileşimi üzerine azotun etkisinin incelenmesi konulu bir çalışmada, Ashraf ve ark. (2006) yaptıkları çalışmalar neticesinde toprağa 30 kgN/ha uygulanması durumunda çörekotu tohumunun sabit yağ içeriğinin %32,7'den %37,82'ye yükseldiğini belirtmişlerdir.

Thippeswamy ve Naidu (2005), üç tür kimyonun antioksidan aktivitesinin araştırılması üzerine yaptıkları bir çalışmada; kimyon (*cuminum cyminum*), siyah kimyon "çörekotu" (*nigella sativa*) ve acı kimyon (*cuminum nigrum*)'un sulu ve %80'lik metanol ekstrelerinin, antioksidan aktivitelerini DPPH metoduyla belirlenmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda metanolik ekstrelerin toplam fenolik madde içerikleri (mg/g) sırasıyla 4,1 (çörekotu), 8,6 (kimyon) ve 53,6 (acı kimyon) olarak belirlenmiş olup hem sulu hem de % 80'lik metanol ekstresi bakımından en yüksek fenolik madde içeriğine acı kimyonun sahip olduğu görülmüştür. Dpph radikal süpürme aktivite göstergesi olan IC_{50} (mg) değeri (sulu; %80'lik metanol) ise 2,8; 1,24 (çörekotu), 1; 0,52 (kimyon) ve 0,48; 0,1 (acı kimyon) olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan en yüksek antioksidan aktivite gösteren türün acı kimyon olduğu belirlenmiştir.

Çörekotu tohumunda çözücü ekstraksiyonu uygulamasıyla elde edilen yağın verimi ve bileşimi üzerine çözücü etkisini araştırmak amacıyla, Ramadan ve Mörsel (2002a) tarafından yapılan bir çalışmada, çözücü olarak *n*-hekzan ve kloroform/metanol (2:1, v:v) karışımı kullanılmıştır. Ekstraksiyon çalışmaları

sonucunda yağ verimleri %37,9 (*n*-hekzan) ve %39,2 (kloroform/metanol) olarak elde edilmiş ve yağın bileşimi üzerine yapılan çalışmalar; çözücü türünün, yağ asidi bileşimi üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Yağ asitler arasında en fazla oranda %57 linoleik asit (C18:2n-6) ve %24 oleik asit (C18:1n-9) olduğu belirlenmiş olup, linoleik asit'in oleik asite oranının (~2,4); 2,1 den yüksek olduğu ve bu değerlerin literatürde yer alan soya (C18:2n-6 = % 52, C18:1n-9 = %25) ve mısır (C18:2n-6 = %58,7; C18:1n-9 = %26,6) yağı değerlerine yakın olduğu belirtilmiştir.

Takruri ve Dameh (1998) tarafından çörek oto tohumunun besinsel değeri üzerine yapılan bir çalışmada, Türkiye, Hindistan ve Suriye kökenli çörekotu tohumlarının protein etkinliği incelenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde numunelerin protein içeriklerinin (g/kg) ve kalorifik değerlerinin 241 (Hindistan, 23,03 MJ/kg), 209 (Suriye; 22,19 MJ/kg) ve 213 (23,52; Türkiye) olduğu belirtilmiştir.

Çörekotu tohumunun nötral lipit sınıfları üzerine Ramadan ve Mörsel (2002b) tarafından yapılan bir çalışmada, incelenen nötral sınıfların hepsinde miktar bakımından en fazla linoleik asit (C18:2) sonra oleik asit (C18:1) ve palmitik asit (C16:0)'in bulunduğu belirtilmiştir.

Nickavar ve ark. (2003)'nın İran kökenli çörekotu tohumunun sabit ve uçucu yağ bileşimi üzerine yaptıkları bir çalışmada, sabit yağın başlıca linoleik asit (%55,6), oleik asit (%23,4) ve palmitik asit (%12,5) gibi önemli yağ asitlerinden oluştuğu, uçucu yağın ise *trans*-anetol (% 38,5), *p*-simen (%14,8), limonen(%4,3) ve karvon (% 4,0) başlıca bileşenlerden oluştuğu belirtilmiştir.

Tunus ve İran kökenli çörekotu tohumlarının fizikokimyasal karakteristikleri ve kimyasal bileşimi üzerine Cheikh-Rouhou ve ark. (2007)'nın yaptığı bir çalışmada, Tunus ve İran türleri için bu özellikler sırasıyla protein (%26,7; 22,6), yağ (%28,48; 40,35), linoleik asit (%50,3; 49,2), oleik asit (%25,0; 23,7), palmitik asit (%17,2; 18,4), sabunlaşma sayısı (211, 217 mg KOH/g yağ) ve polifenol içeriği (245±9,16; 309±12,31 mg gallik asit/kg yağ) olarak belirlenmiştir.

Michelitsch ve ark. (2004)'nın yaptığı bir çalışmada, çörekotu yağındaki izopropilmetilfenollerin (karvakrol "5-izopropil-2-metilfenol", timol "2-izopropil-5-metilfenol") voltametrik metotla belirlenmesi üzerine çalışılmıştır.

Mısır kökenli çörekotu tohumundan elde edilen yağın bileşimi üzerine, uygulanan ekstraksiyon metodu türünün etkisini araştırmak amacıyla Atta (2003) tarafından yapılan çalışmada, deneyler neticesinde yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin uygulanan ekstraksiyon metoduna göre değiştiği tespit edilmiştir. Örneğin, soğuk pres yöntemiyle yağ veriminin %24,76 ve solvent (petrol eteri) ekstraksiyonu sonucunda ise %34,78 olduğu belirtilmiştir. Özellikle de insan sağlığı açısından son derece önem arz eden sterol türü olan β-sitosterolün miktarı 636±35 mg/100 g yağ (soğuk pres yöntemi), solvent ekstraksiyonu sonucunda 960±60 mg/100g yağ değerine yükselmiştir.

Randhawa ve Al-Ghamdi (2002) tarafında, çörekotu tohumu ve bileşenlerinin farmakolojik tedavi edici özellikleri üzerine yapılan bir derleme çalışmasında, anti kanser, anti mikrobiyal, anti parazitik, antioksidan, anti histaminik özellikleri vb. etkileri üzerine yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Türkiye kökenli çörekotu tohumlarının bileşimi üzerine, Nergiz and Ötleş (1993) tarafından yapılan bir çalışmada, İzmir yöresinden temin edilen çörekotu tohumlarının bileşiminde, yağ asidi olarak linoleik (%60,8±2,67), oleik (%21,9±1,0) ve palmitik (%11,4±1,0) asit, sterol olarak *β*-Sitosterol (%69,4±2,78), tokoferol olarak γ-tokoferol (250±13,0 µg/g) ve toplam tokoferol (340±8,66 µg/g), toplam polifenol (1744±10,6 µg/g), yağ (%32,0±0,54), ham protein (%20,2±0,82), karbonhidrat (%37,4±0,87) ve potasyum (1180±10,0 mg/100 g) en fazla oranda olduğu belirtilmiştir.

Türker ve Bayrak (1997) tarafından çörekotu tohumu sabit ve uçucu yağ bileşiminin incelenmesi üzerine yaptıkları bir çalışmada, Türkiye'nin değişik yörelerinden (Adana, Amasya, Ankara, Balıkesir, Burdur, Denizli, Eskişehir, Gaziantep, Isparta, İzmir, Kayseri, Konya, Malatya, Manisa ve Tokat) temin edilen 20 çörekotu tohum örnekleri üzerine yapılan analizler sonucunda, tohumların uçucu yağ oranlarının %0,09–0,36 arasında, sabit yağın bileşiminin ise %24,96–37,17 arasında olduğu belirlenmiştir. Tohumların sabit yağında 5 tür yağ asidinin varlığı belirlenmiştir: Miristik (%0,01–4,83), palmitik (%1,18–14,81), stearik (%0,03–7,70), oleik (%7,47–38,19) ve linoleik asit (%31,14–67,54). Tohum uçucu yağında ise sekiz bileşen olduğu ifade edilmiştir: α-pinen (%0,10–21,06), β-pinen (%2,0–19,0),

limonen (%13,70–67,58), β-fellandren (%0,03–24,30), 1,8-sineol (%50,03–1,83), γ-terpinen (%0,11–2,46), p-simen (%1,77–28,46) ve terpinolen (%0,02–5,29).

Çörekotu tohum yağının alerjik hastalıklar üzerine olan etkisini araştırmak için, Kalus ve ark. (2003) tarafından, çeşitli alerjik hastalıkları (alerjik burun nezlesi, bronşiyal astım ve atopik (alerjik) ekzama) olan 152 hasta üzerinde yapılan bir dizi klinik çalışmalar neticesinde, hastalara günlük olarak 40–80 mg/kg kapsül doz uygulanması neticesinde pozitif sonuçlar elde edildiği belirtilmiştir.

Machmudah ve ark. (2005) çörekotu tohumundan yağ eldesinde, yüksek ve düşük basınçlı süperkritik karbondioksit ekstraksiyon yöntemini uygulamışlardır. Yapılan çalışmalarda elde edilen ekstrakt içindeki yağ oranı ve antioksidan aktivite üzerine basıncın etkisinin olup olmadığı araştırılmıştır. Sonuçta, yüksek basınçlı sistemden elde edilen ekstrakt içindeki uçucu yağ oranının, düşük basınçlı sistemden elde edilenin iki katı olduğu ve antioksidan aktivite bakımından da diğerine üstün olduğu belirtilmiştir.

Çörekotunun sulu ve metanolik ekstraktlarının nörofarmakolojik özelliklerinin araştırılması üzerine Al-Naggar ve ark. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, laboratuar hayvanları üzerinde yapılan bir seri farmakolojik testler sonucunda, her iki ekstraktın da, merkezi sinir sistemi üzerinde ağrıkesici (analjezik) ve özellikle de metanolik ekstraktın yatıştırıcı etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Ghosheh ve ark. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, çörekotu yağında bulunan, farmakolojik etkiye sahip olan bileşenlerin miktarının HPLC yöntemiyle analiz edilmesi sonucunda; timokinon (0,0526 g/100g), timohidrokinon (0,000767 g/100g), ditimohidrokinon (0,000212 g/100g değerinin altında) ve thymol (0,00912 g/100g) olarak belirlendiği rapor edilmiştir.

Çörekotu ve onun bileşenlerinin, çeşitli tedavi edici ve bağışıklık sistemini düzenleyici etkileri üzerine yapılan çalışmaların sonuçları, Salem (2005) tarafından yapılan bir derleme çalışmasında geniş bir şekilde ele alınmıştır.

Ramadan ve Mörsel (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, üç farklı yağlı tohumdan elde edilen yağlarda bulunan glikolipitlerin çeşitli tekniklerle izole edilmesi sonucunda, çörekotu tohum yağının glikolipit bakımından diğerlerine göre daha üstün olduğu belirlenmiştir.

Yine çörekotu tohumunun ve bileşenlerinin farmakolojik ve toksikolojik özelliklerinin incelendiği çalışmaların bir derlemesi Ali and Blunden (2003) tarafından yapılmıştır.

Rchid ve ark. (2004), çörekotu tohum ekstraktının, insülin salgılama üzerine olan etkisini incelemek amacıyla yaptıkları çalışma sonucunda, çörekotu ekstraktının insülin salgılanması üzerine düzenleyici etkisinin olduğunu ortaya koymuşlardır.

Mert ve ark. (2000)'nın çörekotu, vitamin C, E ve selenyumun, bir karsinojenik madde olan *N*-metil-*N*'-nitro-*N*-nitrosoguanidine uygulanan tavşanların tüylerindeki iz element (Zn, Cu, Mn) derişimleri üzerine olan etkisinin araştırılması amacıyla yaptıkları çalışma neticesinde, hem çörekotu hem de vitamin uygulanan tavşanların tüylerindeki iz elementlerin derişimlerinin, diğerlerine göre yüksek çıktığı ve bunun sonucu olarak da nitrozoguanidinin neden olduğu zararlı etkilere karşı bu maddelerin koruyucu olabileceği düşüncesi ortaya atılmıştır.

Kişniş otu tohum yağı, çörekotu tohum yağı ve nijer tohum yağının oksidatif stabilitesi ve toplam fenolik madde içeriklerinin incelenmesi maksadıyla Ramadan ve Mörsel (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, bir dizi yapılan oksidatif stabilite belirleme çalışmaları neticesinde, stabilite bakımından kişniş>çörekotu>nijer sıralaması elde edilmiş olup fenolik madde içeriği bakımından ise en büyük değeri çörekotu numunesinden elde etmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çörekotu'nu Alternatif Enerji Bakımından Değerlendirme Çalışmaları

3.1.1. Materyal

Çalışmanın bu kısmında, yapılan deneysel çalışmalarda materyal olarak çörekotu tohumu ve küspesi kullanıldı. Öncellikle numuneler laboratuar ortamında kurutuldu.

3.1.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar

Metanol, susuz sodyum sülfat, silika jel (70-730 mesh ASTM), diklorometan, hekzan, kloroform, etil asetat, kalsiyum klorür, trikloroasetik asit (CCL_3COOH, TCA), sodyum karbonat, potasyum fosfat tamponu (0,2 M, pH 6,6), gallik asit, potasyum ferrisiyanat ($K_3Fe(CN)_6$), Demir III klorür, Folin-Ciocalteu fenol reaktifi, toluen, BHA (bütillenmiş hidroksianisol), BHT (bütillenmiş hidroksitoluen), (Merck, Darmstat, Germany), pentan (Merck, Hohenbrunn, Germany), DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil), linoleik asit, β-karoten, Tween 40 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA).

3.1.3. Boyut küçültme ve elek analizi

Kurutulan çörekotu tohumları, 170 g kapasiteli mini Sinbo kahve değirmeninde öğütüldükten sonra, hem öğütülmüş çörekotu tohumları hem de kurutulmuş küspe ayrı olarak "Endecotts test sieve shaker (EFL 3 mk3)" cihazında, +850, +600-850, +500-600, +300-500, +212-300 ve −212 μm parçacık boyut aralığından oluşan elek

setinde elenerek fraksiyonlarına ayrıldı. Her iki numunenin ayrı olarak elenmesi sonucunda elde edilen fraksiyonların, ayrımsal elek analiz değerleri (3.1) eşitliğinden hesaplanmış olup, bu değerlerin toplanmasıyla da toplamlı elek analiz değerleri elde edildi.

$$x_1 = \frac{y_1}{\Sigma x} \tag{3.1}$$

y_1: bir nolu elek üzerinde biriken fraksiyon kütlesi, (g)

$x_{1:}$ bir nolu elek için ayrımsal elek analiz sonucu, (g/g)

$\sum x$: elek setinde elenen numunenin toplam kütlesi, (g)

$\sum \% x_n$ = n numaralı elek için toplamlı elek analiz sonucu, (g/g)

3.1.4. Nem içeriği tayini

Çörekotu tohum ve küspesinin nem içeriği, ASTM D 2016-74 metoduna göre yapıldı. Homojen olarak öğütülmüş ve laboratuar şartlarında kurutulmuş numuneden %2 duyarlılıkta bir miktar alınır ve daha önceden sabit tartıma getirilmiş saat camına konur ve ince bir tabaka halinde yayılır. Bu saat camı etüvde 103±2°C'de 2 saat tutulur ve tartılır iki tarım arasındaki fark eşit oluncaya kadar kurutma işlemine devam edilir ve numunenin nem yüzdesi, 3.2'nolu eşitlikten hesap edilir.

$$\% \, Nem = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \tag{3.2}$$

m_1: laboratuar şartlarında kurutulmuş numunenin kütlesi, (g)

m_2: etüvde kurutulmuş numune kütlesi, (g)

3.1.5. Kül içeriği tayini

Çörekotu tohum ve küspesinin kül içeriği, ASTM D 1102-84 metoduna göre yapıldı. Öncelikle, bir porselen kroze ve kapağı 600°C'da kül fırınında, iki tartım arasındaki fark 0,1 mg olana kadar tutularak sabit tartıma getirilir. Sabit tartıma getirilmiş krozeye numuneden yaklaşık olarak 2 g tartılır ve krozeye konur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek 105±5°C sıcaklıkta olan etüve konulur. Yaklaşık 1 saatlik zaman diliminden sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınıp soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir.

Numune ihtiva eden kroze, kademeli olarak ısıtılan kül fırınında 580-600°C sıcaklık aralığında tüm karbon giderilinceye kadar yakılır. Yakma işleminde numunenin alev almaması için ısıtma işlemi yavaş yavaş yapılmalıdır. Bu işlem sonunda kroze tartılır ve aynı kroze 30 dak daha fırında tutulur ve tekrar tartılır. Bu işlem iki tartım arasındaki fark; 0,2 mg oluncaya kadar sürdürülür.

Kül yüzdesi (3.3) eşitliğinden hesaplanır.

$$\%\ Kül = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \qquad (3.3)$$

m_1 : kül kütlesi, (g)

m_2 : kuru numune kütlesi, (g)

3.1.6. Uçucu madde içeriği tayini

Çörekotu tohum ve küspesinin uçucu madde içeriği, ASTM E 897-82 metoduna göre yapıldı. Sabit tartıma getirilmiş kapaklı bir kroze içerisine, 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık olarak 1 g numune tartılarak konur ve kapağı kapatılır. Kapağı kapalı kroze 950±20°C sıcaklıktaki kül fırınına konur ve 7 dak fırında bekletilir. Kroze muhtevasının alev alamamasına dikkat edilmelidir. Bu şartlarda fırında 7 dak bekletildikten sonra kroze çıkarılır ve desikatörde soğumaya bırakılır. Soğutma

işleminin süresi, maksimum 15 dak olmalıdır. Soğutulan numune tartılır ve çörekotu tohumu ya da küspesinin uçucu madde içeriği eşitlik (3.4)'den hesaplanır.

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 - n \tag{3.4}$$

m_1: numunenin kütlesi, (g)
m_2: işlemden sonra kroze muhtevasının kütlesi, (g)
n: numunenin nem içeriği, (%)

3.1.7. Sabit karbon içeriği tayini

Çörekotu tohum ve küspesinin sabit karbon içeriği ise; (3.5) eşitliğinden hesaplanır.

$$\text{Sabit karbon miktarı} = 100 - (\%k + \%n + \%u) \tag{3.5}$$

k: numunenin kül içeriği, (%)
u: numunenin uçucu madde içeriği, (%)
n: numunenin nem miktarı, (%)

3.1.8. Sabit yağ içeriği tayini

Öğütülmüş numuneden yaklaşık olarak 10 g alınır ve 25 mL'lik ekstraksiyon kartuşuna konur. Kartuşun ağzı cam pamuğu ile kapatılır ve kartuş soxhlet ekstraktörünün içine yerleştirilir. 500 mL'lik balona çözücü olarak, sifon yapması için gerekli miktardan biraz fazla *n*-hekzan ilave edilir. Isıtıcının ısıtma hızı ekstraksiyon hızı saniyede en fazla üç damla olacak şekilde ayarlanır ve 80°C'da ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilir. Altı saatlik ekstraksiyon süresinden sonra elde edilen yağ ve çözücüden ibaret karışım rotary evaporatör balonuna alınarak çözücüsü

uzaklaştırılır. Numunenin %yağ içeriği (3.6) eşitliğinden hesaplanır (Cheikh-Rouhou ve ark. 2007, TS 769, James 1995).

$$\%\ Yağ = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \tag{3.6}$$

m_1 : yağ kütlesi, (g)

m_2 : kuru numune kütlesi, (g)

3.1.9. Deneysel metot

3.1.9.1. Çörekotu tohum ve küspe pirolizi

Bu çalışmada numunelerin pirolizi, resmi Şekil 3.3'de görülen piroliz sisteminde gerçekleştirildi. Her deney için, yaklaşık olarak +850 ve +212 μm parçacık boyut aralığında olan yaklaşık 10 g numune tartılır, 316 paslanmaz çelikten yapılmış sabit yataklı reaktörün içine konur, reaktör ile kapağının birleştiği kanalın izolasyonu yanmaz fitil ile sağlandıktan sonra reaktörün kapağı kapatılır ve vidaları anahtar ile sıkılır. Reaktör fırın içerisine yerleştirilir ve diğer kısımlarla (termokapıl, variak, traplar, azot gazı akış borusu ve flowmetre) olan bağlantıları yapılır. Sisteme inert atmosfer oluşturmak için düşük akış hızında azot gazı beslenir. Son olarak, variak ünitesine çalışma parametre değerleri (ısıtma hızı, sıcaklık vs.) uygulanır ve sistem çalıştırılır. Sistem piroliz sıcaklığına ulaştığında yarım saat daha bu sıcaklıkta piroliz edilir ve bu süre sonunda halen gaz çıkışı olup olmadığı kontrol edilir. Bu süre sonunda cihaz kapatılır ve reaktör çıkartılarak soğuk hava üflemeli soğutma ünitesine alınır ve soğuk havaya maruz bırakmak suretiyle oda sıcaklığına kadar soğutulur. Soğutulmuş reaktörün vidaları açılır ve içerisinde oluşan char (katı ürün) tartılarak miktarı kaydedilir ve kapaklı ürün saklama şişesine konur.



Şekil 3.1. Piroliz deneylerinin gerçekleştirildiği sabit yataklı piroliz sistemi.

Sistemde reaktör çıkış borusu, tuzakların bağlantı boruları ve tuzaklarda biriken sıvı ürün (sulu bio-oil); bu aksamlardan diklorometan ile yıkamak suretiyle 1000 mL'lik behere alınır ve sulu bio-oil içinde bulunan sulu faz, ekstraksiyon ayırma hunisi vasıtasıyla bio-oilden ayrılır. Ayrılan suyun miktarı kaydedilir. Son olarak, su fazının ayrılmasıyla oluşan nemli pirolitik sıvı, bünyesindeki nemin tamamen giderilmesi için susuz sodyum sülfat içeren süzme düzeneğinde süzülür ve süzülen pirolitik sıvının çözücüsü (diklorometan) rotary evaporatörde vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen ürün içerisindeki az miktardaki çözücü ise azot gazı ile giderilir. Kurutulmuş pirolitik sıvı ürün (tar ya da bio-oil) tartılarak miktarı kaydedilir ve kapaklı saklama şişesine alınarak daha sonraki analizler için +4°C'da buzdolabında muhafaza edilir. Oluşan gaz ünün miktarı ise kütle denkliğinden hesap edilir. Deneyler her noktada üç defa tekrarlanmıştır. Meydana gelen katı, sıvı, gaz ve su miktarları ise aşağıda verilen eşitliklerden hesaplandı.

Bu çalışmada elde edilen ürünlerin verimi kuru külsüz bazda ifade edileceği için öncelikle numunenin miktarı, nem ve kül içeriği gibi değerlerinin (3.7) eşitliğinde yerine yazılmasıyla, organik madde miktarının hesaplanması gerekir. Numunenin organik madde içeriği (*x,* g), (3.7) eşitliğinden aşağıda gösterildiği gibi hesaplandı.

$$x = y\left[1-\left(\%z+\%t\right)\right] \tag{3.7}$$

y: numune miktarı, (g)

% z: numunedeki kül miktarı, (%)

% t: numunedeki nem miktarı, (%)

Oluşan ürünlerin verim ve piroliz dönüşüm yüzde değerleri ise; (3.8), (3.9), (3.10), (3.11) ve (3.12) eşitliklerinin kullanılmasıyla hesaplanır.

$$Sulu\ \ faz\ verimi(\%Wy) = \frac{Wq}{x}\times 100 \tag{3.8}$$

$$Katı\ verimi(\%Cy) = \frac{Cq}{x}\times 100 \tag{3.9}$$

$$Bio-oil\ verimi(\%Ty) = \frac{Tq}{x}\times 100 \tag{3.10}$$

$$Gaz\ verimi(\%Gy) = 100-\left(\%Wy+\%Ty+\%Cy\right) \tag{3.11}$$

$$Piroliz\ verimi\ (\%Py) = 100-\left(\%Cy\right) \tag{3.12}$$

3.1.9.2. Piroliz sıvı ürünlerinin karekterizasyonu

Optimum şartlarda elde edilen bio-oil, yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilirlik yönünün incelenmesi amacıyla, değişik spektroskopik (^{1}H−NMR, FTIR, GC−MS), kromatografik (Kolon) ve analitik (elementel) analiz çalışmalarına tabi tutulmuştur.

3.1.9.2.1. Elementel analiz

Karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içeriğinin belirlenmesi amacıyla bio-oil ve hammadde numunesi, LECO CHNS 932 cihazında elementel analize tabi tutuldu.

3.1.9.2.2. Bio-oil ve alt fraksiyonlarının FTIR (Fourier Transform Infrared) analiz spektrumları

Fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla bio-oil ve alt fraksiyonların spektrumları, KBr pelletleri kullanılarak Perkin Elmer 1605 FTIR spektrofotometre cihazında alındı.

3.1.9.2.3. Bio-oilin ^{1}H−NMR (Proton Nuclear Magnetic Resonance) spektrumu

Farklı kimyasal yapılardaki hidrojen ve karbon bağlarını belirlemek için bio-oil numunesinin 1H NMR spektrumu Bruker Avance DPX-400 cihazında alındı.

3.1.9.2.4. Bio-oilin kolon kromatografisi ile alt fraksiyonlarına ayrılması

Hidrokarbon dağılımını belirlemek amacıyla bio-oil numunesinin kolon kromatoğrafisi aşağıdaki metoda göre yapıldı.

Optimum şartlarda elde edilen 1,012 g bio-oil; alifatik fraksiyonu (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler ve halkalı hidrokarbonlar), aromatik fraksiyonu (monoaromatik ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar), fenolik ve nötr oksijenli bileşiklerin yoğun olduğu fraksiyon ve polar bileşiklerden oluşan fraksiyonu

birbirinden ayırmak için Pütün ve ark. (1988) tarafından önerilen yönteme göre kolon kromatoğrafisi uygulandı.

70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel kül fırınında 600°C'da 8 saat aktive edildi (Özçimen ve Karaosmanoğlu 2004). Aktive edilmiş silikajel daha sonra kullanılmak üzere üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak desikatörde muhafaza edildi. Bio-oilde *n*-pentanda çözünen ve çözünmeyen (asfaltenler) kısımları birbirinden ayırmak için içerisinde 1,012 g bio-oil bulunan 50 mL'lik kapaklı behere yeteri kadar *n*-pentan ilave edildi ve yeteri derecede karıştırıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında kendi haline bırakıldı. Bu süre sonunda *n*-pentanda çözünen fraksiyonun, çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan bakiye kurutulup tartıldı ve *n*-pentanda çözünenlerin verimi hesaplandı.

n-Pentan da çözünen kısım aktive edilmiş silikajel ile homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra, 2,5 cm iç çapında 60 cm uzunluğunda ve aktive edilmiş silikajel ile doldurulmuş olan kolona yüklendi. Alifatikleri, aromatikleri ve polar bileşikleri içeren fraksiyonları birbirinden ayırmak için kolona artan polariteye bağlı olarak sırasıyla her biri 250 cm^3 hacminde olan *n*-pentan, toluen, etilasetat ve metanol çözücüleri yüklendi. Bu kolon çalışması sonunda kolondan birinci fraksiyon olarak alifatikler, ikinci fraksiyon olarak aromatikler ve üçüncü ve dördüncü fraksiyon olarak da polarlar alındı.

Elde edilen fraksiyonların çözücüleri uygun yöntemlerle (adi damıtma, vakum altında distilasyon vb.) giderildikten sonra geri kalan ve kurutulmuş bakiyeler tartılmış olup her bir fraksiyonun miktarı hesaplandı.

3.1.9.2.5. Bio-oilin n-pentan fraksiyonunun GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy) spektrumu

Bio-oilin *n*-pentan alt fraksiyonunun GC-MS analizi, Agilent 6890 GC system 5973 MSD cihazında HP-5MS (30 m×0,25 mm×0,25 μm) kolon, 50–150ºC (5ºC/dak) ve 150–250 (8ºC/dak) fırın sıcaklığı, 1mL/dak akış hızı ve kütle spektrum tarama (m/z) : 50-750 aralığı şartlarında yapıldı.

3.2. Çörekotu Tohumlarının Doğal Antioksidan Kaynağı Açısından Değerlendirme Çalışmaları

3.1. Çörekotu numuneleri

Çalışmanın bu kısmında, yapılan deneysel çalışmalarda materyal olarak, Türkiye'nin değişik yörelerinde (Samsun, Çorum, Isparta, Konya, Afyon ve Burdur) ve Mısır ülkesinde yetiştirilen çörekotu tohumları kullanıldı.

İyice öğütülmüş numunelerin sabit yağ içerikleri, hekzan organik çözücüsünün kullanılmasıyla 3.1.8'de ifade edilen prosedürün uygulanmasıyla belirlendi.

3.2.2. Metanol ekstrakların hazırlanması

Metanolik ekstrakların hazırlanması Koşar ve ark. (2002) tarafından uygulanan metoda göre yapıldı. Yağı alınmış ve kurutulmuş yaklaşık 15 g numune geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı su banyosunda 40±5°C'da 60 mL %70'lik metanol ile 30 dak ekstrakte edilmiş olup elde edilen özüt mavi bant ya da siyah bant süzgeç kâğıdı ile vakum alında süzüldü. Süzgeç kâğıdı üzerinde kalan bakiye tekrar yukarıdaki ekstraksiyon işlemine aynı şekilde iki defa daha tabi tutuldu ve elde edilen süzüntüler birleştirilerek çözücüsü, rotary evaporatörde (Laborota 4000, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Germany) 45°C sıcaklıkta vakum altında giderildi. Geriye kalan viskoz bakiye liyofilize edilerek kurutulup tartılarak verim hesabı yapıldı. Kurutulmuş ekstraklar antioksidan çalışmaları için karanlıkta +4ºC'da muhafaza edildi.

3.2.3. Toplam fenolik madde içeriği tayini

Antioksidan ekstraklar içerisindeki toplam fenol miktarı Singleton ve ark. (1999) tarafından tanımlanan ve küçük değişiklilerle modifiye edilmiş Folin Ciocalteu yöntemine göre belirlendi. Bu yönteme göre 0,5-0,03125 mg/mL derişim aralığında gallik asitin ve toplam fenol içeriği analiz edilecek olan her bir numunenin 0,5 mg/mL derişim değerinde metanol çözeltileri hazırlandı. Daha sonra hazırlanan bu çözeltilerin her birinden 0,5 mL alınarak 100 mL'lik kapaklı erlene konur. 0,5 mL numune ya da gallik asit çözeltisi ihtiva eden 100 mL'lik kapaklı erlenlerin her birine 46 mL su ve 1 mL Folin-Ciocalteu fenol reaktifi ilave edildikten sonra şiddetli bir şekilde 3 dak çalkalandı. Bu çalkalama süresi sonunda erlenlerin her birine 3 mL Na_2CO_3 (%20, w/v) çözeltisi ilave edilerek erlenler oda sıcaklığında 2 saat süreyle mekanik karıştırmalı inkübatörde inkübe edildi. Bu süre sonunda her bir çözeltinin absorbansı, %70'lik metanol çözeltisi ile sıfırlanmış olan spektrofotometrede (Shimadzu UV−1700, Japan) 760 nm dalga boyunda okunmuş olup, absorbansı okunan her bir galllik asit çözeltisinin konsantrasyona karşı absorbans değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen kalibrasyon grafiği denkleminden, numunenin toplam fenolik madde içeriği mg gallik aside eşdeğer olacak şekilde hesaplandı ve mg GAE/g ekstrak olarak ifade edildi. Gallik asitin kalibrasyon eğrisinin hazırlanması sonucunda elde edilen kalibrasyon eğrisi denklemi (3.13) de verildi.

$$Absorbans\,(760\,nm) = 0{,}102 \times C(mg/mL) + 0{,}108 \quad R^2 = 0{,}981 \tag{3.13}$$

3.2.4. DPPH (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil) serbest radikal giderim aktivite tayini

Bu çalışmada radikal süpürme etkisi belirlemede kullanılan metot; Singh ve ark (2005) tarafından tanımlanan metotta küçük değişiklikler yapılmasıyla elde edilmiştir. Her bir tohum ekstresinin ve sentetik antioksidan maddelerin

0,5-0,03125 mg/mL derişim aralığında %70'lik metanol çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin her birinden 3 mL, 1 mL DPPH çözeltisi ($3,72x10^{-5}$ M, %70'lik metanolde hazırlanmış) içeren 10 mL'lik kapaklı test tüplerine konuldu ve şiddetli bir şekilde çalkalandıktan sonra 30 dak karanlık bir yerde oda sıcaklığında inkübe edildi. Bu süre sonunda söz konusu derişimdeki her bir numune ve sentetik antioksidan çözeltisinin absorbansı, 515 nm'de spektrofotometrede (Shimadzu UV−1700, Japan) okundu ve % İnhibisyon değerleri (3.14) eşitliğinden faydalanılarak hesaplandı.

$$\%\ İnhibisyon = \left[\left(A_1 - A_2 \right) / A_1 \right] \times 100 \qquad (3.14)$$

A_1: Radikal süpürme etkisi tayin edilecek olan numuneyi içermeyen fakat diğer bütün reaktifleri içeren numunenin absorbansı.
A_2: Numuneyi ve diğer bütün reaktifleri içeren karışımın absorbansı.

Radikalin başlangıç konsantrasyonunun %50'sinin süpürülmesi için gerekli derişimin göstergesi olan IC_{50} değeri; her bir numune için farklı derişimlere karşı % İnhibisyon grafiklerinden faydalanılarak hesaplandı.

3.2.5. İndirgeme gücü kapasite tayini

Ekstrak ve sentetik antioksidanların indirgeme gücü, Mau ve ark (2005) tarafından tanımlanan Oyaizu (1986) metoduna göre tayin edildi. Bu metot; doğal ve sentetik antioksidan maddelerin Fe^{3+}'ü Fe^{2+}'ye indirgemesi esasına dayanmaktadır. Çörekotu ekstrak ve sentetik antioksidan maddelerin; (0,05-0,5 mg/mL) derişim aralığında ve %70'lik metanol de hazırlanan çözeltilerin her birinden, 1'er mL alınarak 10 mL'lik santrifüj tüplerine konuldu ve daha sonra bu tüpler sırası ile 2,5 mL potasyum fosfat tamponu (HPO_4^{2-} / $H_2PO_4^-$; 0,2 M ve pH 6,6) ve 2,5 mL

potasyum hekzasiyanoferrat ($K_3Fe(CN)_6$; %1) ilave edildikten sonra karıştırıldı ve 50°C'da 20 dak inkübe edildi. İnkübe edilen tüplere 2,5 mL trikloroasetik asit (CCL_3COOH (TCA); %10) ilave edildikten sonra 3000 rpm'de 10 dak santrifüjlenmiş tüplerin berrak olan üst tabakasından alınan 2,5 mL numune, 2,5 mL deiyonize su ve 0,5 mL Demir-III klorür çözeltisi ($FeCL_3$; %0,1) 10 mL'lik test tüpüne alındıktan sonra iyice çalkalandı ve absorbansları sıfırlanmış olan spektrofotometrede (Shimadzu UV−1700, Japan) 700 nm'de okundu. Sonuç olarak reaksiyon karışımındaki absorbans artışı, o karışımın içerdiği çörekotu ekstraktının indirgeme gücünün büyüklüğünün bir ölçüsü olarak değerlendirilir.

3.2.6. Toplam antioksidan aktivite tayini

β-karoten renk açılımı metodunda, linoleik asit söz konusu sıcaklıkta inkübasyon süresince serbest radikal olarak hidroperoksitler meydana getirir. Numune ekstraktlarında bulunan antioksidan maddelerin varlığı, hidroperoksitler tarafından *β*-karoten'in minimum seviyede oksidasyona uğramasına neden olur. Bu sistemde oluşan hidroperoksitlerin ektraktlardaki antioksidan maddeler tarafından nötralize edilmesi nedeniyle, *β*-karoten'in bozunma hızı ekstraktların antioksidan aktivitesine bağlıdır. *β*-karoten renk açılımı ile bozunma hızı arasında bir ilişki söz konusu olup, bu da en düşük *β*-karoten bozunma hızının gözlemlendiği ortamdaki ekstraktın, en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğudur (Othman ve ark. 2007). Yüksek absorbans değeri, söz konusu ekstraktın yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu belirtir (Amin ve ark. 2004).

Çörekotu ekstraktların ve sentetik antioksidanların antioksidan aktivitesi, literatürde her yerde mevcut olan model metoda (Miller 1971, Amarowicz ve ark. 2004, Topçu ve ark. 2007) göre yapıldı.

1 mL *β*-karoten çözeltisi (0,2 mg/mL, kloroform çözücüsünde); içerisinde 0,02 mL linoleik asit çözeltisi (%60'lık), 200 mg Tween 40 (%100'lük) içeren dibi yuvarlak balona ilave edildikten sonra 40ºC sıcaklıkta rotary evaporatörde kloroform çözücüsü uzaklaştırıldı (yaklaşık 12 min). Çözücüsü uzaklaştırılan karışım 100 mL distile su ile yavaş yavaş ilave edilerek seyreltildi ve şiddetli bir şekilde karıştırarak

emülsiyon oluşumu sağlandı. Kontrol çözeltisi ise; 0,2 mL %70'lik metanol ve 5 mL emülsiyonun karışımından oluşur. Çörekotu ekstrak numunelerinin ve karşılaştırma yapmak için BHT ve BHA sentetik antioksidan maddelerin 1 mg/mL derişim değerinde çözeltileri %70'lik metanol kullanılarak hazırlandı. Bu derişimde hazırlanan numunelerden 0,2 mL alınarak deney tüpüne konuldu ve bunun üzerine 5 mL hazırlanan emülsiyon çözeltisinden ilave edildikten sonra kuvvetlice çalkalandı ve 50ºC'da su banyosunda 2 saat inkübasyon işlemine tabi tutuldu ve absorbans değerleri 470 nm'de spektrofotometre de (Shimadzu, UV-pharmaSpec 1700) başlangıç zamanı (t = 0) olarak köre (β-karotensiz emülsiyon) karşı okundu. Bu başlangıç zamanından itibaren her 15 dak da bir 120 dak süre zarfında hem numunelerin hem de kontrolün absorbans değerleri okundu ve Othman ve ark. (2007) tarafından ifade edilen ve Al-Saikhan ve ark. (1995)'nın önerdiği (3.15) ve (3.16) eşitliklerinin kullanılmasıyla antioksidan aktivite değerleri hesaplandı.

$$R = \ln\left(\frac{a}{b}\right) \times \frac{1}{t} \tag{3.15}$$

Burada,

R: β-karoten renk açılım oranı

ln: doğal logaritma

a: (t=0) anındaki absorbans

b: herhangi bir t (t = 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dak) anındaki absorbans

t: zaman (dak)

Antioksidan aktivite, kontrole bağlı olarak yüzde inhibisyon temelinde hesaplanmıştır.

$$ANT(\%) = \left[\left(R_{kontrol} - R_{numune}\right) / R_{kontrol}\right] \times 100 \tag{3.16}$$

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çörekotu ve Küspe Piroliz Sonuçları

Bu çalışmada, piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimi üzerine önemli derecede etkisi olan sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve inert gaz akış hızı gibi önemli piroliz parametrelerinin, elek analiz sonuçları Şekil 4.1 ile Şekil 4.2'de; ön, elementel ve ısıl analiz sonuçları ise Çizelge 4.1 ile Çizelge 4.2'de verilmiş olan çörekotu tohum ve küspesi piroliz ürünlerinin hem verimi ve bileşimi üzerine olan etkisini incelenmesi hem de sıvı ürün bakımından uygulanması gereken optimum değişken değerlerinin belirlenmesi amacıyla, değişik piroliz şartlarında deneyler yapılmıştır. Optimum şartlarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün bileşimi, çeşitli spektroskopik, kromatografik ve analitik yöntemlerle incelenerek birçok endüstriyel alan için kimyasal hammadde ve sıvı yakıt olarak kullanılabilirlik yönü incelenmiştir.

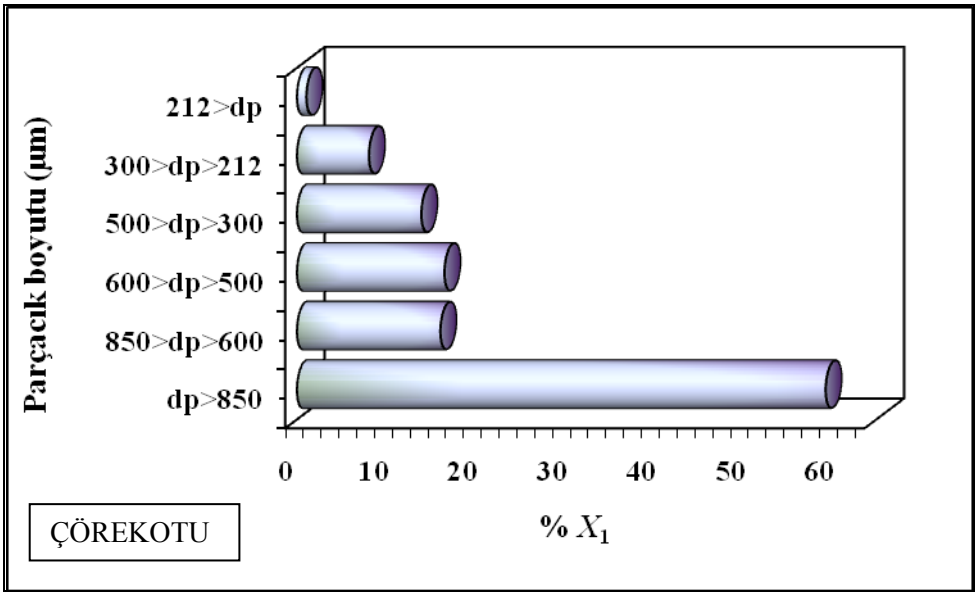
Çizelge 4.1. Çörekotu tohum ve pres küspesinin ön analiz sonuçları.

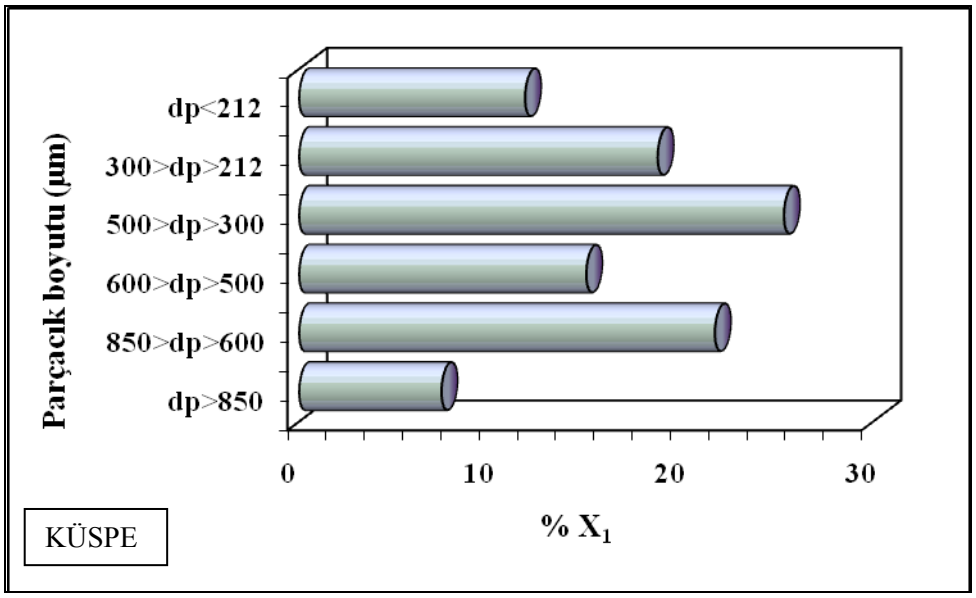
Özellikler	Çörekotu tohumu	Çörekotu küspesi
Nem (%, w/w)	5,60	5,18
Kül (% , w/w)	5,44	4,80
Uçucu madde (%, w/w)	78,81	70,84
Sabit karbon (%, w/w)	10,15	19,18
Yağ (%, w/w)	36,56	20,28
Üst ısıl değer (MJ/kg)	26,89	21,86

Çizelge 4.2. Çörekotu küspesinin elementel analiz sonuçları.

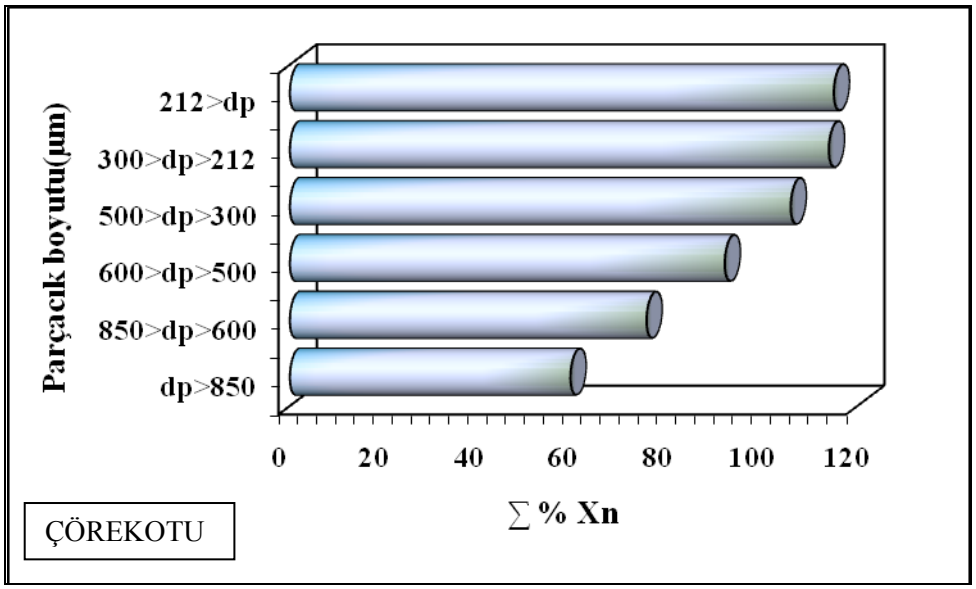
Özellikler	**Değer**
C (%)	51,17
H (%)	7,95
N (%)	5,32
S (%)	0,45
O* (%)	35,11
Molar gösterim	$CH_{1,864} O_{0,515} N_{0,089} S_{0,003}$
H/C	1.86
O/C	0.52

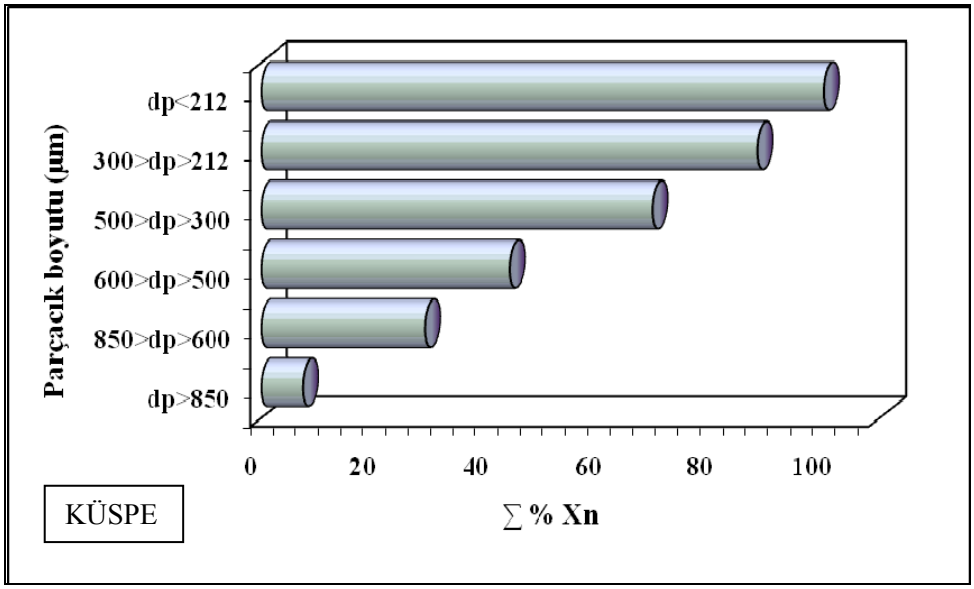
* Farktan





Şekil 4.1. Çörekotu tohum ve küspesinin ayrımsal elek analiz sonuçları.





Şekil 4.2. Çörekotu tohum ve küspesinin toplamlı elek analiz sonuçları.

4.1.1. Piroliz sıcaklığının etkisi

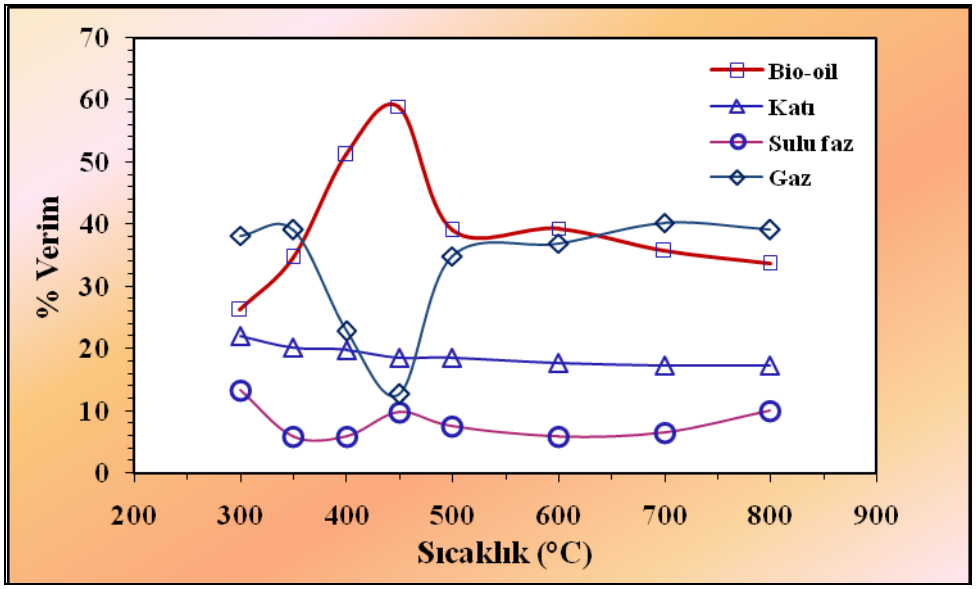
Çalışmanın ilk aşaması olarak, 850<dp µm parçacık boyutundaki numunelerle düşük (10ºC/dak) ve yüksek (35ºC/dak) olan ısıtma hızı değerlerinde her noktada üç defa tekrarlanmak üzere 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700 ve 800ºC final piroliz sıcaklık değerlerinde deneylerler yapılmış ve final sıcaklık ve ısıtma hızının piroliz ürünleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Final sıcaklık değerinin belirlenmesi olan bu aşamada, literatürde de belirtildiği gibi uçucu madde miktarı ve bileşimini etkileyen en önemli parametrelerin başında sıcaklık gelmektedir. Deneylerin aynı noktalarda hem düşük hem de yüksek ısıtma hızı değerlerinde yapılmasının nedeni ise; piroliz ürünlerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen ısıtma hızının tek başına etkisi çok azdır. Bu nedenle değerlendirilirken sıcaklığın ve alıkonma zamanının bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır.

İki farklı ısıtma hızında (10 ve 35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC), dp>850 µm parçacık boyutundaki çörekotu ve küspe numuneleri ile gerçekleştirilen statik piroliz deneylerinin neticesi olarak elde edilen verilerin, Bölüm 3'de yer alan eşitliklerde kullanılmasıyla, kuru külsüz temelde hesaplanmış sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.3-4, Şekil 4.3-4 ve Çizelge 4.5, Şekil 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çörekotu ile düşük ısıtma hızında (10ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC) gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
300	77,920	26,200	22,080	13,490	38,230
350	79,850	34,660	20,150	6,000	39,190
400	80,122	51,221	19,878	6,033	22,868
450	81,419	58,913	18,581	9,817	12,688
500	81,441	38,995	18,559	7,531	34,915
600	82,205	39,265	17,795	5,991	36,949
700	82,633	35,746	17,367	6,632	40,255
800	82,768	33,644	17,232	10,004	39,120

kkt: kuru külsüz temelde

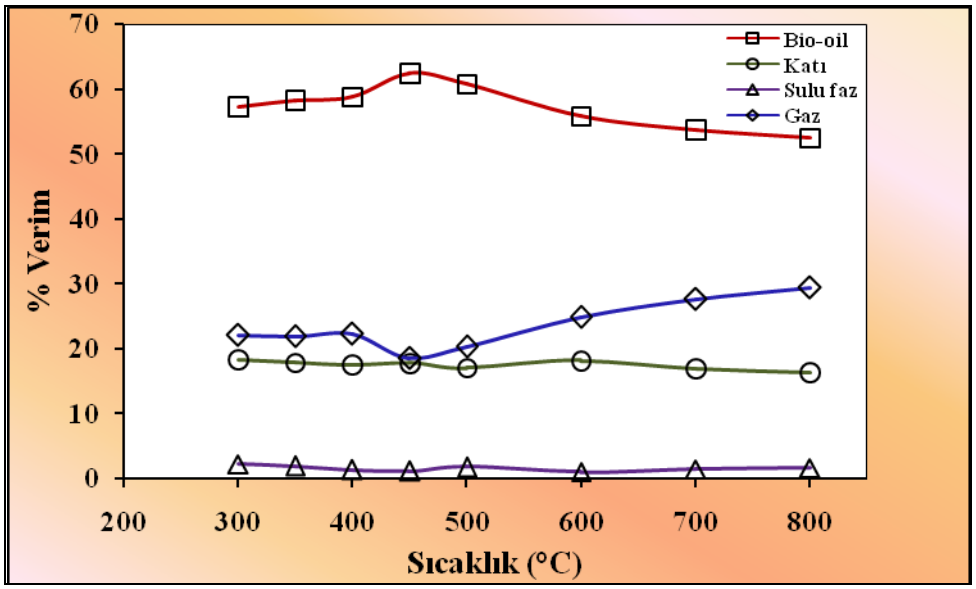


Şekil 4.3. Çörekotu ile düşük ısıtma hızında (10ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Çizelge 4.4. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC) gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
300	81,666	57,327	18,334	2,248	22,148
350	82,130	58,303	17,870	1,949	21,879
400	82,456	58,828	17,544	1,349	22,280
450	82,168	62,500	17,832	1,124	18,544
500	82,921	60,776	17,079	1,799	20,346
600	81,797	55,830	18,203	1,049	24,917
700	83,007	53,769	16,993	1,499	27,679
800	83,629	52,495	16,371	1,649	29,485

kkt: kuru külsüz temelde



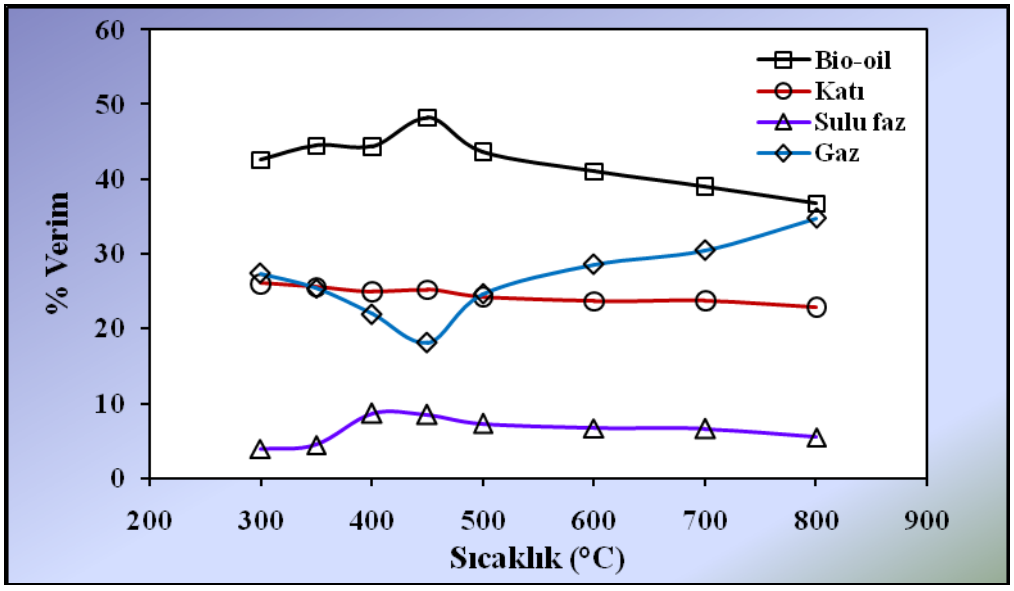
Şekil 4.4. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Şekil 4.3-4'de görüldüğü gibi elde edilen sıvı ürün veriminin sıcaklıkla değişim grafiklerine bakıldığında, sıvı ürün verimlerinin, her iki ısıtma hızı içinde benzer şekilde belli bir değere kadar sıcaklık artışıyla arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Bu nedenle küspe numunesinin piroliz ürünlerinin verimi üzerine sıcaklığın etkisinin incelenmesi deneyleri sadece yüksek ısıtma hızında yapıldı. Elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5'de verildi.

Çizelge 4.5. Çörekotu küspesi ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda (300-800ºC) gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Piroliz sıcaklığı (°C)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
300	73,936	42,607	26,064	3,907	27,422
350	74,394	44,501	25,606	4,446	25,447
400	75,001	44,375	24,999	8,693	21,932
450	74,779	48,208	25,221	8,479	18,100
500	75,674	43,709	24,326	7,324	24,641
600	76,318	41,068	23,682	6,695	28,562
700	76,192	39,085	23,808	6,636	30,470
800	77,050	36,770	22,950	5,475	34,806

kkt: kuru külsüz temelde



Şekil 4.5. Çörekotu küspesi ile yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) ve farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Çizelge 4.3-4'de her iki ısıtma hızında da yapılan piroliz deney sonuçlarına baktığımızda, genel olarak sıcaklığın artmasıyla piroliz dönüşümünde ve gaz ürün veriminde artış meydana gelirken, sıvı ürün (bio-oil) veriminde ise 450ºC'a kadar artış daha sonra azalış meydana geldiği görülmektedir.

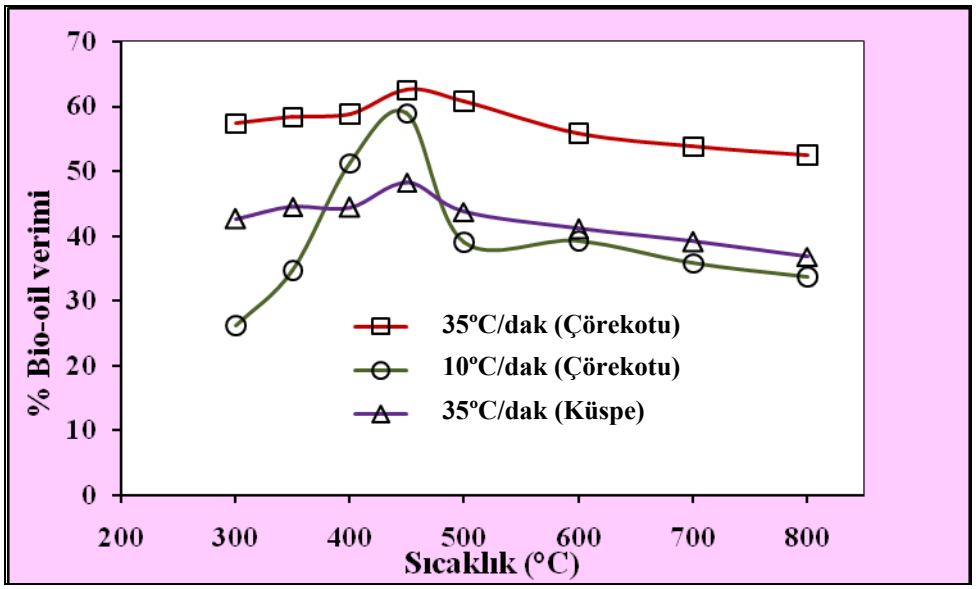
Her iki ısıtma hızında da meydana gelen katı ürün veriminin; sıcaklık artışıyla azalış göstermesinin nedeni; katı ürün oluşum (charring) ve buharlaşmayı önleyici (devolatilization) reaksiyonlar arasındaki rekabetin bir sonucu olabilir. Bu azalış aynı zamanda, ya yüksek sıcaklıkta biyokütle materyalinin daha çok birincil bozunmaya ya da oluşan katı ürünün ikincil bozunmaya uğraması sonucunda gerçekleşebilir (Horne ve Williams 1996, Zabaniotou ve ark. 2000, Demiral ve Şensöz 2006).

Sıvı ürün (bio-oil) veriminin belli bir noktadan sonra azalmasının; Zanzi ve ark. (2002)'nın da ifade ettiği gibi bio-oilin daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmasının yüksek gaz düşük sıvı ürün verimiyle sonuçlanan ileri derecede bio-oil karking olayını artırmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Çizelge 4.4 ve 4.5'e baktığımızda tohum sıvı ürün veriminin (%58,913 ve %62,500), aynı şartlarda küspenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminden (%48,208) daha yüksek olduğunu görmekteyiz. Bu farklılık, tohumdaki trigliserit moleküllerinin termal parçalanması sonucunda, parafinik ve olefinik

hidrokarbonların bir karışımı olan daha düşük molekül kütleli ürünlere parçalanmasından kaynaklanmaktadır (Megahed ve ark. 2004).

Her iki ısıtma hızında yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Çörekotu ve küspesi ile yüksek ve düşük ısıtma hızında farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin % verim dağılımı.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi her üç numune için de en yüksek sıvı ürün verimlerine 450ºC sıcaklık noktasında ulaşılmıştır. Bu üç numune arasında da en yüksek sıvı ürün verimi (%62,50), yüksek ısıtma hızında (35ºC/dak) çörekotu ile 450ºC final piroliz sıcaklığında yapılan piroliz deneyinde elde edilmiştir. Bio-oil veriminin benzer şartlarda çeşitli yağlı tohum ve atıklarından elde edilen bio-oil verim değerlerinin; soya küspesi %25,8 (Şensöz ve Kaynar 2006), aspir pres küspesi %29,82-32,61 (Angın ve Şensöz 2004), vb. gibi bir çogundan daha büyük olduğu görülmektedir.

Sıcaklık etkisi çalışmalarından elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, maksimum bio-oil verim değerine, optimum sıcaklık 450ºC olduğunda ulaşıldığı, aynı zamanda bu sıcaklığın literatür bilgisiyle (Tsai ve ark 2007, Bridgwater ve Peacocke 2000) uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.1.2. Parçacık boyutunun etkisi

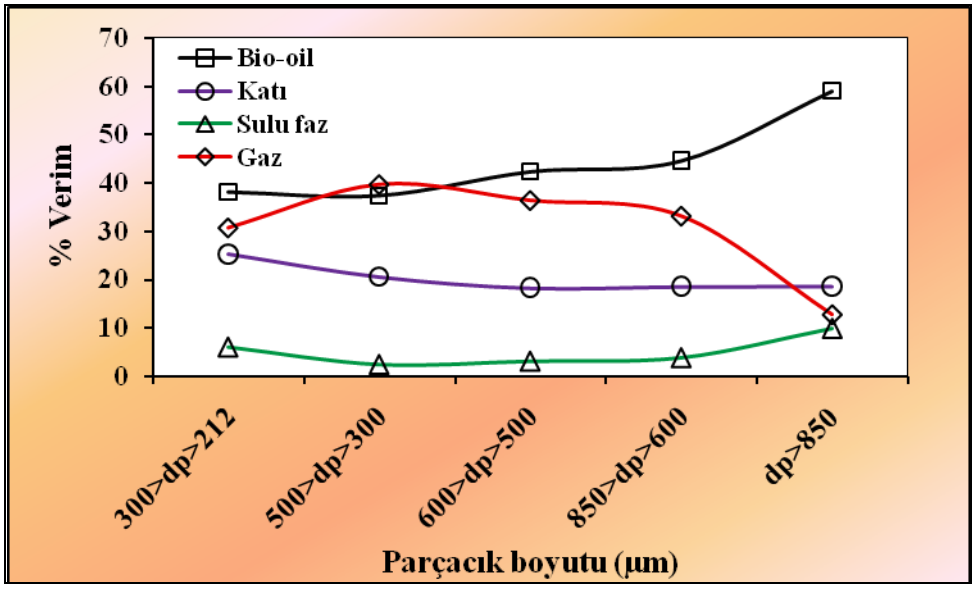
Parçacık boyutunun piroliz ürünlerinin verimi üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda ısıtma hızı ile de ilişkili olabileceği ifade edilmektedir (Onay ve Koçkar 2003b). Çünkü daha büyük boyutlu parçacık daha yavaş ısınacak, bu yüzden de ortalama parçacık sıcaklığı daha düşük olacağı için piroliz boyunca meydana gelecek olan organik uçucu madde verimlerinin beklenenden daha düşük olarak gerçekleşmesi muhtemeldir. Parçacık boyutu yeterince küçük olursa, parçacığın ısıtılması da o derece homojen olarak gerçekleşir. Bu nedenle parçacık boyutunun piroliz ürün verimleri üzerine olan etkisini incelemek amacıyla, her iki ısıtma hızında (10ºC/dak ve 35ºC/dak) ve 450ºC piroliz sıcaklığında dp<212, 300>dp>212, 500>dp>300, 600>dp>500, 850>dp>600 ve dp>850 farklı parçacık boyutlarındaki çörekotu ve küspe numuneleriyle piroliz deneyleri yapıldı. Elde edilen verilerden faydalanılarak kuru külsüz bazda hesaplanan % verim değerleri Çizelge 4.6-7'de verildi, grafiksel olarak ise Şekil 4.7-8'de gösterildi.

Çizelge 4.6 ve 4.7'deki sonuçlara baktığımızda hem düşük ısıtma hızında hem de yüksek ısıtma hızında parçacık boyutu (300>dp>212 μm' den dp>850 μm'ye) arttıkça genel olarak sıvı ürün veriminin arttığını görmekteyiz. Bu tabakalaşmanın bir sonucu olabilir. Optimum parçacık boyut değerinin belirlenmesinde, çörekotu tohum ve küspesinin parçaçık boyutu maksimum dp>850 μm olduğu için daha büyük parçacık boyut etkisi incelenememiştir. Fakat literatürde benzer şartlarda değişik biyokütle materyalleri ile yapılan piroliz çalışmalarında maksimum bio-oil verim değerine; 0,85<dp<1,8 mm (Şensöz ve ark. 2000a), 0,85<dp<1,25 mm (Beis ve ark. 2002; Onay ve Koçkar 2003a, 2003b, 2004; Açıkgöz ve ark. 2000) parçacık boyutlarında ulaşıldığı ve daha sonraki boyutlarda ise azalma eğiliminin meydana geldiği göz önüne alındığında, bu çalışmada optimum parçacık boyutu olarak dp>850 μm değerinin uygun olacağı kanatine varıldı.

Çizelge 4.6. Çörekotu ile düşük ısıtma hızı (10ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Parçacık boyutu (µm)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
300>dp>212	74,738	37,995	25,262	6,033	30,710
500>dp>300	79,429	37,245	20,571	2,473	39,711
600>dp>500	81,745	42,191	18,255	3,147	36,406
850>dp>600	81,452	44,439	18,548	3,859	33,154
dp>850	81,419	58,913	18,581	9,817	12,688

kkt: kuru külsüz temelde

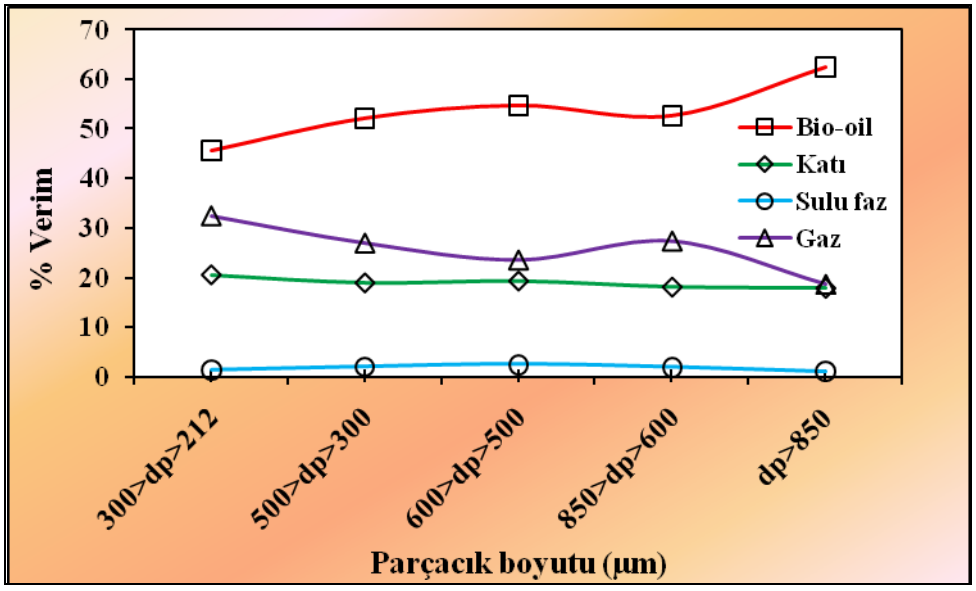


Şekil 4.7. Çörekotu ile düşük ısıtma hızı (10ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Çizelge 4.7. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Parçacık boyutu (µm)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
300>dp>212	79,448	45,639	20,552	1,424	32,355
500>dp>300	81,085	52,196	18,915	2,023	26,867
600>dp>500	80,710	54,781	19,290	2,473	23,456
850>dp>600	81,939	52,720	18,061	1,949	27,271
dp>850	82,168	62,500	17,832	1,124	18,544

kkt: kuru külsüz temelde



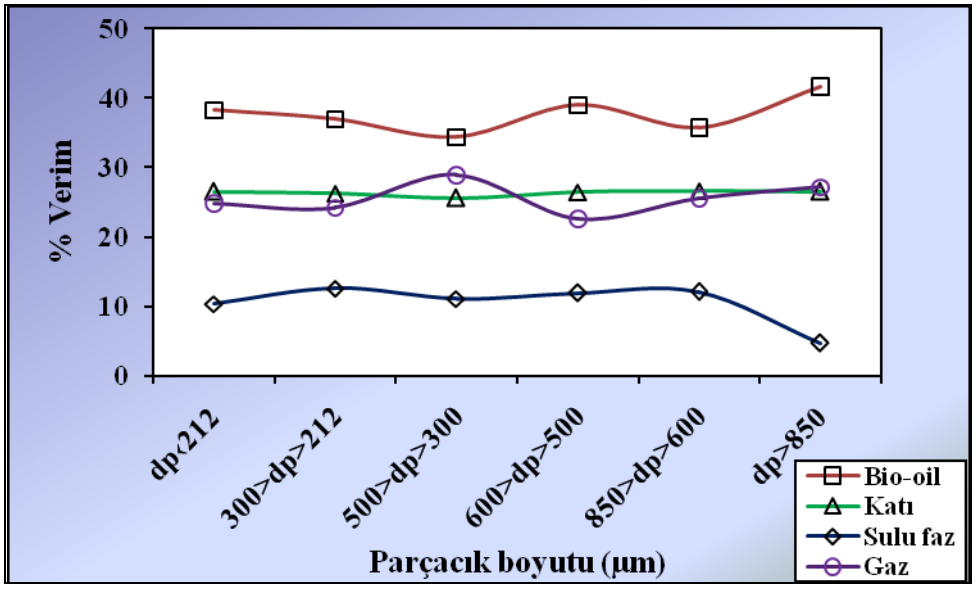
Şekil 4.8. Çörekotu ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Çizelge 4.8. Küspe ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Parçacık boyutu (µm)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
dp<212	73,507	38,272	26,493	10,358	24,877
300>dp>212	73,721	36,962	26,279	12,577	24,182
500>dp>300	74,439	34,373	25,561	11,098	28,968
600>dp>500	73,530	38,975	26,470	11,911	22,645
850>dp>600	73,433	35,749	26,567	12,059	25,565
dp>850	73,521	41,667	26,479	4,661	27,193

kkt: kuru külsüz temelde

Şekil 4.7 ve 4.8'deki çörekotu tohum numunesinden elde edilen sonuçlara bakıldığında, her iki ısıtma hızı içinde parçacık boyutunun artışıyla sıvı ürün arttığı ancak farklı yağlı tohum küspe numuneleri (soya küspesi, fındık yağı küspesi) ile yapılan bazı çalışmalarda olduğu gibi kayda değer bir artış ya da azalmanın meydana gelmediği görülmektedir. Biz bu durumun, ilgili literatür çalışmalarında da belirtildiği gibi çörekotu küspesi için kütle iletim sınırlamalarının parçacığın içinden uçucuların uzaklaşmasının önemsenmeyecek kadar az olmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.



Şekil 4.9. Küspe ile yüksek ısıtma hızı (35ºC/dak), 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı parçacık boyutlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Yine her iki ısıtma hızında hem çörekotu hem de küspe numunesinden elde edilen bio-oil verim değerlerinin; diğer yağlı tohum ve atıklarından elde edilen bio-oil verimlerine nazaran daha yüksek olduğunu (kolza tohum= %49,2; aspir= %39; keten tohumu= %37,50) görmekteyiz.

4.1.3. Isıtma hızının etkisi

Isıtma hızı; piroliz işleminde meydana gelen ürünlerin dağılımı ve kimyasal bileşimi üzerinde önemli derecede etkisi olan bir değişkendir. Çalışmanın bu bölümünde bu değişkenin, çörekotu ve küspe numunelerinin pirolizi neticesinde oluşan ürünlerin verimleri üzerine etkisinin araştırılması ve sıvı ürün bakımından optimum değeri belirlemek amacıyla dp>850 µm parçacık boyut, 450ºC sıcaklık ve dokuz farklı ısıtma hızı (5−60ºC/dak) değerlerinde piroliz deneyleri gerçekleştirildi.

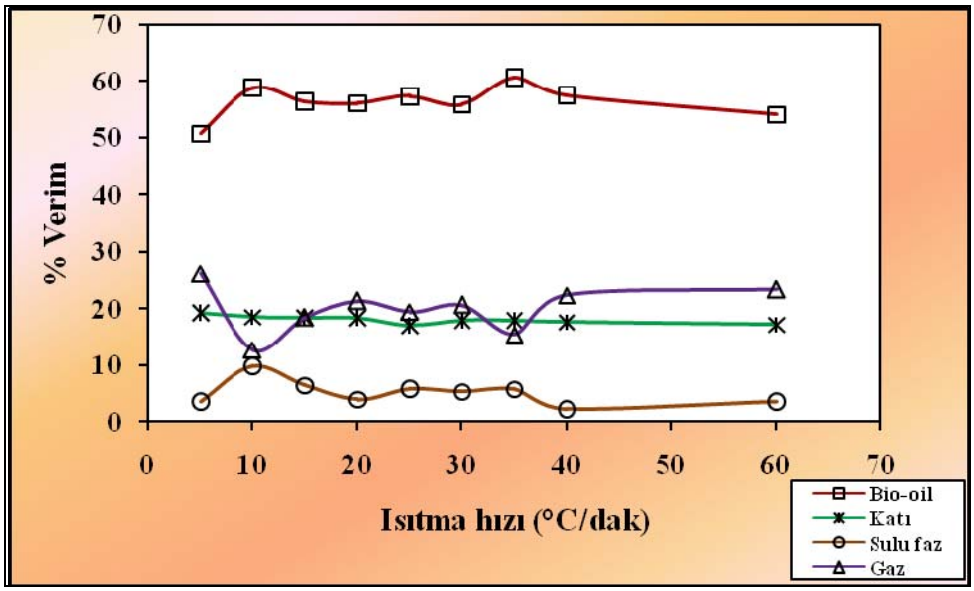
Isıtma hızının artmasıyla parçacık içinde ısı ve kütle transferine karşı olan direncin zayıflaması (Ateş ve ark. 2004, Haykiri-Acma ve ark. 2006) neticesinde, biyokütle materyalinin birincil bozunma şiddetinin artmasıyla meydana gelen uçucu

madde miktarının artması ve bunun sonucu olarak daha yüksek verimle sıvı ürün oluşması beklenir. Çizelge 4.9-4.10 ve Şekil 4.10-4.11'de verilen sonuçlara baktığında, beklenildiği gibi genel olarak ısıtma hızının artışıyla sıvı ürün veriminin artarak maksimum değerine ulaştığı ve daha sonraki noktalarda ise azaldığı görülmektedir.

Çizelge 4.9. Çörekotu ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Isıtma hızı (ºC/dak)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
5	80,647	50,772	19,353	3,597	26,277
10	81,419	58,913	18,581	9,917	12,688
15	81,501	56,542	18,499	6,445	18,514
20	81,486	56,130	18,514	3,972	21,384
25	82,816	57,441	17,184	5,845	19,529
30	81,992	55,905	18,008	5,358	20,728
35	82,007	60,739	17,993	5,770	15,497
40	82,344	57,592	17,656	2,323	22,429
60	82,708	54,144	17,292	3,672	23,439

kkt: kuru külsüz temelde

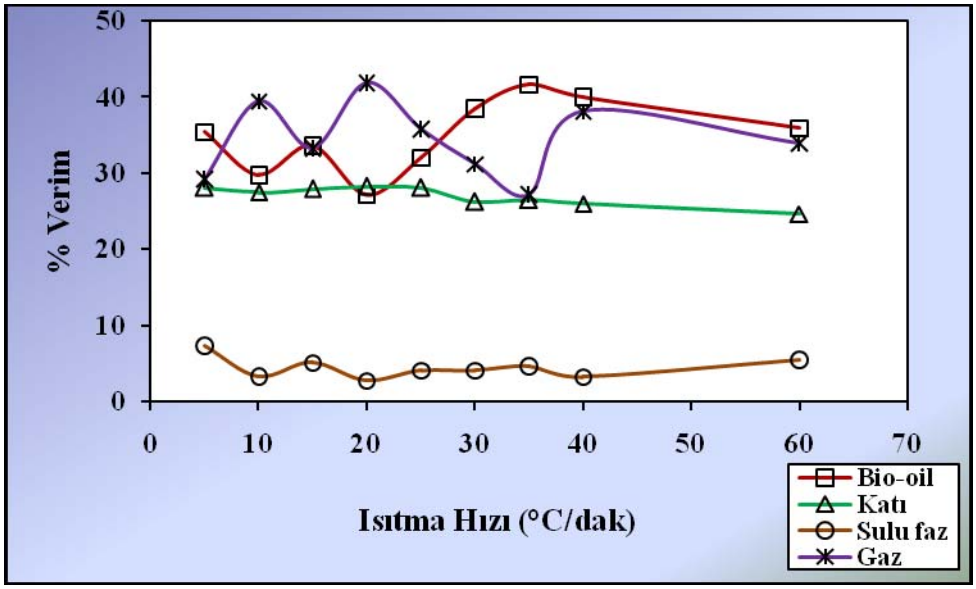


Şekil 4.10. Çörekotu ile farklı ısıtma hızlarında, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Çizelge 4.10. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Isıtma hızı (ºC/dak)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
5	71,945	35,379	28,055	7,324	29,242
10	72,552	29,786	27,448	3,329	39,437
15	72,079	33,648	27,921	5,105	33,326
20	71,790	27,189	28,210	2,737	41,864
25	71,953	32,020	28,047	4,069	35,864
30	73,765	38,523	26,235	4,069	31,173
35	73,521	41,667	26,479	4,661	27,193
40	74,061	40,070	25,939	3,181	38,127
60	75,408	35,934	24,592	5,475	33,999

kkt: kuru külsüz temelde



Şekil 4.11. Küspe ile farklı ısıtma hızlarında, 450ºC piroliz final sıcaklığında ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Bu azalmanın, birçok değişik biyokütle piroliz çalışmalarında da belirtildiği gibi, 700 K civarındaki sıcaklıklarda ısıtma hızının artmasıyla oluşan organik madde buharlarının daha ileri termal kraking reaksiyonlarına maruz kalması neticesinde küçük molekül kütleli organik bileşiklere dönüşmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Diğer bir neden ise, ortamdaki katı ürünün ikincil bozunmaya uğraması ve yoğunlaşmayan gaz ürünlerinin artmasıdır (Demiral ve Şensöz 2006, Zanzi ve ark. 2002, Haykiri-Acma ve ark. 2006).

Sonuç da optimum ısıtma hızından daha yüksek ısıtma hızlarında sıvı ürün ve katı ürün verimi azalırken, gaz ürün ve piroliz verim oranlarında artış olur. Hem çörekotu hem de küspeden elde edilen bio-oil verimlerinin yine değişik yağlı tohum ve atıklarından benzer koşullarda elde edilen bio-oil verim değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.1.4. Alıkonma zamanı etkisi

Piroliz ürünleri verimi ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi olan bir diğer önemli parametre ise, alıkonma zamanıdır. Bir piroliz işleminde elde edilecek ürüne göre Çizelge 2.10'da verildiği gibi uygun piroliz teknolojisi seçilmeli ve ona göre parametre değerleri uygulanmalıdır.

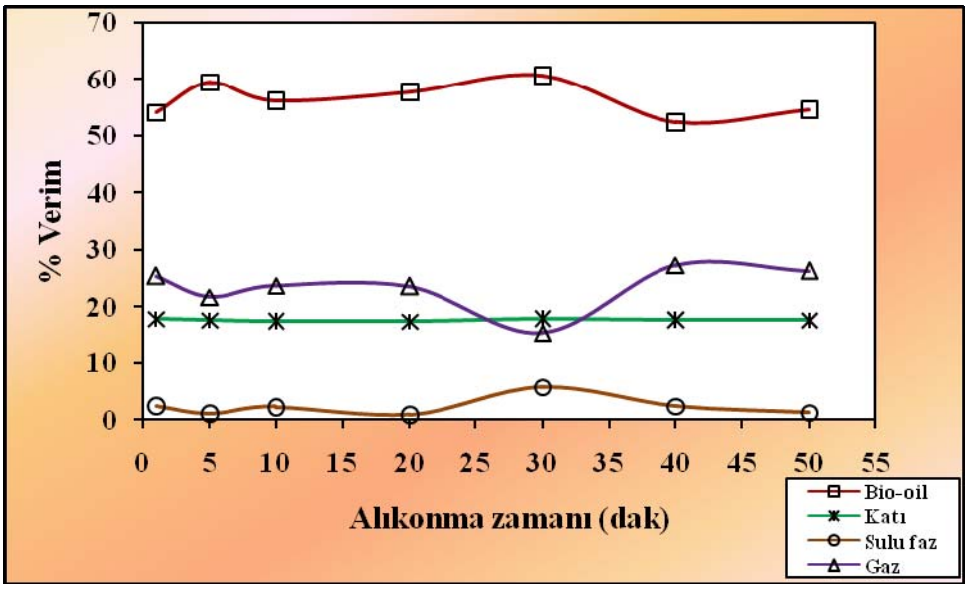
Uzun alıkonma zamanlarında, meydana gelen organik uçucuların daha fazla parçalanma reaksiyonlarına uğraması ve meydana gelen karbon atığının tekrar gazlaşması sonucunda gaz ürün verimi artarken sıvı ve katı ürün verimi azalmaktadır. Sıvı ürün verimi ise daha düşük sıcaklık ve alıkonma zamanı şartlarının uygulanması durumunda artar (Bridgwater ve Bridge 1991b, Gürleyik 2006). Yavaş piroliz şartlarında alıkonma zamanı olarak; 5-30 dak arasında bir sürenin uygulanmasının gerekliliği literatürde belirtilmektedir (Bridgwater 1990, Bridgwater ve Bridge 1991b, Mohan ve ark. 2006).

Çörekotu ile 1-50 dak arasında yedi farklı alıkonma zamanlarında yapılan piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Çizelge 4.11'de verilen sonuçlara baktığımızda, 1 dak alıkonma zamanında %54,144 olan bio-oil veriminin optimum olarak belirlenen 30 dak alıkonma zamanında %60,739 maksimum değerine ulaştığı ve daha sonraki noktalarda ise azalma eğiliminde olduğunu görmekteyiz. Biz, bu değerden sonra katı ürün ve sıvı ürün verimlerindeki azalma eğiliminin nedenini, piroliz ürünlerinin ileri termal parçalanma ve/veya gazlaşma reaksiyonlarına maruz kalması olarak düşünmekteyiz (Tsai ve ark. 1997, 2006 ve 2007).

Çizelge 4.11. Çörekotu ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı alıkonma zamanlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Alıkonma zamanı (dak)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
1	82,033	54,144	17,967	2,473	25,416
5	82,254	59,540	17,746	1,194	21,770
10	82,453	56,317	17,547	2,323	23,812
20	82,490	57,854	17,510	0,974	23,663
30	82,007	60,739	17,993	5,770	15,497
40	82,243	52,495	17,757	2,436	27,312
50	82,284	54,669	17,716	1,274	26,341

kkt: kuru külsüz temelde



Şekil 4.12. Çörekotu ile farklı alıkonma zamanlarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Aynı zamanda optimum olarak belirlenen 30 dak alıkonma zamanı değerinin, literatürde yavaş piroliz için önerilen alıkonma zaman aralığı (5-30 dak) ile uyum içinde olduğunu ve çeşitli biyokütle ve atıkları ile yapılan yavaş piroliz çalışmalarının büyük çoğunluğununda da benzer olduğu (Şensöz ve ark. 2000a ve 2000b, Ateş ve ark. 2004, Beis ve ark. 2003 ve 2002, Onay ve Koçkar 2003a, 2003b ve 2004, Yang ve ark. 2006) görülmektedir.

4.1.5. Yoğunlaşma sıcaklığı etkisi

Literatürde piroliz ürünlerinin verimi üzerine yoğunlaşma sıcaklığının etkisi ile ilgili olarak yapılan çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır. Piroliz çalışmalarında meydana gelen organik madde buharlarını yoğunlaştırmak için kuru buz (Özcan ve ark. 2000), buz (Açıkgöz ve Koçkar 2007, Ateş ve ark. 2006, Açıkgöz ve ark. 2004, Özbay ve ark. 2001a ve 2001b, Yorgun ve ark. 2001b), tuz-buz karışımı (Pütün ve ark. 2005, Pütün ve ark. 2006a, Asadullah ve ark. 2007), buzlu su (Li ve Zhang 2005, Yang ve ark. 2006), sıvı azot (Ouensanga ve ark. 2003) ve etilen glikol-su karışımı (Tsai ve ark. 2006, 2007) gibi soğutma vasıtalarının yaygın olarak kullanıldığını görürüz. Bu çalışmada ise literatürden farklı olarak etkili soğutma kapasitesine sahip (~-40ºC) olan %31'lik $CaCL_2$ çözeltisi kullanıldı.

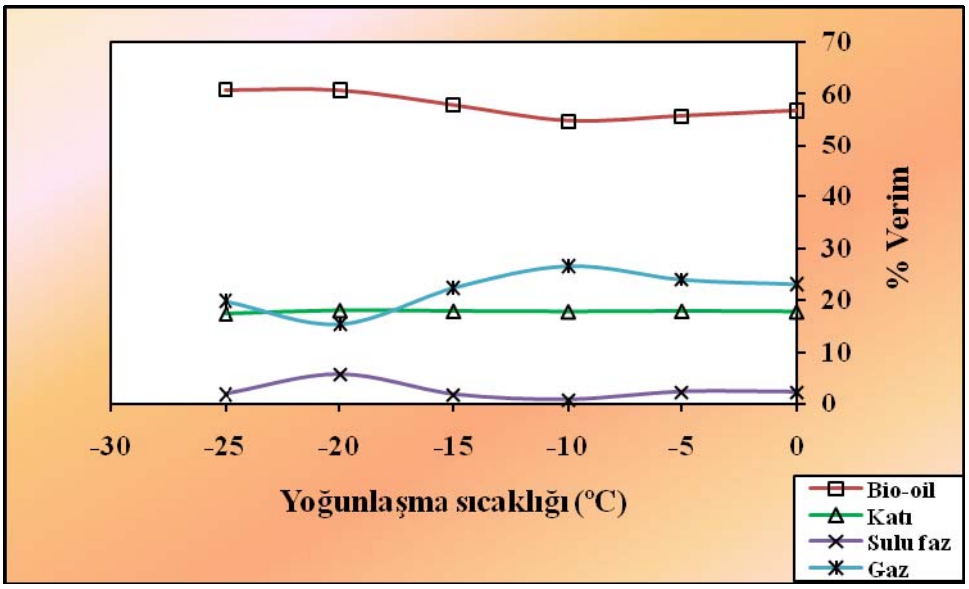
Çizelge 4.12. Çörekotu ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı yoğunlaşma sıcaklıklarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Yoğunlaşma sıcaklığı (ºC)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
0	82,228	56,767	17,772	2,323	23,138
- 5	82,131	55,718	17,869	2,398	24,015
- 10	82,232	54,744	17,768	0,862	26,626
- 15	82,145	57,816	17,855	1,873	22,456
- 20	82,007	60,739	17,993	5,770	15,497
- 25	82,641	60,769	17,359	1,930	19,942

kkt: kuru külsüz temelde

Çörekotu ile optimum şatlarda yapılan piroliz işlemleri neticesinde oluşan organik madde buharlarının yoğunlaştırılması işlemi, soğutucu akışkan olarak %31'lik $CaCL_2$ ihtiva eden soğutma banyosuna yerleştirilmiş tuzaklarda (traplarda) gerçekleştirilmiştir. 0 ile -25ºC sıcaklık aralığında altı farklı yoğunlaşma sıcaklıklarında elde edilen deney sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.13'de verildi.

Çizelge 4.12'de verilen sonuçlara baktığımızda, 0ºC yoğunlaşma sıcaklığında %56,767 olan bio-oil veriminin artarak optimum değer olarak kabul edilen −20ºC'de yaklaşık %4'lük bir artışla %60,739 seviyesine ulaştığı ve daha sonraki noktada ise, kayda değer bir artışın olmadığı görüldü.



Şekil 4.13. Çörekotu ile farklı yoğunlaşma sıcaklıklarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Bu artışın nedeninin; piroliz esnasında meydana gelen organik buhar karışımının; farklı kaynama noktalı ve uçucu özeliğindeki çok sayıda organik bileşiklerden oluşmasıdır. Bu nedenle meydana gelen organik madde buharlarının maksimum oranda yoğunlaştırılmasında, farklı soğutma ortamlarında kademeli olarak soğutma yönteminin uygulanmasının faydalı olacağı kanaatine varıldı. Aynı zamanda bu bölümde elde edilen sonuçlar, yetersiz olan literatüre önemli oranda katkı sağlayacaktır.

4.1.6. Sürükleyici gaz (Azot gazı) akış hızının etkisi

Piroliz ürünlerini etkileyen bir diğer önemli parametre piroliz ortamıdır. Biyokütle pirolizi normal (statik), sürükleyici gaz (azot, helyum, argon, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda yapılabilir. Piroliz atmosferi bütün ürünlerin hem kalitesini hem de miktarını etkileyebilir (Özbay ve ark. 2006a). Çünkü süpürücü gaz, piroliz esnasında oluşan organik madde buharlarını sıcak bölgeden uzaklaştırarak onların alıkonma zamanını kısaltır. Düşük sıvı ürün verimine neden olan ve katı ürün (char) oluşumuyla sonuçlanan ikincil reaksiyonlara (ısıl

parçalanma, hem uçucu hem de uçucu olmayan radikal bileşenlerin yeniden birleşmesiyle oluşan polimerleşme ve yoğunlaşma reaksiyonları) uğrama şanslarını azaltır (Zavor ve ark. 1985, Gerçel 2002c, Onay ve Koçkar 2006, 2004 ve 2003b, Açıkgöz ve ark. 2004, Yorgun ve ark. 2001b, Beis ve ark. 2002, Özbay ve ark. 2001b ve 2006a, Pütün ve ark. 2006a, 2005, 2002 ve 2007, Ateş ve ark. 2004, Onay 2007b, Uzun ve ark. 2006).

Çalışmanın bu aşamasında, azot gazı akış hızının piroliz ürün verimleri üzerine olan etkisini incelemek amacıyla küspe numunesi ile 50-300 cm^3/dak aralığında altı farklı azot gazı akış hızında piroliz deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13 ve Şekil 4.14'de verildi..

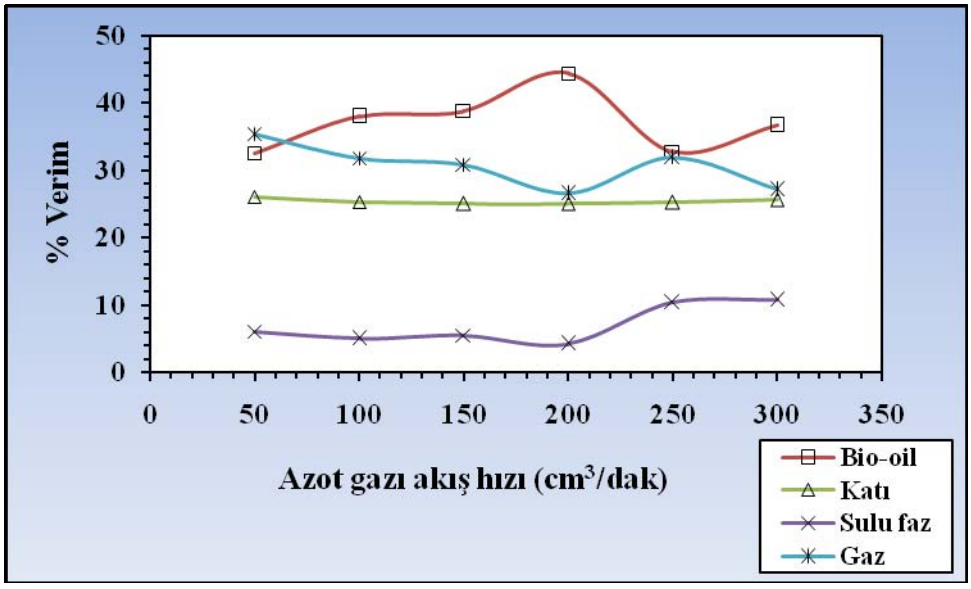
Çizelge 4.13. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı azot gazı akış hızlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Azot gazı akış hızı (cm^3/dak)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
50	73,921	32,523	26,079	6,067	35,331
100	74,690	37,983	25,310	4,957	31,750
150	75,016	38,753	24,984	5,438	30,825
200	75,031	44,368	24,969	4,180	26,483
250	74,860	32,753	25,140	10,284	31,824
300	74,446	36,651	25,554	10,705	27,089

kkt: kuru külsüz temelde

Çizelge 4.13'de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, 50 cm^3/dak azot gazı akış hızında elde edilen %32,523'lük sıvı ürün verimi, akış hızının 200 cm^3/dak da ise %44,368 değerine ulaşmıştır. Ancak daha sonraki akış hızlarında meydana gelen azalma egiliminin, piroliz düzeneğindeki soğutma sisteminin yeterli olamadığı durumlarda organik madde buharlarının bir kısmının yoğunlaşmadan sistemi terk etmesinden kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Yine normal ortamda elde edilen bio-oil veriminin (%41,667), inert gaz ortamında %2,701'lik artışla %44,368'e yükseldiğini görmekteyiz.



Şekil 4.14. Küspe ile farklı azot gazı akış hızlarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Elde edilen bio-oil veriminin çeşitli biyokütle ve atıklarıyla benzer koşullarda ve 200 cm^3/dak azot ortamında elde edilen %30,50 (Pehlivan ve ark. 2000), %31,14 (Gerçel 2002c), %33,78 (Pütün ve ark. 2002), %37,20 (Ateş ve ark. 2004), %39,00 (Pütün ve ark. 2005) ve %42,83 (Uzun ve ark. 2006) vb. gibi daha birçok bio-oil verim değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir.

4.1.7. Katalizör etkisi

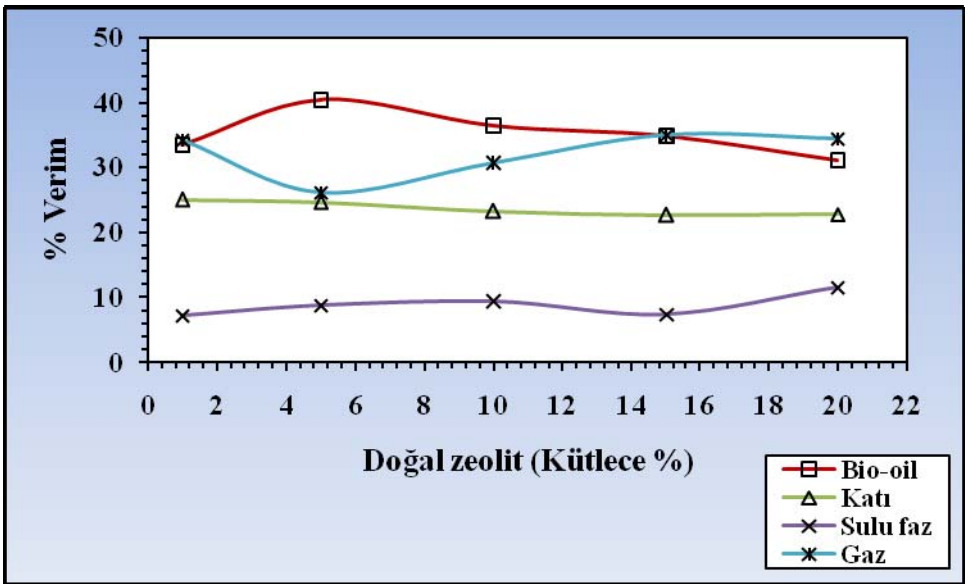
Bio-oilin yüksek oksijen içerikli, düşük ısıl değerli, yüksek viskoziteli, koroziflik ve termal karasızlık gibi olumsuz yönleri nedeniyle geleneksel yakıt olarak direk kullanımı birtakım sorunlar doğurabilir. Katalitik kraking ve katalitik hidrojenasyon prosesleriyle iyileştirilmesi neticesinde bu sıvı ürün alternatif yakıt ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için kimyasal hammadde olarak kullanılabilecek

duruma getirilebilmektedir. Bu iki proses arasında en ucuz olanı ise; zeolitler, silika alümina ve moleküler elekler gibi katalizörler eşliğinde ve hidrojensiz atmosferik basınç altında gerçekleştirilen katalitik parçalanma (kraking)'dır (Zhang ve ark. 2005, Pütün ve ark. 2006a).

Çizelge 4.14. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı doğal zeolit oranlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

Doğal zeolit miktarı (Kütlece %)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
1	74,979	33,507	25,021	7,250	34,222
5	75,349	40,439	24,651	8,767	26,143
10	76,710	36,445	23,290	9,507	30,758
15	77,302	34,898	22,698	7,398	35,006
20	77,161	31,162	22,839	11,541	34,458

kkt: kuru külsüz temelde



Şekil 4.15. Küspe ile farklı doğal zeolit miktarlarında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Bir diğer ümit verici proses ise; biyokütle materyalinin katalitik pirolizidir. Bu proses, yukarıdaki proseslere göre yeniden yoğunlaştırma ve buharlaştırma gibi maliyeti artıran ek işlemler içermediğinden hem daha ekonomik hem de daha kolay uygulanabilirlik özelliğine sahiptir (Uzun ve ark. 2002). Katalitik parçalamadan elde

edilen ürünler, kullanılan katalizörün özelliğine bağlı olarak farklılık gösterir (Pütün ve ark. 2006a).

Küspe numunesinin pirolizinden elde edilen bio-oil verimi üzerine doğal zeolit (5 YTL/kg) ve genleştirilmiş perlitin (0,33 YTL/kg) katalitik etkisini araştırmak amacıyla bir dizi katalitik piroliz deneyleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.14 ve Şekil 4.15 ile Çizelge 4.15 ve Şekil 4.16'da verildi.

Çizelge 14'de verilen bio-oil sonuçlarına bakıldığında, %1 oranında doğal zeolit kullanımında %33,507 olan bio-oil verimi; %5'lik miktar kullanıldığında maksimum değer olan %40,439'a çıktı. Daha sonraki % miktarlarda ise azalma eğilimi gösterdi. Bu azalmanın katalizör miktarının artmasıyla sıcak katı yüzeyinde oluşan tabakanın kalınlaşması neticesinde parcacıktan uzaklaşacak olan organik madde buharlarının geçiş yolunun kısıtlanması ile organik madde buharlarının daha fazla sıcak katı yüzeyi ile temas etmesi ve yüzeyde daha fazla termal kraking reaksiyonlarına maruz kalmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Benzer şartlarda %20 oranında doğal zeolit kullanılmasıyla gerçekleştirilen katalitik çalışmalardan elde edilen %30,84 (Pütün ve ark. 2006a, Uzun ve ark. 2002), %31,00 (Pütün ve ark. 2006b) ve %27,55 (Ateş ve ark. 2005) bio-oil verim değerlerine kıyasla bu çalışmadan elde edilen bio-oil verimlerinin daha yüksek olduğunu görmekteyiz.

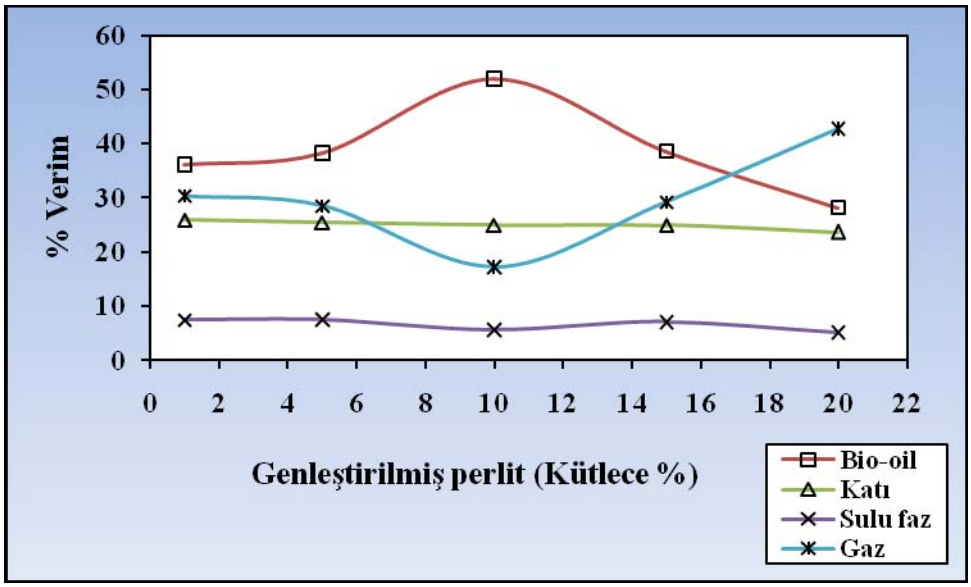
Yapılan literatür taramalarına göre, genleştirilmiş perlit ilk kez bu çalışmada katalizör olarak kullanıldı. Bu maddenin kararlı kimyasal yapısı nedeniyle kimyasal reaksiyonlara girmemesi, suda çözünmemesi, anorganik bir madde olup yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması (1315ºC), yüksek oranda gözenekli bir yapıya sahip olması, hafif olması (Taşper 2007) ve kimyasal özellikleri bakımından büyük oranda katalizör olarak kullanılan doğal zeolite (Pütün ve ark. 2006b) çok benzemesi ayrıca daha düşük maliyeti nedeniyle bu madde katalizör olarak kullanıldı.

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.16'da verilen genleştirilmiş perlit ile yapılan katalitik piroliz sonuçlarına bakıldığında, katalizör miktarının %1'den %10'a kadar artırılmasıyla bio-oil veriminin arttığı (%51,988) ve daha sonraki değerlerde ise azaldığı gözlendi.

Çizelge 4.15. Küspe ile dp>850 µm parçacık boyutu, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve farklı genleştirilmiş perlit oranlarında gerçekleştirilen piroliz deney sonuçları.

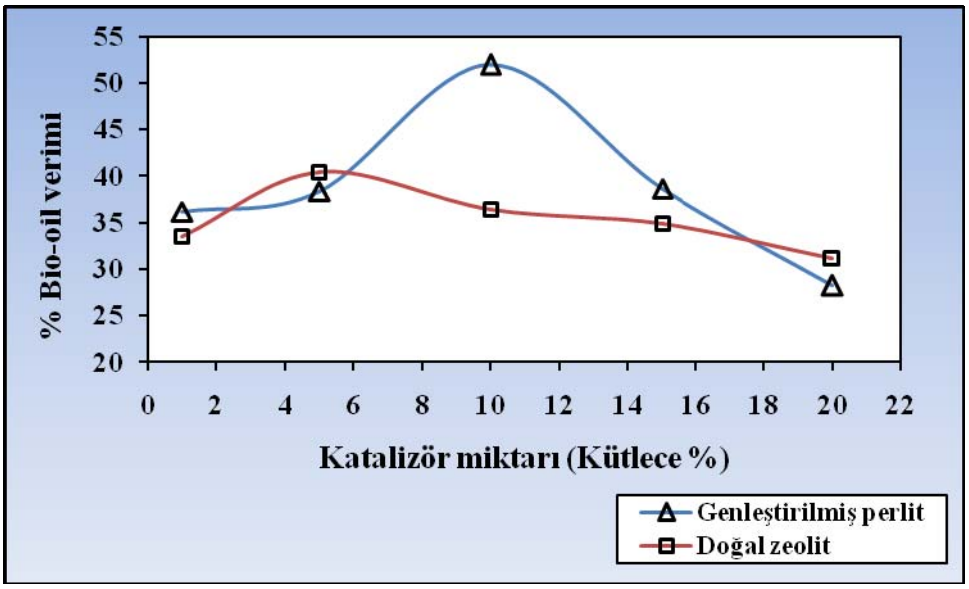
Genleştirilmiş perlit miktarı (Kütlece %)	Piroliz verimi	Verim (Kütlece %, kkt)			
		Bio-oil	Katı	Sulu faz	Gaz
1	74,098	36,171	25,902	7,509	30,419
5	74,498	38,353	25,502	7,583	28,562
10	74,994	51,988	25,006	5,734	17,272
15	75,053	38,627	24,947	7,176	29,250
20	76,333	28,225	23,667	5,290	42,818

kkt: kuru külsüz temelde



Şekil 4.16. Küspe ile farklı genleştirilmiş perlit miktarlarıında, 450ºC sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı ve dp>850 µm parçacık boyut şartlarında elde edilen piroliz ürünlerinin % verim dağılımı.

Çizelge 4.14 ve 4.15'de her iki katalizörün %10'luk oranda kullanılması durumunda meydana gelen bio-oil verimlerine bakıldığında, doğal zeolit şartlarında sıvı ürün verimi %36,445 iken, genleştirilmiş perlit şartlarında %51,988 olarak gerçekleşti. Genleştirilmiş perlit ve doğal zeolit bio-oil verimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17'de verildi.



Şekil 4.17. İki farklı katalizörün kullanılmasıyla elde edilen bio-oil ürünü % verim dağılımı.

En yüksek verim değerine (%51,988); doğal zeolit yerine, %10'luk genleştirilmiş perlit kullanılması durumunda, %15,54'lük bir artış görüldü. Sonuç olarak hem kimyasal özelliklerinin iyi olması hem de maliyet bakımından zeolite göre daha avantajlı olması nedeniyle, biz bu gibi benzer çalışmalarda katalizör olarak genleştirilmiş perlitin kullanılmasının daha uygun olacağını kanatindeyiz.

4.1.8. Bio-oilin karekterizasyonu

4.1.8.1. Fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları

Bio-oil numunesinin özellikle alternatif yakıt olabilme özelliğinin belirlenmesi açısından önemli olan fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.16'da verildi.

Çizelge 4.16. Optimum şartlarda elde edilen bio-oilin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellikler	**Değer**
Yoğunluk (20°C)	970,25 kg/m^3
Viskozite (50°C)	63,42 cSt
Özgül ağırlık (20°C)	0,97
Isıl değer (Üst ısıl değer)	38,22 MJ/kg
Elementel analiz değerleri ve kaba formül	
C (%)	75,21
H (%)	10,35
N (%)	3,70
S (%)	0,20
O [a] (%)	10,54
H/C	1.65
O/C	0,14
Molar gösterim	$CH_{1,651}O_{0,105}N_{0,042}S_{0,001}$

Çizelge 4.16'da verilen analiz sonuçları incelendiğinde, bio-oilin ısıl değerinin (38,22 MJ/kg), küspenin ise (21,86 MJ/kg) dır. Bu bio-oil ısıl değerinin, benzer sistemlerde elde edilen birçok piroliz bio-oili ısıl değeri ile karşılaştırıldığında; fındık küspesi piroliz bio-oili ısıl değeri 34,57 MJ/kg (Demiral ve Şensöz 2002), aspir tohumu pres küspesi 31,42 MJ/kg (Angın ve Şensöz 2004), kolza tohumu keki 36,4 MJ/kg (Özçimen ve Karaosmanoğlu 2004), ayçiçeği pres küspesi 32,87 MJ/kg (Gerçel 2002b), soya yağı keki 33,60 MJ/kg (Şensöz ve Kaynar 2006), pamuk çekirdeği pres küspesi 30,96 MJ/kg (Pütün ve ark. 2006a), zeytinyağı küspesi 33,39 MJ/kg, 31,80 (Gerçel ve Gerçel 2007, Şensöz ve ark. 2006) ve şekerpancarı küspesi 3,79-5,12 MJ/kg (Tsai ve ark. 2006) biraz yüksek olduğu görüldü. Ancak; 47 MJ/kg

ısıl değerli benzin, 43 MJ/kg ısıl değerli dizel yakıtı ve 42 MJ/kg ısıl değerli petrol (Şensöz ve ark. 2000a, Angın ve Şensöz 2006, Demiral ve Şensöz 2004) ile karşılaştırıldığında ise bir miktar daha düşük olduğu ve fosil kökenli katı yakıt olan kömür (32-37 MJ/kg) ile ise birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Genelde yakıt olarak kullanılan ürünlerin H/C oranları 1,5-1,9 (Demiral ve Şensöz 2004, Ateş ve ark. 2005, Angın ve Şensöz 2006, Tsai ve ark. 2007) aralığındadır. Çizelge 4.16'da verilen bio-oilin H/C oranının 1,65 aynı zamanda oksijen içeriğinin (%10,54), 2'nolu dizel yakıt (%0) dışında diğer biyodizellere (%9-11) kıyasla biraz düşük olması, bu ürünün yakıt olarak kullanılmasının mümkün olacağını göstermektedir.

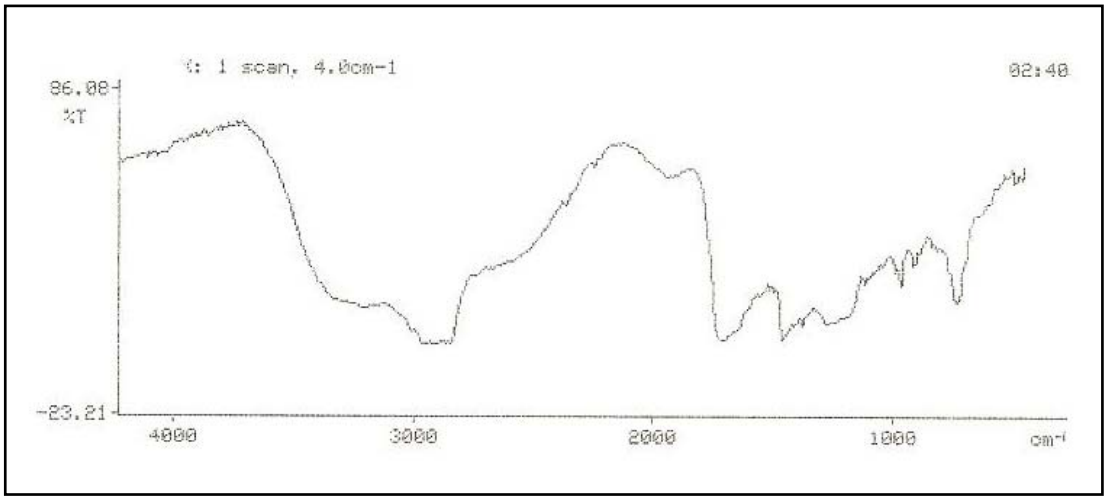
Bio-oilde önemli bir parametre olan viskozite değeri açısından ele alındığında ise bio-oil viskozitesinin (63,42 cSt); bu değerin aynı sıcaklıkta altı numaralı ve 670 kodlu fuel-oilin viskozitesinden (65 cSt) daha düşüktür. Aynı zamanda 400ºC final sıcaklık ve 50ºC/dak optimum şartlarında elde edilen 72,38 cSt viskoziteli soya yağı keki piroliz bio-oilinden (Şensöz ve Kaynar 2006) daha düşük fakat 500ºC sıcaklık ve 7ºC/dak ısıtma hızı şartlarında elde edilen 38 cSt viskozite değerli kolza tohumu kek bio-oilinden (Özçimen ve Karaosmanoğlu 2004) ise daha yüksek olduğu tespit edildi. Bu viskozite değerinin daha da iyileştirilmesi ile bio-yakıt olarak kullanımını artıracaktır.

4.1.8.2. Bio-oilin FTIR spektrumu sonuçları

Küspeden elde edilen bio-oilin FTIR spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir. Elde edilen bio-oil spektrumunun, benzer şartlarda yapılan birçok biyokütle piroliz bio-oil spektrumu ile benzerlik gösterdiği belirlendi (Li ve ark. 2005, Pütün ve ark. 2007, Açıkgöz 2001, Pütün ve ark. 2006a, Ateş ve ark. 2005).

Spektrum incelendiğinde, 3400-3200 cm^{-1} arasında görülen 3253 cm^{-1} titreşim bandı gözlenmiş olup bu bandın alkolleri, asitleri ve fenollerin varlığını temsil ettiği söylenebilir. 3000-2800 cm^{-1} arasındaki bölgede yer alan 2957 cm^{-1} ve 2856 cm^{-1}'de görülen C–H gerilim titreşim bantları ile 1475-1350 cm^{-1}arasında, 1463 cm^{-1}'de görülen C–H deformasyon titreşim bandı alkanların varlığına işaret etmektedir.

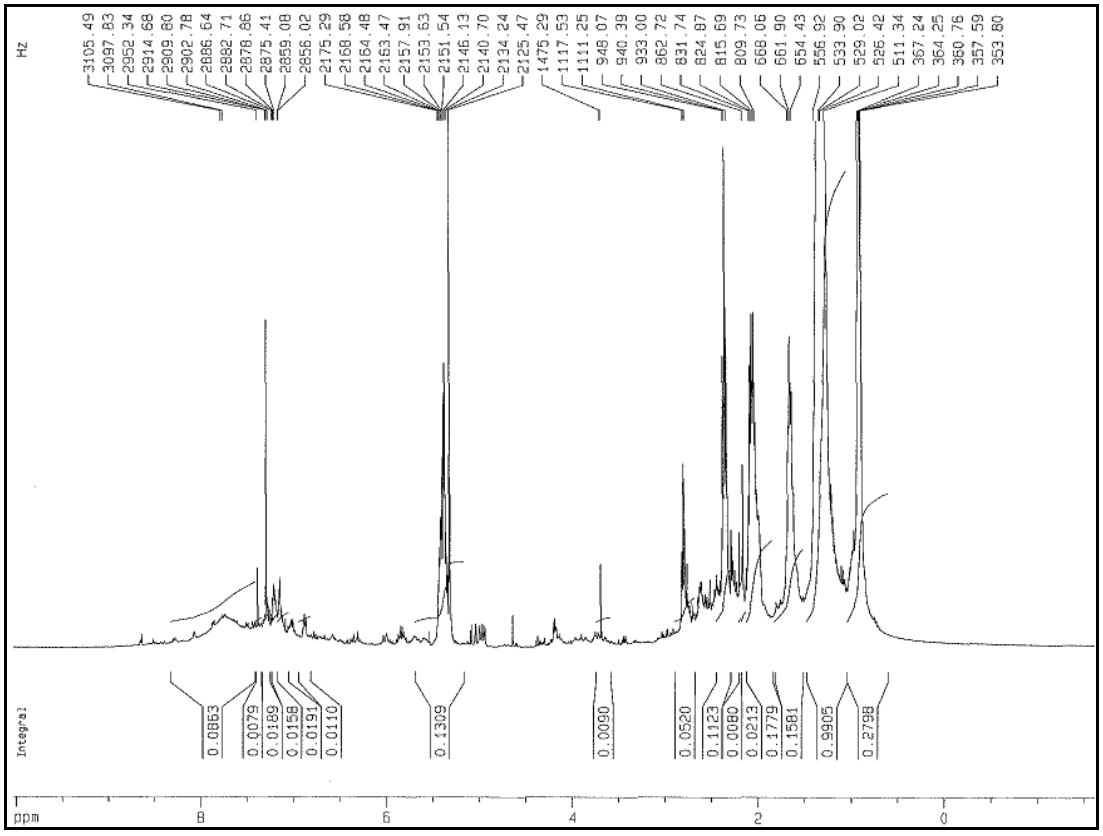
1750-1650 cm^{-1} bölgesinde, 1708 cm^{-1}'de görülen C=O gerilme titreşim bandı, konjuge olmamış ve karbonil yanında elektronegatif atomları bulunmayan aldehit, keton ve karboksilik asit gibi oksijenli bileşiklerin varlığına işaret etmektedir. 1300-950 cm^{-1} bölgesinde görülen, 1278 cm^{-1} ve 965 cm^{-1}'deki C–O gerilme ve O–H eğilme titreşim bantları birincil, ikincil ve üçüncül alkoller, fenoller, eterler ve esterlerin varlığını göstermektedir. 900-650 cm^{-1} bölgesinde, 737 cm^{-1}'deki C–H eğilme titreşim bandı tekli, polisiklik ve sübstitüe olmuş aromatik bileşiklerin varlığını göstermektedir.



Şekil 4.18. Bio-oilin FTIR spektrumu.

4.1.8.3. Bio-oilin $^{1}H-NMR$ spektrumu

Şekil 4.19'da verilen bio-oilin $^{1}H-NMR$ spektrumuna bakıldığında aromatik (9,0-6,0 ppm), olefinik (6,0-4,0 ppm) ve alifatikler (3,0-0,5 ppm) olmak üzere üç temel bölgeye ayrılabilir.



Şekil 4.19. Bio-oilin ^{1}H−NMR spektrumu.

Piroliz bio-oilin ^{1}H−NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerine ait kimyasal kayma değer aralıkları (Pütün ve ark. 2006a ve 2006b, Li ve ark. 2005) ve Şekil 4.19'da görülen spektrumdaki çeşitli hidrojen türlerine ait % mol değerleri Çizelge 4.17'de verildi. 1,0-1,6 ppm aralığında H_{β} (%47,62) protonlarının diğerlerine göre daha yüksek oranda olduğunu görüldü. Bu yüksek oranda olan hidrojen türleri, bio-oilin %86,54 oranında alifatik yapıdaki bileşiklerce zengin olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.17. Bio-oilin $^{1}H-NMR$ spektrumunda değişik hidrojen türlerine ait olan kimyasal kayma değer aralığı ve Şekil 4.19'daki spektruma ait hidrojen türlerinin % mol değerleri.

Hidrojen tipi	Kimyasal kayma (ppm)	Miktar (% mol)
Aromatik	6,5-9,0	6,74
Fenolik (OH) yada olefinik proton	5,0-6,5	6,29
Halka birleştiren metilen ($Ar-CH_2-Ar$)	3,3-4,5	0,44
Aromatik halkaya göre α konumunda bağlı olan $CH_{3\alpha}$, $CH_{2\alpha}$ ve CH_{α}	2,0-3,3	9,31
Aromatik halkaya (naftenik) göre β konumunda olan CH_{β} ve $CH_{2\beta}$	1,6-2,0	16,15
Aromatik halkaya β konumunda bağlı $CH_{3\gamma}$, $CH_{2\gamma}$, ve CH_{γ} ya da halkadan daha ötedeki	1,0-1,6	47,62
Aromatik halkaya γ konumunda bağlı olan $CH_{3\gamma}$ ya da halkadan daha ötedeki	0,5-1,0	13,45

Bio-oilin hidrojen dağılım içeriğinin, değişik biyokütle materyallerinin pirolizinden elde edilen bio-oilin $^{1}H-NMR$ sonuçları ile paralellik gösterdiği görülmektedir. Örneğin, zeytin keki için % H_{β}: 36,00 (Gerçel and Gerçel 2007), ayçiçeği pres küspesi % H_{β}: 44,97 (Özcan ve ark. 2000), zeytin küspesi % H_{β}: 40,50 (Şensöz ve ark. 2006), Zeytinyağı fabrika atığı % H_{β}: 23,31 (Pütün ve ark. 2005) ve pamuk çekirdeği (çiğit) keki % H_{β}: 50,85; % H_{β}: 63,85 (Pütün ve ark. 2006a; Özbay ve ark. 2001a).

4.1.8.4. Bio-oilin kolon kromatoğrafisi sonuçları

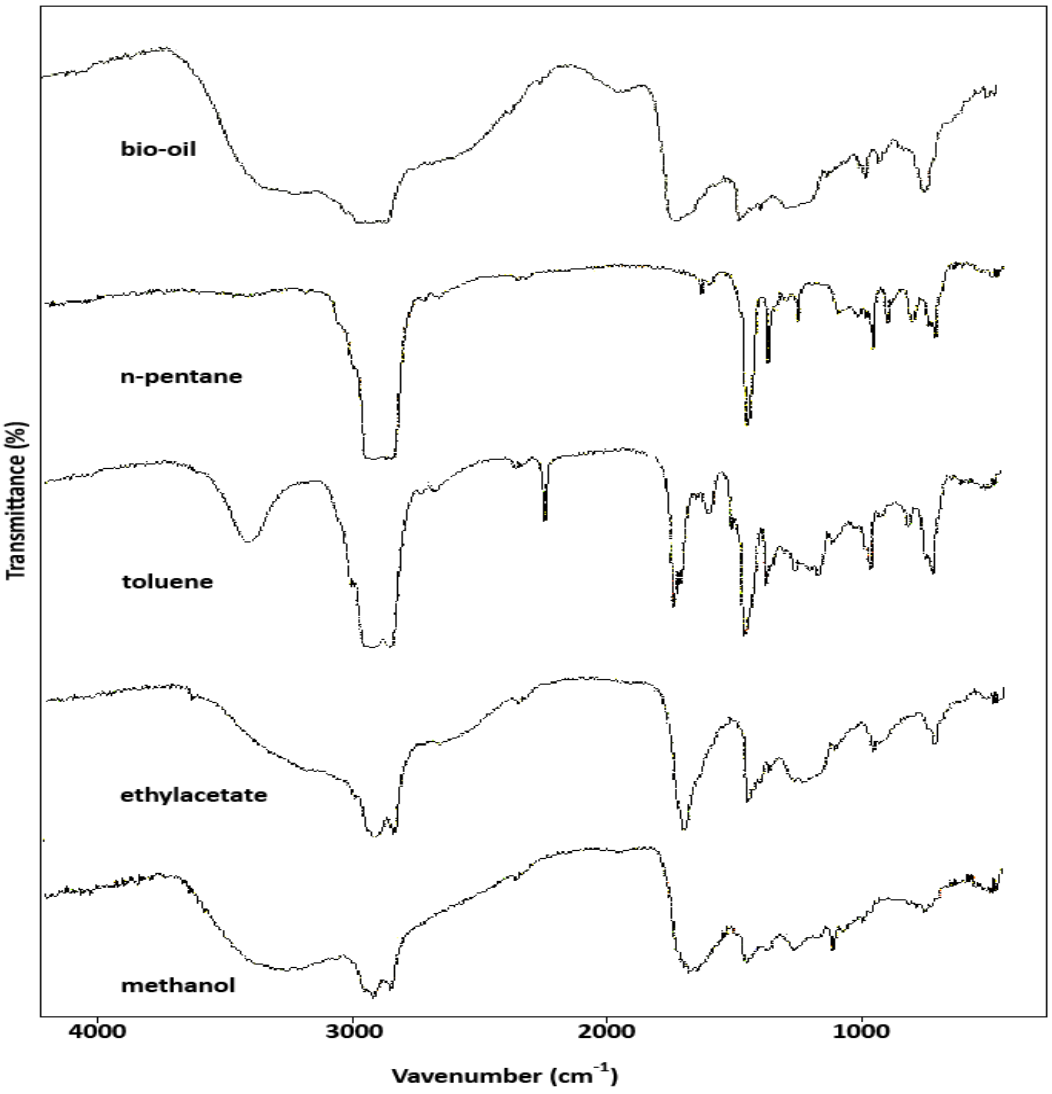
Bio-oilin *n*-pentanda çözünen (asfalten olmayan) ve çözünmeyen (asfaltenler) fraksiyonların miktarları ile *n*-pentanda çözünenler kısmının sırasıyla *n*-pentan (alifatikler), toluen (polisiklik aromatik hidrokarbonlar), etilasetat (fenolik ve nötr oksijenli bileşikler) ve metanol (polar bileşikler) çözücüleri ile gerçekleştirilen kolon kromatografisi sonucunda elde edilen fraksiyonların % miktarları Çizelge 4.18'de verildi.

Çizelge 4.18. Bio-oilin kolon kromatoğrafisi alt fraksiyonların ve *n*-pentanda çözünen ve çözünmeyen (asfaltenler) fraksiyonların % miktarları.

n-Pentanda çözünenler	*n*-Pentanda çözünmeyenler	Verim (Kütlece %)			
		n-Pentan eluatı	Toluen eluatı	Etil asetat eluatı	Metanol eluatı
75,1	24,9	21,12	10,96	63,91	4,01

Çizelge 4.18'de verilen sonuçlara bakıldığında bio-oilin kütlece polar yapıdaki oksijenli hidrokarbonlardan (%67,92) oluştuğunu ve özelliklede miktar bakımından en fazla oranda fenolik ve oksijenli bileşikleri içerdiğini görmekteyiz. Bu da bio-oilin katma değer kimyasalları için uygunluğunu (İslam ve ark. 1999) göstermektedir. Genel olarak elde edilen sonuçların literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içinde olduğunu görmekteyiz. Örneğin, çam kabuğunun 450ºC sıcaklık ve 40ºC/dak şartlarında elde edilen bio-oilin sırasıyla n-pentan, benzen, etil asetat ve metanol çözücü kolon fraksiyonları kütlece %14 alifatikler, %15 aromatikler, %62 fenolik ve nötr oksijenli bileşikler ve %9 polar bileşikler ibaret olduğu belirlenmiştir (Şensöz 2003). Yine bio-oilin, hidrokarbon ve önemli aromatik yapıdaki kimyasallar için hammadde kaynağı açısından önemini belirleyen, alifatik ve aromatik bileşiklerden ibarettir. İçerik açısından değerlendirildiğinde ise %32,08 (alifatik+aromatik) içeriğinin, %33,30 (alifatik+aromatik) içerikli aspir tohumu pres küspesi bio-oilinden (Angın ve Şensöz 2006) çok az düşük olduğu görülmektedir.

Bo-oilin alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları (Şekil 4.20) literatürdeki birçok çalışmada (Şensöz ve Kaynar 2006, Pütün ve ark. 2005, 2006a ve 2006b, Apaydın-Varol ve ark. 2007, Uzun ve ark. 2006, Şensöz ve ark. 2006)) olduğu gibi, birçok fonksiyonel gruba ait gerilim titreşim bantlarını içerdiği görülmektedir. Bio-oilin *n*-pentan alt fraksiyonunun 3200-3450 cm^{-1} aralığında alkol ve fenollerin göstergesi olan O-H gerilim titreşimine ait bant içermemesi, yine çok sayıda benzer çalışma sonuçlarıyla (Uzun ve ark. 2006, Pütün ve ark. 2005, Apaydın-Varol ve ark. 2007) paralellik göstermektedir.

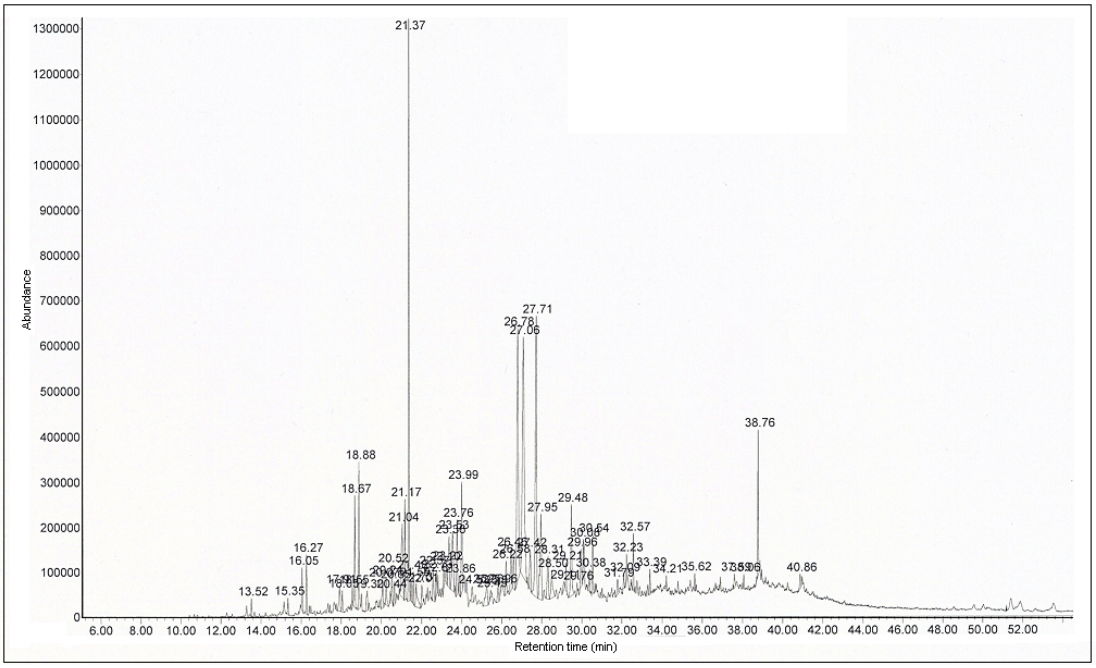


Şekil 4.20. Bio-oil ve alt fraksiyonların FTIR spektrumu.

Kimyasal fraksiyon değerleri ve FTIR spektrum sonuçları bio-oilin; çam kabuğu piroliz bio-oili (Şensöz 2003), zeytin küspesi bio-oili (Şensöz ve ark. 2006), soya yağı keki bio-oili (Şensöz ve Kaynar 2006) vb. gibi daha birçok biyokütle piroliz bio-oilinde olduğu gibi baskın olarak birincil, ikincil ve üçüncül alkoller (metanol, propanol, bütanol ve furfuril alkol), karboksilik asitler (formik, propiyonik, benzoik, asetik ve butirik asitler) ve onların türevleri, ketonlar ve aldehitler (aseton, benzaldehitler, asetaldehit, pentanon, idanon ve alkil türevleri, fenol, alkil fenoller ve oksifenoller vb. gibi (Gerçel and Gerçel 2007) daha birçok oksijenli bileşiklerden oluştuğunu göstermektedir.

4.1.8.5. Bio-oilin *n*-pentan fraksiyonu GC-MS spektrum ve analiz sonuçları

Bio-oilin *n*-pentan alt fraksiyonunun GC-MS kromatogramı Şekil 4.21'de ve bu kromatogramın incelenmesi sonucunda bileşiklerin (*n*-alkan) miktarları (% alan olarak) toplam iyon yoğunluğu ile bağlantılı olarak Tablo 4.19'da verilmiştir. Tanımlama Wiley7Nist05.L kütüphanesine göre yapılmıştır.



Şekil 4.21. *n*-Pentan alt fraksiyonunun GC kromatoğramı.

Şekil 4.21'deki GC-MS kromatogramı ve Çizelge 4.19'da verilen sonuçlar incelendiginde bio-oilin *n*-pentan alt fraksiyonunun *n*-alkanlar (C_{11}-C_{21}), alkenler ve dallanmış hidrokarbonlardan oluştuğunu ve karbon dağılımının C_7-C_{26} arasında olduğunu görülmektedir. Aynı zamanda kromatogramda piklerin büyük çoğunluguunun çift olmasıda bize birinci piklerin *n*-alkenleri ve ikinci piklerin ise *n*-alkanları varlığını göstermektedir.

Hem benzer şartlarda yapılan birçok biyokütle materyali (aspir, kolza, keten, fıstık kabuğu, vb.) pirolizinden elde edilen ve alternatif sıvı yakıt olarak kullanılabilirlik yönü araştırılmış olan bio-oillerin, bu çalışmada elde edilen bio-oil ile hemen hemen benzer karbon dağılım gösterdiği; C_{11}-C_{19} arasında (Onay ve

Koçkar 2004), C_{10}-C_{29} (Apaydın-Varol 2007), C_{13}-C_{17} (Şensöz ve ark. 2006), C_{17}-C_{21} arasında (Uzun ve ark. 2006), *n*-alkan dağılımının maksimum olarak C_{10}-C_{14} aralığında (Pütün ve ark. 2005), C_{10}-C_{30} (Gerçel 2002b) ve C_8-C_{29} (Açıkgöz ve ark. 2000). Hem de *n*-pentan fraksiyonunun karbon dağılımının; dizel yakıtının karbon dağılımına benzer dağılım gösterdiği ifade edilen, benzer birçok çalışmanın (Gerçel 2202b, Pütün ve ark. 2005, Şensöz ve ark. 2006, Apaydın-Varol 2007) karbon dağılımı ile benzerlik gösterdiği göz önüne alındığında, bio-oilin bir takım yakıtsal özelliklerinin iyileştirilmesi (oksijen içeriğinin azaltılması, viskozitesinin düşürülmesi, vb.) neticesinde alternatif sıvı yakıt olarak değerlendirilebilirliğinin mümkün olalacağı görülmektedir.

Çizelge 4.19. *n*-Pentan alt fraksiyonunda bulunan *n*-alkan bileşikler ve % miktarları (alan olarak).

n-Alkanlar	%
C_{11}	3,22
C_{12}	0,32
C_{13}	1,06
C_{14}	2,72
C_{15}	11,05
C_{16}	1,67
C_{17}	10,04
C_{18}	1,20
C_{19}	0,91
C_{20}	0,47
C_{21}	0,25

4.2. Çörekotu Tohumlarının Antioksidan Aktivite Sonuçları

4.2.1. Yağ içeriği analiz sonuçları

Numuneleri sabit ya içerikleri, Bölüm 3.1.8'de açıklanan prosedürün uygulanmasıyla analiz edilmiş ve yapılan hesaplamalar neticesinde elde edilen sonuçlar % olarak Çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Farklı kökenli çörekotu tohumlarının sabit yağ içerikleri.

Numune yöresi	Yağ içeriği (%)
Isparta	36,56
Çorum	32,84
Konya	29,57
Samsun	30,05
Afyon	30,32
Burdur	26,11
Mısır	30,89

Çizelge 4.20'de verilen yağ içeriklerine göre en yüksek yağ içeriğinin Isparta (%36,56) ve en düşük yağ içeriğinin ise Burdur (%26,11) numunesinde olduğunu görmekteyiz. Literatürde çörekotu yağ bileşiminin araştırılması üzerine olan çalışmaların sonuçlarına baktığımızda, bu çalışmanın sonuçları ile paralel sonuçların elde edilmiş olduğunu görmekteyiz. Örneğin Türker ve Bayrak (1997) tarafından, Türkiye'nin 20 farklı yöresinden temin edilen çörekotu tohumlarının yağ kompozisyonunun araştırılması üzerine yapılan çalışmada numunelerin sabit yağ içeriklerinin %24,96-37,17 arasında olduğu ifade edilmiştir. Mısır kökenli çörekotu numunesinin yağ profilinin incelenmesi üzerine Atta (2003) tarafından yapılan çalışmada, Mısır kökenli çörekotu numunelerinin yağ içeriğinin %24,76-34,78 arasında olduğu ifade edilmektedir. Tunus ve İran kökenli çörekotu tohumlarının yağ içeriklerinin sırasıyla %28,48±0,05 ve %40,35±0,16 olduğu Cheikh-Rouhou ve ark. (2007) tarafından belirlenmiştir.

Çörekotu tohumlarının bileşiminin gerek yağ gerekse de diğer bileşenler bakımından farklı olması; Ashraf ve ark. (2006) tarafından da ifade edildiği gibi

bitkinin tarımında uygulanan tekniklerin farklılığı (sulamanın uygulama sıklığı, gübreleme, hasat vb.), toprak yapısı farklılığı, tür farklılığı, tarımının yapıldığı yörenin iklim ve çevre şartlarının farklı olmasından kaynaklanabilir.

Çörekotu tohum, sabit yağ ve bileşenlerinin çeşitli farmakolojik etkiye sahip olduğu çok sayıda yapılan bilimsel çalışmayla ispatlanmıştır (Ramadan ve Mörsel 2002b, Ghosheh ve ark. 1999, Salem 2005, Al-Naggar ve ark. 2003, Kalus ve ark. 2003, Michelitsch ve Rittmannsberger 2003). Yüksek orandaki oleik asit (%31,14-67,54) ve linoleik asit içeriği (%7,47-38,19) çörekotu tohumunu gıda ve kozmetik endüstrisi için ilgi çekici hale getirmektedir (Türker ve Bayrak 1997, Ramadan ve Mörsel 2002a).

4.2.2. Toplam fenolik madde içeriği sonuçları

Bölüm 3.2.3'de ifade edilen Folin-Ciocalteu analiz yöntemine göre deneylerin yapılması neticesinde elde edilen absorbans değerleri ve kalibrasyon eğrisi denkleminin kullanılmasıyla, g kuru ekstrak veya g kuru numune temelinde mg gallik asit eşdeğeri (GAE) olarak hesaplanmış olan toplam fenolik madde içerik sonuçları Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Literatürde de ifade edildiği gibi fenolik bileşiklerin; hububatlar, sebzeler ve diğer bitkisel maddelerin antioksidan aktivitelerine katkıda bulunan geniş bir bileşik grubunu oluşturduğu düşünülmektedir (Yu ve ark. 2002). Fenolik gruplar antioksidan aktivitede önemli rol oynarlar. Bu nedenle çörekotu ekstrak numunelerinde antioksidan aktiviteden sorumlu başlıca fenolik bileşiklerin; karvakrol, timol ve 4-*tert*-butilkatekol (Singh ve ark. 2005) olduğu ifade edilmektedir.

Çizelge 4.21'de verilen sonuçlar değerlendirildiğinde; toplam fenolik içerik bakımından sıralamanın Konya>Isparta>Çorum>Afyon>Mısır>Samsun>Burdur şeklinde olduğunu görmekteyiz.

Çizelge 4.21. Farklı kökenli çörekotu tohumlarının toplam fenolik madde içerikleri (mg GAE/g kuru ekstrak veya mg GAE/g kuru tohum).

Numune yöresi	Absorbans (760 nm)	Toplam fenolik madde içeriği	
		mg GAE/g kuru ekstrak	mg GAE/g kuru tohum
Konya	0,257	2922	347,98
Isparta	0,214	2078	205,91
Afyon	0,194	1686	148,97
Samsun	0,189	1588	117,08
Çorum	0,187	1549	155,94
Burdur	0,178	1373	113,53
Mısır	0,182	1451	143,71

Hindistan kökenli çörekotu tohumunun metanol ekstraktının toplam fenolik içeriği 4,1 mgGAE/g kuru tohum (Thippeswamy ve Naidu 2005); Antakya, Kahramanmaraş, Çukurova yörelerinde yetiştirilmiş çörekotu tohumları ile en az 2-3 sene depolanmış çörekotu numunelerinin polifenolik içerikleri sırasıyla 0,729; 0,713; 1,085 ve 0,41 mg/g kuru tohum olarak belirlenmiştir (Şengül 1998), keten tohumu metanol ekstraktı için 5,09; ayçiçeği çekirdeği 16,01 ve karabuğday için ise 7,26 mg ferulik asit eşdeğeri (FAE)/g kuru tohum olarak belirlenmiştir (Velioglu ve ark. 1998). Ashraf ve ark. (2006) tarafından ifade edildiği gibi bitkisel materyalin bileşimi üzerine etkili olan gerek çevresel gerekse tarımsal faktörler göz önüne alındığında çörekotu numunelerinin yapısındaki fenolik madde miktarlarının da farklılık arz etmesi beklenir. Sonuç olarak hem yağ miktarı hem de fenolik madde içerik sonuçlarının farklı kökenli numunelerde farklılık arz etmesinin yükarıda ifade edilen nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.2.3. DPPH (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil) serbest radikal giderim sonuçları

Lipit oksidasyonunun antioksidanlar tarafından önlenmesi olarak bilenen mekanizmalardan biri serbest radikal süpürmedir. DPPH serbest radikal süpürme metodu, spesifik bileşiklerin veya ekstraktların antioksidan aktivitelerinin kısa sürede değerlendirilmesinde kullanılabilir (Cheung ve ark. 2003).

Çizelge 4.22'de verilen DPPH radikal süpürme etkisi sonuçları dikkate alındığında, bütün derişimlerde paralel sonuçların elde edildiğini, ekstrak derişimi arttıkça % inhibisyon değerlerinin arttığı (Othman ve ark. 2007, Singh ve ark. 2005), ortama ilave edilen DPPH derişiminin çok yüksek olması nedeniyle ortamdaki bitki derişimlerinin yetersiz kaldığı ve bunun sonucu olarak da ortamdaki radikalin (DPPH·) en fazla %44,44'ün süpürüldüğünü görmekteyiz.

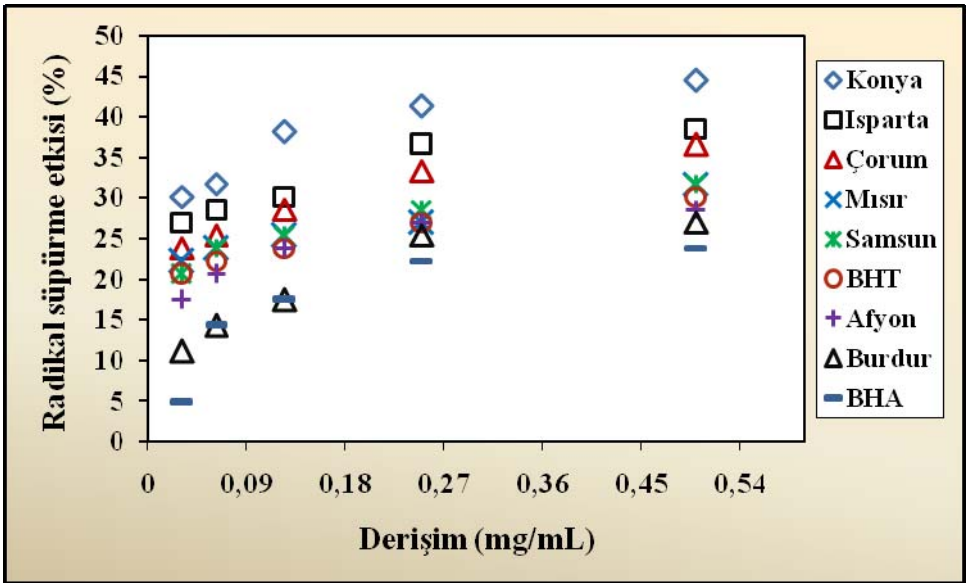
Çizelge 4.22. Farklı çörekotu tohumlarının ve sentetik antioksidan maddelerin serbest radikal süpürme etkisi.

Numune yöresi	Radikal süpürme etkisi (%)				
	0,03125 mg/mL	0,0625 mg/mL	0,125 mg/mL	0,25 mg/mL	0,5 mg/mL
Konya	30,16	31,75	38,1	41,27	44,44
Isparta	26,98	28,57	30,16	36,51	38,51
Çorum	23,81	25,4	28,57	33,33	36,51
Mısır	22,22	23,81	25,4	26,98	31,75
Samsun	20,63	23,81	25,4	28,57	31,75
BHT	20,63	22,22	23,81	26,98	30,16
Afyon	17,46	20,63	23,81	26,98	28,57
Burdur	11,11	14,29	17,46	25,4	26,98
BHA	4,76	14,29	17,46	22,22	23,81

Toplam fenolik içerik ile güçlü DPPH radikal süpürme arasında bir ilişkinin olup olmadığını incelediğimizde, numunelerin radikal süpürme aktivite kapasiteleri ile fenolik madde içeriği arasında ($R^2 \geq 0,5$ olduğu için) pozitif bir korelasyonun ($y = 0,009x+16,41$ $R^2 = 0,749$) olduğunu görmekteyiz. En fazla radikal süpürme etkisinin, diğerlerine göre fenolik madde içeriği yüksek olan Konya kökenli çörekotu numunesi tarafından gösterildiği belirlenmiştir.

Aynı zamanda Çizelge 4.22 ve 4.23'de verilen radikal süpürme ve IC_{50} parametre değerleri birbiriyle kıyaslandığında genel olarak çörekotu ekstraktlarının sentetik antioksidanlara kıyasla daha yüksek DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi sergiledikleri görülmektedir. Bu aktivitenin başlıca sorumluları fenolik yapıdaki maddelerdir (Sun ve Ho 2005, Cheung ve ark. 2003, Thippeswamy ve Naidu 2005). Dolaysıyla ekstraktlardaki bu yüksek aktivitenin çörekotu tohumlarından izole edilen ve dikkate değer oranda serbest radikal süpürme özelliğine sahip timokinon,

karvakrol, *trans*-anetol ve 4-terpineol gibi bileşiklerinin varlığından kaynaklandığı düşünmekteyiz.



Şekil 4.22. Çörekotu ve sentetik antioksidan numunelerinin serbest radikal süpürme etkisi (%).

Çizelge 4.23. Farklı çörekotu tohumlarının ve sentetik antioksidan maddelerin IC_{50} (mg/mL) sonuçları.

Numune yöresi	$IC_{50}x10^{5}$ (mg/mL	DPPH üstel grafik denklemleri
Konya	0,981	$\%\dot{I}_{Konya} = 50,15 \times X^{0,149}$, $R^2 = 0,967$
Isparta	3,297	$\%\dot{I}_{Isparta} = 42,41 \times X^{0,139}$, $R^2 = 0,943$
Çorum	3,477	$\%\dot{I}_{Çorum} = 40,86 \times X^{0,162}$, $R^2 = 0,984$
Mısır	29,344	$\%\dot{I}_{Mısır} = 33,22 \times X^{0,121}$, $R^2 = 0,950$
Samsun	10,34	$\%\dot{I}_{Samsun} = 35,22 \times X^{0,150}$, $R^2 = 0,990$
BHT	22,439	$\%\dot{I}_{BHT} = 32,65 \times X^{0,137}$, $R^2 = 0,984$
Afyon	8,996	$\%\dot{I}_{Afyon} = 33,67 \times X^{0,180}$, $R^2 = 0,975$
Burdur	2,539	$\%\dot{I}_{Burdur} = 36,46 \times X^{0,339}$, $R^2 = 0,969$
BHA	1,313	$\%\dot{I}_{BHA} = 43,31 \times X^{0,528}$, $R^2 = 0,786$

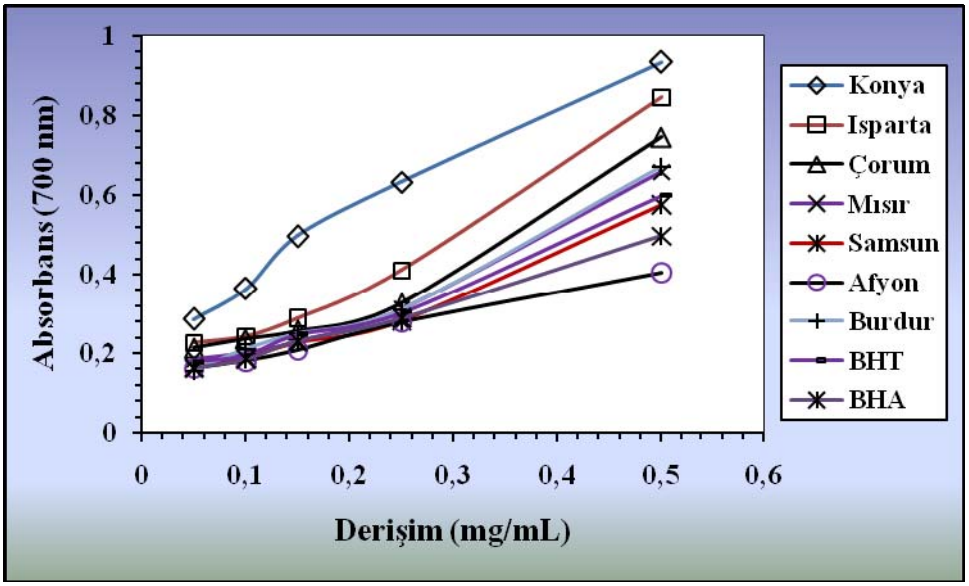
% İ: Serbest radikal süpürme yüzdesi; IC_{50}: %50 inhibisyon için gerekli olan derişim (mg/mL)

Bir bitki özütünün IC_{50} parametre değeri ne kadar düşük olursa, numune ekstraktı o derecede güçlü radikal süpürme etkisi gözterir (Othman ve ark. 2007). Çizelge 4.23'deki IC_{50} verileri değerlendirildiğinde çörekotu tohumları ve sentetik

antioksidanlar arasında en düşük IC_{50} değerinin Konya numunesine ait olduğunu görmekteyiz. Sentetik antioksidanlara (PG, BHT, BHA) kıyasla kuvvetli DPPH radikal süpürme etkisi gösterdiği tespit edilen Hindistan kökenli çörekotunun (Singh ve ark. 2005) IC_{50} (1,24±0,10 mg kuru kütle) değerinin Konya numunesinden daha yüksek ve dolaysıyla da daha düşük aktiviteye sahip olduğunu görmekteyiz.

4.2.4. İndirgeme gücü (reducing power-FRAP) kapasite tayini sonuçları

Bu yöntemde antioksidanların indirgeme kapasitesi, ferrik (Fe^{3+}) tripiridiltriazin (TPTZ) kompeksinin (Fe^{3+}-TPTZ), antioksidan aktiviteye sahip olan maddelerle reaksiyonu sonucunda oluşan mavi renkli ferröz tripiridiltriazin kompeksinin (Fe^{2+}-TPTZ) absorbansının ölçümüne dayanmakta olup (Benzie ve Strain 1999), yüksek absorbans değeri daha kuvvetli antioksidan aktiviteyi (indirgeme kapasitesi) gösterir.



Şekil 4.23. Çörekotu tohum ve sentetik antioksidanların indirgeme kapasiteleri.

Çörekotu ekstraklarının ve sentetik antioksidanların indirgeme kapasiteleri, Oyaizu (1986) yöntemine göre Bölüm 3.2.5'de ifade edilen prosedürün uygulanmasıyla belirlenmiş olup analiz sonuçları Şekil 4.23'de verilmiştir. Sonuçlar

değerlendirildiğinde, sentetik antioksidanlara kıyasla, çörekotu tohum ekstraklarının genelde daha yüksek indirgeme kapasitesi gösterdiği ve indirgeme kapasitesinin derişim artışıyla orantılı olarak arttığı (Singh ve ark. 2005) belirlenmiştir.

Hindistan kökenli çörekotu aseton ekstraktının indirgeme kapasitesinin belirlenmesi üzerine Singh ve ark. (2005)'nın yaptığı çalışma neticesinde, özüt numunelerinin sentetik antioksidanlara (BHA ve BHT) kıyasla iyi indirgeme yeteneği sergilediği belirlenmiştir. Ekstraktın indirgeme gücünün, onun hidrojen verme yeteneğinden kaynaklandığı (Hyang-Sook ve ark. 2000) ve aynı zamanda ekstrakta bulunan bileşenlerin (fenolik maddeler vb.), serbest radikal zincir reaksiyonlarını sonlandırmak ve stabilize etmek için serbest radikallerle reaksiyona girebilen iyi indirgeyiciler olarak davranabildikleri ifade edilmiştir.

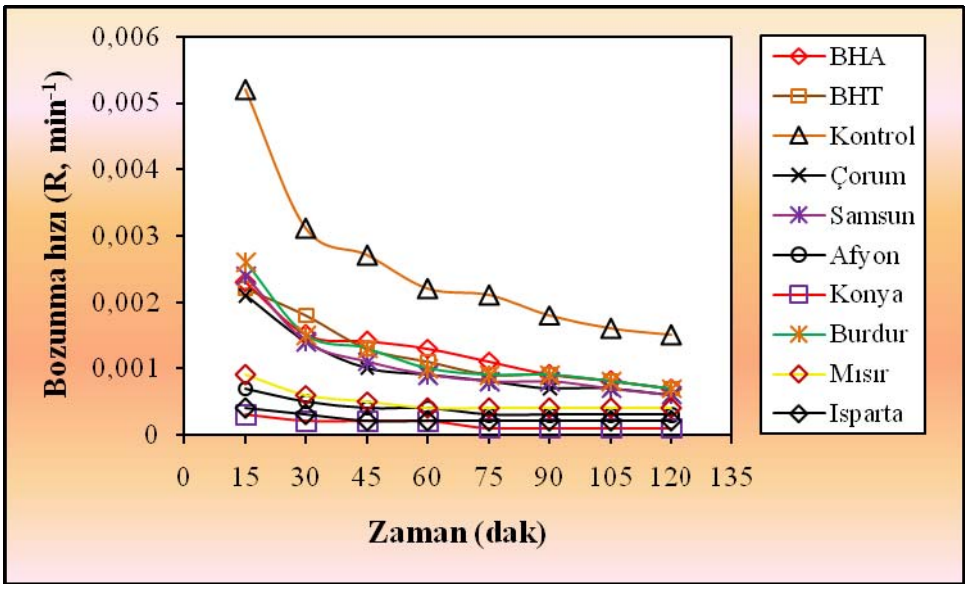
Numunelerin indirgeme kapasite sonuçlarına baktığımızda, konsantrasyon artışıyla indirgeme gücünün arttığı ve sonuçlarının toplam fenolik ve DPPH sonuçlarıyla uyumluluk içinde olduğunu görmekteyiz.

4.2.5. Toplam antioksidan aktivite (*β*-karoten-Linoleik asit yöntemi) sonuçları

Bu yöntemde ekstrakt bünyesinde yer alan antioksidan etkiye sahip bileşikler, sistemde oluşan linoleat ve diğer serbest radikalleri nötralize ederek *β*-karotenin bozunma derecesini (karakteristik sarı rengin açılması) azaltabilir. Dolaysıyla *β*-karotenin bozunma hızı, ekstrakların antioksidan aktivite gücüne bağlı olarak değişir.

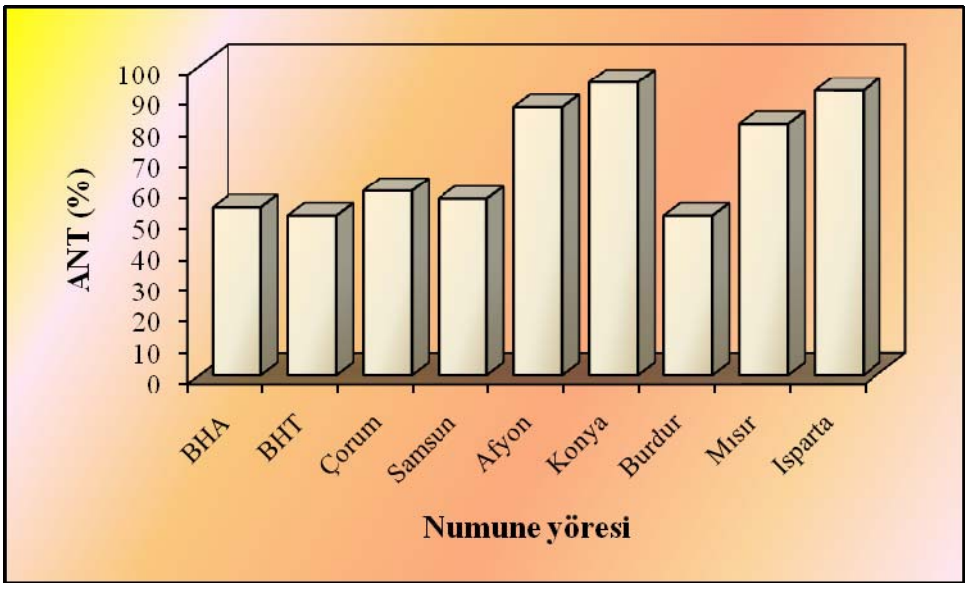
β-karotenin renk açılımı ve bozunma hızı arasında, en düşük *β*-karoten bozunma hızına sahip ekstraktın en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu (Othman ve ark. 2007) şeklinde bir ilişki vardır.

Çörekotu ekstraklarının ve sentetik antioksidanların, *β*-karoten-linoleik asit model sisteminin uygulanmasıyla analiz edilen *β*-karotenin bozunma hızı ve toplam antioksidan aktivite sonuçları sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24. β-Karoten bozunma hızı

Şekil 4.24'de verilen bozunma hızı değerlerine baktığımızda, inkübasyon süresi arttıkça, numunenin absorbans değerlerindeki dolaysıyla bozunma hızı değerlerindeki düşüşün, kontole göre daha yavaş bir şekilde gerçekleştiğini görmekteyiz.



Şekil 4.25. *β*-Karoten-Linoleik asit yöntemiyle, farklı kökenli çörekotu ve sentetik antioksidan maddelerin antioksidan aktivitesi.

Bu hız değerlerindeki düşüşün kontrole göre daha düşük seviyelerde gerçekleşmesi; Eryiğit (2006), Amin ve Tan (2002), Nagai ve ark. (2003), Gülçin ve ar. (2004) ve diğer bu konu ile ilğili çok sayıda literatür çalışmasınında da ifade edildiği gibi ekstraklardaki antioksidan etkili fenolik yapılı bileşiklerin (aminoasitler, fenolik asitler, flavanoitler, pirokatekol, kateşin vb.) varlığından kaynaklanabilir.

Şekil 4.25'de verilen antoksidan aktivite sonuçları değerlendirildiğide, numunelerin toplam antioksidan aktivite kapasiteleri ile fenolik madde içeriği arasında ($R^2 \geq 0,5$ olduğu için) pozitif bir korelasyonun ($y= 0,167x+43,09$ $R^2= 0,563$) olduğu ve bütün çörekotu ekstraklarının sentetik antioksidanlara kıyasla daha kuvvetli antioksidan aktiviteye sahip olduklarını ve aktivite açısından sıralamanın büyükten küçüğe doğru sırasıyla Konya, Isparta, Afyon, Mısır, Çorum, Samsun, BHA, Burdur ve BHT gerçekleştiğini görmekteyiz.

Sonuç olarak antioksidan aktivite çalışmalarından elde edilen bütün sonuçlar göz önüne alındığında Konya numunesinin, diğerlerine kıyasla daha kuvvetli antioksidan aktiviteye sahip olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında kullanılan materyal birçok açıdan önem arz etmektedir. Bunlar;

1) Bugün dünya da ticareti yapılan bu ürünün, yağının yüksek oranda linoleik asit içeriği bakımından cilt nemini dengelemesi (Ramadan ve Mörsel 2002) ve birçok kanıtlanmış farmakolojik özellikleri nedeniyle (Khan 1999, Randhawa ve Al-Ghamdi 2002) kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi birçok endüstriyel alan için hammadde kaynağı olma özelliğine sahip olması.

2) Allopatik (zıt tedavi yöntemi) tedaviye alternatif olarak bitkisel tedavi kullanımının son 20 yılda hızlı bir şekilde ilerlemesi, çiftçileri geniş yelpaze de tıbbi bitkiler yetiştirmeye motive etmiştir. Bu tür bitki sınıfında yer alan çörekotunun; çok sayıda endüstriyel kullanım alanı bulması (yağ ve protein kaynağı, yüzey kaplama endüstrisinde yarı-kuruyan yağ, çok sayıda oleokimyasalların (yağ asidi metil esterleri, yağ alkolleri, alkanolamidler ve sukroz esterler vb.) üretiminde kullanılması) gibi nedenlerle çiftçilerin en fazla ilgi duyduğu tıbbi bitki başında gelmesi (Ashraf ve ark. 2006).

3) Bu ticari tarım ürününün çeşitli endüstriyel alanlarında yaygın olarak değerlendirilmesi sonucunda önemli miktarda oluşacak küspe (yan ürün) materyalinin, direkt hayvan yemi olarak kullanılamadığı (Atta 2003) için, alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi sonucunda hem ülke hem de ürünün tarımının yapıldığı yörenin sosyo-ekonomik bakımından kalkınmasına büyük katkı sağlayacak olmasıdır.

Numunenin bu açılardan önemini vurgulamak için yapılan antioksidan aktivite ve piroliz çalışmalarından elde edilen önemli bazı sonuçları maddeler halinde sıralayacak olursak;

- Farklı kökenli çörekotu numunelerinin sabit yağ içeriklerinin belirlenmesinde soxhlet ekstraksiyon yöntemi uygulanmış ve yağ içeriklerinin %26,11-36,56 arasında olduğu ve aynı zamanda bu sonuçların literatürle uyumluluk gösterdiği ortaya konmuştur.

- Yağsız numunelerin metanol ekstraklarına çeşitli antioksidan aktivite belirleme yöntemlerinin (Folin-Ciocalteu, DPPH, İndirgeme gücü ve β-Karoten-linoleik asit) uygulanması sonucunda elde edilen sonuçların sentetik antioksidanlara (BHA ve BHT) kıyasla çok yüksek olduğu ve numuneler arasında en yüksek toplam antioksidan aktivitenin Konya kökenli numune (%94,59) tarafından gösterildiği tespit edilmiştir. Elde edilen antioksidan aktivite sonuçlarının, yine literatürde yer alan sınırlı sayıdaki çörekotu antioksidan aktivite çalışma sonuçlarıyla uyum içinde olduğu gözlenmiştir.
- Numunelerin toplam fenolik içeriği ile toplam antioksidan aktivitesi arasında, genelde pozitif bir ilişkinin olduğu ve yüksek fenolik içeriğe sahip ekstrakların daha güçlü aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Bu güçlü aktiviteden, Singh ve ark. (2005) tarafından da belirtildiği gibi çörekotu ekstrakların en önemli fenolik grubunu oluşturan karvakrol, timol ve 4-*tert*-butilkatekol gibi antioksidan aktiviteye sahip fenolik yapılı bileşiklerin sorumlu olduğu tahmin edilmektedir.
- Farklı kökenli çörekotu numunelerinin hem yağ içeriği hem de antioksidan aktivite yönünden farklılık gösterdikleri gözlemlenmiş olup, bu farklılığın Ashraf ve ark. (2006) ve Başer 2002b taraflarından da belirtildiği gibi bitkinin yetiştirildiği bölgenin iklim şartlarının, bölgesel çevre şartlarının ve bitkinin tarımı sürecinde uygulanan tekniklerin (gübre uygulaması, sulama süresi ve sıklığı, vb.) farklı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Çörekotu tohum ve küspe numunelerinin ön analizler yapılmış olup elde edilen değerlerin piroliz için uygun sınır aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin ısıl değerleri sırasıyla 26,89 ve 21,86 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Numunelerin ısıl değerlerinin birçok yağlı tohum ve küspesinin ısıl değerlerinden yüksek olduğu görülmüştür.
- Numunelerin piroliz ürünleri verimi üzerine piroliz parametrelerinin (sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu, inert gaz (azot gazı) akış hızı, alıkonma zamanı ve yoğunlaşma sıcaklığı) etkisi ve sıvı ürün bakımından optimum piroliz şartlarını belirlemek amacıyla bir dizi piroliz deneyleri yapılmış ve sonuçta sıvı ürün bakımından optimum değerler sırasıyla 450ºC final sıcaklık, 35ºC/dak ısıtma hızı, dp>850 µm parçacık boyutu, 30 dak alıkonma zamanı, 200 cm^3/dak azot

gazı akış hızı ve −20ºC yoğunlaşma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılan deneyler sonucunda, %44,37' lik verimle bio-oil elde edilmiş olup, bu değerin literatürde benzer sistemlerde farklı yağlı tohum pres küspesi ve diğer fabrika atıkları ile yapılan piroliz çalışmaları neticesinde elde edilen verimlerden yüksek olduğu gözlenmiştir.

- Küspenin optimum şartlarda bio-oil verimi üzerine doğal zeolit ve genleştirilmiş perlit'in katalitik etkisi araştırılmış ve yapılan deneyler sonucunda, her iki katalizörün %10 oranında kullanılması durumunda elde edilen bio-oil verimleri karşılaştırıldığında, genleştirilmiş perlitten elde edilen sıvı ürün veriminde, doğal zeolit göre yaklaşık olarak %43'lük bir artışın meydana geldiği gözlenmiştir.
- Elde edilen bio-oilin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin analiz edilmesi neticesinde; bio-oilin oksijen içeriğinin (%10,54) küspeye göre %70 oranında daha düşük, H/C=1,65 olduğu ve ısıl değerinin ise %74,84'lük bir artışla 38,22 MJ/kg olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda bio-oilin ısıl değerinin, benzer sistemlerde elde edilen birçok piroliz bio-oili ısıl değerine kıyasla bir miktar yüksek olduğu ancak benzin (47 MJ/kg), dizel yakıtı (43 MJ/kg) ve petrol (42 MJ/kg) gibi yakıtlara göre ise bir miktar düşük olduğu ancak kömür (32-37 MJ/kg) ile kıyaslandığında ise yakın olduğu görülmüştür.
- Bio-oilin H/C = 1,65 oranının, ham petrol için verilen H/C = 1,5-1,9 (Demiral ve Şensöz 2004, Ateş ve ark. 2005, Angın ve Şensöz 2006, Tsai ve ark. 2007) değer aralığında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bio-oilin yoğunluğu (970,25 g/cm^3, 20ºC) ve viskozite değeri (63,42 cSt, 50ºC) gibi bazı fiziksel özelliklerinin; 65 cSt (50ºC) viskoziteli ve 998 kg/m^3 (15ºC) yoğunluklu altı numaralı ve 670 kodlu fuel-oil (Özçimen ve Karaosmanoğlu 2004) yakıtına kıyasla benzer özellikler gösterdiği dolaysıyla piroliz bio-oilinin ısınma yakıtı olarak değerlendirilmesinin mümkün olduğunu söyleyebiliriz.
- Optimum şartlarda elde edilen bio-oilin, %24,9 oranında asfaltenlerden ve %75,1 oranında ise *n*-pentanda çözünen bileşiklerden oluştuğu ve *n*-pentanda çözünen kısmın kolon kromatoğrafisi sonucunda, %21,12 alifatikler, %10,96 aromatikler ve %67,92 oranında polar yapıdaki bileşiklerden ibaret olduğu tespit edilmiştir. *n*-Pentan da çözünen fraksiyonun en fazla oranda etilasetat

eluatında bulunan fenolik ve aromatik yapıdaki oksijenli bileşiklerden ibaret olması, bio-oilin katma değer kimyasalları için uygunluğunu (İslam ve ark. 1999) göstermektedir.

- GC-MS analiz neticesinde bio-oilin *n*-pentan alt fraksiyonunun *n*-alkanlar, aklenler ve dallanmış hidrokarbonlardan oluştuğunu ve karbon dağılımının C_7-C_{26} arasında olduğu ve Onay (2007b) tarafından ifade edilen sonuçlara benzer şekilde fraksiyonun GC-MS kromatoğramın da çoğunlukla çift pik gözlendiği, birinci piklerin *n*-aklenlere ikincilerin ise C_{11}-C_{21} arasında karbon dağılımı gösteren *n*-alkan bileşiklere ait olduğu gözlenmiştir. Literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içinde olan n-pentan fraksiyonu karbon dağılımının; dizel yakıtının karbon dağılımına benzer dağılım gösterdiği ifade edilen benzer birçok çalışmanın (Gerçel 2202b, Pütün ve ark. 2005, Şensöz ve ark. 2006, Apaydın-Varol 2007) karbon dağılımı ile benzerlik gösterdiği gözlenmiştir.
- Piroliz bio-oilinin ^{1}H−NMR ve hem bio-oilin hem de alt fraksiyonlarına ait FTIR spektrumlarının incelenmesi neticesinde, sıvı ürünün yüksek oranda aromatik halkaya farklı konumlarda bağlı olan alkil grupları içerdiği ve ayrıca alkol, fenol, keton, aldehit vb. gibi oksijenli yapıdaki bileşikler ile ester ve eterlerin varlığı gözlenmiş, sonuç olarak bio-oilin aromatik yapıya sahip olmakla birlikte daha çok alifatik ve polar yapıdaki bileşiklerden oluşan karmaşık bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.
- Sonuç olarak, piroliz çalışmalarında elde edilen bio-oilin; hem karakterizasyon hem de fiziksel özellik belirleme çalışmaları neticesinde, çok sayıda kimya endüstrisi için kimyasal hammadde girdisi olabileceği, yüksek ısıl değer ve diğer yakıtsal özellikleri açısından da yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.
- Farklı kökenli çörekotu tohumları üzerinde yapılan antioksidan aktivite çalışmaları neticesinde, sentetik antioksidanlara kıyasla güçlü aktivite gösteren bu tıbbi bitkinin; tarımı için en uygun yöre ve tarımsal faktörlerin belirlenmesi için daha detaylı çalışmaların yapılması aynı zamanda endüstriyel kullanım alan çeşitliliğinin artırılması üzerine yapılacak olan detaylı çalışmalar hem ülke ekonomisine hem de tarımının yapıldığı yörelerin sosyo-ekonomik açıdan kalkınmasında büyük katkı sağlayacaktır.

- Bitkinin tarımının ve endüstriyel kullanım çeşitliliğinin artırılması neticesinde önemli miktar seviyelerine ulaşacak olan yan ürün küspenin; alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi için uygulanacak olan termokimyasal dönüşüm prosesi üzerinde ekonomiklik ve endüstriyel uygulanabilirlik yönünün araştırılması için pilot ölçekli piroliz sistemlerinde daha detaylı çalışmaların yapılması, enerji bakımında hala büyük oranda dışa bağımlı olan ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır.

6. KAYNAKLAR

Acaroğlu, M. 2003. Alternatif enerji kaynakları. Nobel Yayın Dağıtım, ISNB: 975-6574-25-9, Temmuz 2003, Kızılay, Ankara.

Acıkgöz, C., Onay, O., Kockar, O.M. 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71: 417-429.

Açıkgöz C., Koçkar, O.M. 2007. Flash pyrolysis of linseed (*Linum usitatissimum* L.) for production of liquid fuels. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 78: 406-412.

Açıkgöz Ç. 2001. Keten tohumunun alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

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.

Akçasu, A., Kavalalı, G. 1985. Studies on fatty acids of *Nigella damascena* L. seed oil. İstanbul Üniversitesi, Tıp Fakültesi Yay., pp. 67-71.

Akgün, N.A., Görel, Ö., Doymaz, İ., Demirel, F. 2004. Prinanın sentetik yakıt olarak kullanımı. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 26-28 Mayıs, 459-465.

Akkuş, İ. 1995. Serbest radikaller ve fizyopatolojik etkileri. Mimoza Yayınları, Konya.

Aktuzlu, F. 1981. Çörekotu (Nigella *sativa*) uçucu yağın bileşiminin saptanması. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Kürsüsü, Ankara.

Albanes, D., Heinone, O.P., Taylor, P.R., et al. 1996. Alpha-tocopherol and beta-carotene supplements and lung cancer incidence in the Alpha-Tocopherol, Beta-Carotene Cancer Prevention Study: effects of base-line characteristics and study compliance. J Natl Cancer Inst. 88:1560-1570.

Ali, B.H., Blunden, G. 2003. Pharmacological and toxicological properties of *nigella sativa*. Phytotherapy Research 17: 299-305.

Al-Naggar, T.B., Gomez-Serranillos, M.P., Carretero, M.E., Villar, A.M. 2003. Neuropharmacological activity of *Nigella sativa* L. extracts. Journal of Ethnopharmacology 88: 63-68.

Al-Saikhan, M.S., Howard, L.R., Miller, J.C.Jr. 1995. Antioxidant activity and total phenolics in different genotypes of potato (Solanum tuberosum, L.). Journal of Food Science 60(2): 341-343.

Amarowicz, R., Pegg, R.B., Rahimi-Moghaddam, P., Barl, B., & Weil, J.A. 2004. Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. Food Chemistry 84: 551-562.

Amin, I., Tan, S.H. 2002. Antioxidant activity of selected seaweeds. Malaysian Journal of Nutrition 8: 167-177.

Amin, I., Zamaliah, M.M., Chin, W.F. 2004. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. Food Chemistry 87: 581-586.

Angın, D. 1999. Kolza (Rape seed) tohumundan piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt üretiminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Angın, D., Şensöz, S. 2004. Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) tohumu pres küspesinden sentetik sıvı yakıt eldesi ve sıvı ürün (bio-oil) karakterizasyonu. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 26-28 Mayıs, 449-457.

Angın, D., Şensöz, S. 2006. Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz (N_2) akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 18(4): 535-542.

Apaydin-Varol, E., Pütün, E., Pütün, A.E. 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell. Fuel doi: 10.1016/j.fuel.2006.11.041.

Aruoma, O.I. 1998. Free radicals, oxidative stress, and antioxidants in human health and disease. Journal of the American Oil Chemists Society (JAOCS) 75(2): 199-212.

Asadullah, M., Rahman, R.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., Alam, M.R. 2007. Production of bio-oil from fixed-bed pyrolysis of bagasse. Fuel doi: 10.1016/j.fuel.2007.02.007.

Ashraf, M., Ali, Q., Iqbal, Z. 2006. Effect of nitrogen application rate on the content and composition of oil, essential oil and minerals in black cumin (*nigella sativa* L.) seeds. Journal of the Science of Food and Agriculture 86: 871-876.

ASTM. 1983. Standard test metod for ash in wood. In ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standards. Easton, M.D., USA, D 1102-84.

ASTM. 1983. Standard test metod for moisture content of wood. In ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standards. Easton, M.D., USA, D 2016-74.

ASTM. 1983. Standard test metod for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel-3. In ASTM Annual Book of Ame. Soc. For Testing and Materials Standards. Easton, M.D., USA, E 897-82.

Ateş, F., Pütün, A.E., Pütün, E. 2005. Fixed bed pyrolysis of Euphorbia rigida with different catalysts. Energy Conversion & Management 46: 421-432.

Ateş, F., Pütün, A.E., Pütün, E. 2006. Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-bed reactor combined with two different catalysts. Fuel 85: 1851-1859.

Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A.E. 2004. Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71: 779-790.

Atılgan, İ. 2000. Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. 15(1): 31-47.

Atta, M.B. 2003. Some characteristics of nigella (*nigella sativa* L.) seed cultivated in Egypt and its lipid profile. Food Chemistry 83: 63-68.

Bagby, M.O. 1987. Vegetable oils for diesel fuel: opportunities for development. International Winter Meeting of the ASAE, Hyatt Regency Chicago, 15-18 December.

Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S. 2006. Phenolic compounds in plant anda gri-industrial by-products: antioxidant activity, occurence, and potential uses. Food Chemistry 99: 191-203.

Balat, M. 2005. Use of biomass sources for energy in Turkey and a view to biomass potential. Biomass and Bioenergy 29: 32-41.

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

Başçetinçelik, A., Öztürk, H.H., Karaca, C., Kaçıra, M., Ekinci, K., Baban, A., Kaya, D., Barnes, I., Komiotti, N., Nieminen, M. 2005. Türkiye'de tarımsal atıkların

değerlendirilmesi-Eğitim Notları. Explitation of Agricultural Residues in Turkey. LIFE 03 TCY/TR/000061.

Başer, K.H.C. 2002a. Fonksiyonel gıdalar ve nutrasötikler. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, 29-31 Mayıs, Eds. K.H.C. Başer ve N. Kırımer, ISBN 975-94077-2-8, pp. 31-44, Eskişehir.

Başer, K.H.C. 2002b. Aromatic biodiversity among the flowering plant taxa of Turkey. Pure Applied Chemistry 74: 527-545.

Başoğlu, F. 2006. Yemeklik yağ teknolojileri. Nobel Yayın Dağıtım, 1. Baskı, ISBN: 975-591-942-2, pp. 343, Ankara, TÜRKİYE.

Baytop, B. 1999. Türkiye'de bitkiler ile tedavi. Nobel Tıp Kitapevleri Ltd. Şti, 2.Baskı, ISBN: 975-420-021-1, pp. 189-190, İstanbul.

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.

Beis, S.H., Düzenli, D., Onay, Ö., Koçkar, Ö.M. 2003. Fixed-bed pyrolysis of daphne (*Laurus nobilis* L.) seed. Energy Sources 25: 1053-1062.

Beis, S.H., Onay, Ö., Koçkar, Ö.M. 2002. Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. Renewable Energy 26: 21-32.

Benzie, I.F., Strain, J.J. 1999. Ferric reducing/Antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. Methods of Enzymology 299: 15-17.

Berker, K.I., Güçlü, K., Tor, İ., Apak, R. 2007. Comparative evaluation of Fe(III) reducing power-based antioxidant capacity assays in the presence of phenanthroline, *batho*- phenanthroline, tripyridyltriazine (FRAP), and ferricyanide reagents. Talanta 72: 1157-1165.

Biomass Conversion Processes (BCP). http://www.e-sources.com/biomass-intro.htm. erişim: 13 Eylül 2007.

Blin, J., Volle, G., Girard, P., Bridgwater, T., Meier, D. 2007. Biodegradability of biomass pyrolysis oils: comparison to conventional petroleum fuels and alternatives fuels in current use. Fuel (2007), doi:10.1016/j.fuel.2007.03.033.

Bonfitto, E., Iacoboni, S. 1990. Pyrolysis tests of lingo-cellulosic fast growth biomass and of residuals coming from agroindustrial process of distilleries for vinous materials and olive residues processing. Biomass for Energy and Industry, 5 th E.C. Conference 2: 789-792, G. Gosse, G. Dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York.

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.

BP 2005b. British Petroleum, Statistical Review of World Energy 2005- Workbook.

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

Breinholt, V. 1999. Desirable versus harmful levels of intake of flavonoids and phenolics acids. In: Kumpulainen, J., Salonen, J.E. (Eds.), Natural Antioxidants and Anticarcinogens in Nutrition, Health and Disease. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 93-105.

Bridgwater, A.V. 1990. Biomass pyrolysis technology. Biomass for Energy and Industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (eds), Elsevier Applied Sci., London and New York, 2: 489-496.

Bridgwater, A.V. 1996. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis 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. 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., 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 and 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., Grassi, G. 1991. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation. Elsevier Applied Science, London-England, p.377, c1991.

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

Burits, M., Bucar, F. 2000. Antioxidant activity of *nigella sativa* essential oil. Phytotherapy Research 14, 323-328.

Can, A., Özçelik, B., Güneş, G. 2005. Meyve ve sebzelerin antioksidan kapasiteleri. GAP IV Tarım Kongresi Bildirileri 1458-1461. "http://ziraat.harran.edu.tr/kongre/Bildiriler/1458_AsliCAN.pdf", erişim: 15 Eylül 2007.

Carr, A., Frei, B. Does vitamin C act as a pro-oxidant under physiological conditions? FASEB J. 13: 1007-1024.

Ceylan, A. 1987. Tıbbi bitkiler (Uçucu yağ içerenler). Eğe Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 481, İzmir.

Cheikh-Rouhou, S., Besbes, S., Hentati, B., Blecker, C., Deroanne, C., Attia, H. 2007. *Nigella sativa* L.: chemical composition and physicochemical characteristics of lipid fraction. Food Chemistry 101: 673-681.

Cheikh-Rouhou, S., Besbes, S., Hentati, B., Blecker, C., Deroanne, C., Attia, H. 2007. Nigella sativa L.: Chemical composition and physicochemical characteristics of lipid fraction. Food Chemistry 101: 673-681.

Chen, J.H., Ho, C.T. 1997. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. Journal of Agricultural Food Chemistry 45: 2374-2378.

Cheung, L.M., Cheung, P.C.K., Ooi, V.E.C. 2003. Antioxidant activity and total phenolics of edible mushroom extracts. Food Chemistry 81: 249-255.

Chornet, E., Overend, R.P. 1985. Biomass liquefaction: an overview. In fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, eds R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge, pp. 967-1002, New York, NY: Elsevier Applied Science.

Clife, E.P. 1973. Prepared for the national commission on materials policy, Timber: Yhe renewable materials, pp. 3-6.

Clifford, M. 1999. Review chlorogenic acids and other cinnamates-nature, accurence and dietary burden. Journal of the Science of Food Agriculture 79: 362-372.

Coombs, J. 1996. Bioconversion assessment study. CPL Scientific Ltd. UK (Air-CT92-8007).

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

Çağlar, A. 2004. Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi. Kastamonu Eğitim Dergisi 12(2): 385-392.

Çevre Koruma ve Ambalaj Atıkları Değerlendirme Vakfı (ÇEVKO). http://www.cevko.com.tr.tc/. erişim: 12 Eylül 2007.

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.

Çulcuoğlu, E. 1998. Kolza küspesi odun kömürünün eldesi ve tanımlanması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Çulcuoğlu, E., Ünay, E., Karaosmanoğlu, F., Angın, D., Şensöz, S. 2005. Characterization of the bio-oil of rapeseed cake. Energy Sources 27: 1217-1223.

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

Dapkevicius, A., Venskutonis, R., Van Beek, T.A., Linssen, P.H. 1998. Antioxidant of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania. Journal of the Science of Food and Agriculture 77: 10-146.

Das, P., Ganesh, A. 2003. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell-a near fuel. Biomass and Bioenergy 25: 113-117.

Das, P., Ganesh, A., Wangikar, P. 2004b. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. Biomass and Bioenergy 27: 445-457.

Das, P., Sreelatha, T., Ganesh, A. 2004a. Bio oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties. Biomass and Bioenergy 27: 265-275.

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.

Demiral, İ., Şensöz, S. 2002. Fındık (*Corylus avellana* L.) küspesinin sabit yatak reaktöründe pirolizi. IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 16-18 Ekim, pp. 871-878.

Demiral, İ., Şensöz, S. 2004. Fındık (*Corylus avellana* L.) küspesinden piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt üretimi. V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu 26-28 Mayıs, 501-507.

Demiral, İ., Şensöz, S. 2006. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (*corylus avellana* L.) bagasse: influence of pyrolysis parameters on product yields. Energy Sources Part A 28: 1149-1158.

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

Demirbaş, A. 2001a. Conversion of biomass to a pyrolytic oil for blending gasoline as an alternative fuel in internal combustion engines. Energy Sources 23: 553-562.

Demirbaş, A. 2001b. Biomass and the otherrenewable and sustainable energy options for Turkey in the twenty-first century. Energy Sources 23: 177-187.

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

Demirbaş, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetabl oils via catalytic and non-supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Conversion and Management 44(13): 2093-2109.

Demirbaş, A. 2004. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 72: 243-248.

Demirbaş, A. 2005a. Effects of irregular heating rates on pyrolysis yields from hazelnut shell. Energy Sources 27: 501-508.

Demirbaş, A. 2005b. Pyrolysis of Ground beech wood in irregular heating rate conditions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 73: 39-43.

Demirbaş, A. 2006. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76: 285-289.

Demirbaş, A., Bakış, R. 2004. Energy from renewable sources in Turkey: status and future direction. Energy Sources 26: 473-484.

Demirbaş, A., Çağlar, A., Akdeniz, F., Güllü, D. 2000. Conversion of olive husk to liquid fuel by pyrolysis and catalytic liquefaction. Energy Sources 22: 631-639.

Demirbaş, A., İlten, N. 2004. Fuel Analyses and Thermochemical Processing of Olive Residues. Energy Sources 26: 731-738.

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

Demirbaş, A., Pehlivan, E., Altun, T. 2006a. Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources. International Journal of Hydrogen Energy 31: 613-620.

Dereli, T., Baykasoğlu, A. 2002. Atıklar ve çevreye etkileri: Mühendislik cephesinden çevre sorunlarına bakış. Endüstri Mühendisliği Dergisi 13(1): 28-35.

Devlet Su İşleri Enerji Raporu (DSİER). Hidroelektrik enerji talebi ve çözümleri, 2006 Enerji Raporu, pp.1-43. http://www.dsi.gov.tr/enerji_2006.pdf, erişim: 10 Temmuz 2007.

Doğan, M. 2000. Enerji kaynakları-çevre sorunları ve çevre dostu alternatif enerji kaynakları. Standard Dergisi (39/468): 28-36.

Droge, W. 2002. Free radicals in the physiological control of cell function. Physiol Rev. 82:47-95.

Dumanlı, A.G., Gülyurtlu, İ., Yürüm, Y. 2007. Fuel supply chain analysis of Turkey. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11: 2058-2082.

Duthie, G.G., Duthie, S.J., Kyle, J.A.M. 2000. Plant polyphenols in cancer and heart disease: implications as nutritional antioxidants. Nutrition Research Reviews 13: 79-106.

Eberhardt, M.K. 2001. Reactive oxygen metabolites: chemistry and medical consequences. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., pp. 571, USA.

Ekinci, E., Okutan, H. 1991. Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu. Kömür, Orhan KURAL (Editör), İstanbul, pp. 632-652.

El-Agamey, A., Lowe, G.M., McGarvey, D.J., Mortensen, A., Phillip, D.M., Truscott, T.G. 2004. Carotenoid radical chemistry and antioxidant / pro-oxidant properties. Arch. Biochem. Biophys. 430: 37-48.

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

El-harfi, K., Mokhlisse, A., Chanaa, M.B. 2000. Yields and composition of oil obtained by isothermal pyrolysis of the Moroccan (Tarfaya) oil shales with steam or nitrogen as a carrier gas. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 56: 207-218.

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-U.S.A. DOE tarafından hazırlanan "International Energy Outlok 2006" başlıklı rapor, June 2006.

Erişen, B. 1994. Jeotermal kaynakların elektrik dışı kullanımında gelişmeler ve jeotermal enerji yasası gereksinimi üzerine düşünceler. Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3), pp. 631-640, Ankara.

Eryiğit, F. 2006. *Mentha pulegium* L. ve *Salvia tomentosa* Miller bitkilerinin metanol özütlerinin in vitro antioksidan aktivitelerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

ETBK 2007. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı internet web sayfası :http://www.enerji.gov.tr/enerjiuretimi.htm. erişim: 15 Eylül 2007.

Fang, Y.Z., Yang, S., Wu, G. 2002. Free radicals, antioxidants, and nutrition. Nutrition 18(10): 872-879.

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.

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.

Floyd, R. 1990. Role of oxygen free radicals in carcinogenesisand brain ischemia. Faseb J. 4: 2587–2597.

Formo, M.W. 1954. Ester reactions of fatty materials. Journal of the American Oil Chemists Society 31(11): 548-559.

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.

Fuhrman, B., Aviram, M. 2002. Polyphenols and flavonoids protect LDL against atherogenic modification. Handbook of Antioxidants, 2nd Ed., Ed. By Cadenas, E. and Packer, L., University of Southern California School of Pharmacy, USA.

Fukumoto, L.R., Mazza, G. 2000. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. Journal of Agricultural Food Chemistry 48: 3597-3604.

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

Gerçel, H.F. 2002a. The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake. Biomass and Bioenergy 23: 307-314.

Gerçel, H.F. 2002b. The effect of a sweeping gas flow rate on the fast pyrolysis of biomass. Energy Sources 24: 633-642.

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

Gerçel, H.F., Çayır, G., Gerçel, Ö. 2006. Energy applications of biomass: pyrolysis of apricot stone. Energy Sources Part A 28: 611-618.

Gerçel, H.F., Gerçel, Ö. 2007. Bio-oil production from an oilseed by-product: fixed-bed pyrolysis of olive cake. Energy Sources Part A 29: 695-704.

Gerçel, H.F., Pütün, E. 2002. Fast pyrolysis of sunflower-pressed bagasse: effects of sweeping gas flow rate. Energy Sources 24: 451-460.

Ghosheh, O.A., Houdi, A.A., Crooks, P.A. 1999. High performance liquid chromatographic analysis of the pharmacologically active quinines and related compounds in the oil of the black seed (*Nigella sativa* L.). Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 19: 757-762.

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.

Gökpınar, Ş., Koray, T., Akçiçek, E., Göksan, T., Durmaz, Y. 2006. Algal antioksidanlar. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi 23: 85-89.

Gülçin, İ., Küfrevioğlu, Ö.İ., Oktay, M., Büyükokuroğlu, M.E. 2004. Antioxidant, antimicrobial, antiulcer and analgesic activities of netle (Urtica dioica L.). Journal of Ethnopharmacology 90: 205-215.

Güllü, D. 2003. Effect of catalyst on yield of liquid products from biomass via pyrolysis. Energy Sources 25: 753-765.

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.

Güney, I., Terzi, Ü.K. 1994. World Energy Council-Turkish National Committee, İzmir, Proceedings of Technical Session 1.

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

Güven, Ö. 2000. Dünyada ve Türkiye'de 21.Yüzyılda kömürün enerjideki yeri ve önemi. Türkiye Sekizinci Enerji Kongresi, 121-128, Ankara.

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.

Hall, D.O., Groot, P. J. D. 1987. Introduction: The Biomass Framework, Biomass-Regenerable Energy. D.O.Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., London, 3-24.

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

Haykiri-Acma, H. 2006. The role of particle size in the non-isothermal pyrolysis of hazelnut shell. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 75: 211-216.

Haykiri-Acma, H., Yaman, S., Küçükbayrak, S. 2006. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed. Renewable Energy 31: 803-810.

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.

Herrmann, K. 1989. Occurrence and content of hydrocinnamic and hydrobenzoic acid compounds in foods. Critical Reviews of Food Science and Nutrition 28: 315-347.

Hesaplı, A., Özdamar, A., Özalp, N. 2001. Present status and potential of renewable energy sources in Turkey. Energy Sources 23: 631-648.

Horne, P.A., Williams, P.T. 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. Fuel 75: 1051-1059.

http://www.agrowaste-tr.org/tr/rehber.htm. Türkiye'de tarımsal atıkların değerlendirilmesi. LIFE 03 TCY/TR /000061. Erişim: 10 Eylül 2007.

Hyang-Sook, C., Song, H.S., Ukeda, H., Sawamura, M. 2000. Radical scavenging activities of citrus essential oils and their components: detection using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl. Journal of Agricultural Food Chemistry 48: 4156-4161.

IEA 2005. International Energy Agency, 2005.

IX. Kalkınma planı, Enerji Özel İhtisas Komisyonu Raporu (EÖİKR), 2006, Ankara.

İbadova, S. 2006. Bazı hypericum türlerinin fenolik bileşimi ile antioksidan ve serbest radikal süpürücü etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

İslam, M.N., Zailani, R., Ani, F.N. 1999. Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterization. Renewable Energy 17: 73-84.

James, C.S. 1995. Analytical chemistry of foods. Publisher Blackie Academic and Professional, London, p.p. 176.

Ji-lu, Z. 2007. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: yields and related properties and improvement of the pyrolysis system. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis xxx: xxx-xxx.

Kalus, U., Pruss, A., Bystron, J., Jurecka, M., Smekalova, A., Lichius, J.J., Kiesewetter, H. 2003. Effect of nigella sativa (black seed) on subjective feeling in patients with allergic diseases. Phytotherapy Research 17: 1209-1214.

Kamal-Eldin, A., Appelqvist, L. A. 1996. The chemistry and antioxidants properties of tocopherols and tocotrienols. Lipids 19: 671-701.

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

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., Çulcuoğlu, E. 2001. Pyrolysis of rapessed cake. Energy Sources 23: 377-382.

Karaosmanoğlu, F., Tetik, E., Güllü, E. 1999. Biofuel production using slow pyrolysis of the straw and stalk of the rape seed plant. Fuel Processing Technology 59: 1-12.

Kaygusuz, K., Kaygusuz, A. 2002. Energy and sustainable development in Turkey. Part 1: Energy utilization and sustainability. Energy Sources 24: 483-498.

Kennedy, T.A., Liebler, D.E. 1992. Peroxyl radical scavenging by beta-carotene in lipid bilayers-effect of oxygen partial-pressure. J. Biol. Chem. 267: 4658-4663.

Kıralan, M., Ercoşkun, H., Işıksal, S. 2004. Gıda antioksidanları ve etki makenizmaları. Akademik Gıda 2(7): 5-14.

Kim, M.S., Cheong, Y.P., So, H.S., Lee, K.M., Kim, T.Y., Oh, J., Chung, Y.T., Son, Y., Kim, B.R., Park, R. 2001. Protective effects of morphine in peroxynitrite-induced apoptosis of primary rat neonatal astrocytes: potential involvement of G protein and phosphatidylinositol 3-kinase (P13 kinase). Biochemical Pharmacology 61: 779-786.

Knoefh, H.A.M. 2000. Inventory of biomass gasifier manufacturers and installations. Final Report to European Commission. Contact DIS/1734/98-NL. Biomass Technology Group B.V., University of Twente, Enschede. http://gasifiers.org.

Koçkar, Ö.M., Onay, Ö., Pütün, A.E., Pütün, E. 2000. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut shell: a study on product yields and characterization of the pyrolysis oil. Energy Sources 22: 913-924.

Kojo, S. 2004. Vitamin C: basic metabolism and its function as an index of oxidative stres. Curr. Med. Chem. 11: 1041-1064.

Koleva, I.I., Van Beek, R.A., Linssen, J.P.H., De Groot, A., Evstatieva, L.N. 2002. Screening of plant extracts for antioxidant activity: a comparison study on three testing methods. Phytochemical Analysis 13: 8-17.

Kolsarıcı, Ö., Gür, A., Başalma, D., Kaya, M.D., İşler, N. 2005. Yağlı tohumlu bitkiler üretimi. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Tarım Teknik Kongresi, bildiriler kitabı, cilt 1, pp. 409-429, 3-7 ocak, Ankara.

Koşar, M., Bozan, B., Temelli, F., Başer, K.H.C. 2002. Sumak (*Rhus Coriaria*)'ın fenolik bileşikleri ve antioksidan etkileri. 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, 29-31 Mayıs, Eds. K.H.C. Başer ve N. Kırımer, ISBN 975-94077-2-8, sayfa 113-124, Eskişehir.

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

Krisnangkura, K., Simamaharnnop, R. 1992. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. Journal of the American Oil Chemists Society 69(2): 166-169.

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.

Li, L., Zhang, H. 2005. Production and characterization of pyrolysis oil from herbaceous biomass (*Achnatherum Splendens*). Energy Sources 27: 319-326.

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. Fuel Processing Technology 85: 1201-1211.

Li., L., Zhang, H., Zhuang, X. 2005. Pyrolysis of waste paper: characterization and composition of pyrolysis oil. Energy Sources 27: 867-873.

Ma, F., Hanna, M.A. 1999. Biodiesel production: areview Bioresource Technology 70: 1-15.

Machmudah, S., Shiramizu, Y., Goto, M., Sasaki, M., Hirose, T. 2005. Extraction of *nigella sativa* L. using supercritical CO_2: a study of antioxidant activity of the extract. Seperation Science and Technology 40: 1267-1275.

Maher, K.D., Bressler. 2007. Pyrolysis of triglyceride materials fort he production of renewable fuels and chemicals. Bioresource Technology 98: 2351-2368.

Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C., Jimenez, L. 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. American Journal of Clinical Nutrition 79: 727-747.

Maniatis, K., Buekens, A. 1988. Fast pyrolysis of biomass. The International Conference on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, pp.179-191.

Maslarova, N.V.Y. 2001. Inhibiting oxidation. In J. Pokorny, N. Yanishlieva, and M. Gordon (eds), Antioxidants in food. CRC Press, USA.

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

Mattila, P., Hellström, J. 2007. Phenolic acids in potatoes, vegetables, and some of their products. Journal of Food Composition and Analysis 20: 152-160.

Mau, J.L., Tsai,S.Y., Tseng, Y.H., Huang, S.J. 2005. Antioxidants properties of methanolic extracts from *Ganoderma tsugae*. Food Chemistry, 93: 641-649.

Mayne, S.T. 1996. Beta-carotene, carotenoids, and disease prevention in humans. FASEB J. 10: 6-XX.

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

McKendry, P. 2002b. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology 83: 37-46.

Megahed, O.A., Abdelmonem, N.M., Nabil, D.M. 2004. Thermal cracking of rapeseed oil as alternative fuel. Energy Sources 26: 1033-1042.

Megahed, O.A., Abdelmonem, N.M., Nabil, D.M. 2004. Thermal cracking of rapeseed oil as alternative fuel. Energy Sources 26: 1033-1042.

Mert, N., Ağaoğlu, Z.T., Gündüz, H., Ertekin, A., Dede, S. 2000. Nigella sativa (çörekotu), vitamin C, E ve selenyum, nitrosoguanidin uygulanan tavşanların tüylerindeki iz element seviyelerine etkileri. Uludağ Üniverstesi Tıp Fakültesi Dergisi 26(3): 87-90.

Michelitsch, A., Rittmannsberger, A. 2003. A simple differential pulse polarographic method for the determination of thymoquinone in black seed oil. Phytochemical Analysis 14: 224-227.

Michelitsch, A., Rittmannsberger, A., Hüfner, A., Rückert, U., Likussar, W. 2004. Determination of isopropylmethylphenols in black seed oil by differential pulse voltammetry. Phytochemical analysis 15: 320-324.

Middleton, E., Kandaswami, C. 1994. The impact of plant flavonoids on mammalian biology: implications for immunity, inflammation and cancer. In: Harbıorne, J.B. (Ed.), the flavonoids. Chapman and Hall, pp. 619-652, London.

Miller, H.M. 1971. A simplified method for the evaluation of antioxidants. Journal American Oil Chemists' Society 45: 91-94.

Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G. 1990. Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels. Fuel 70: 713-719.

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

Molynex, P. 2004. The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. Songklanakarin Journal of Science Technology 26(2): 211-219.

Moore, A. 1997. Environmentally sound production of liquid biofuels: The view of the European Commission Proceedings of the International Workshop on Environmental Aspects of Energy Crap Production, Brasimone, Italy, October 1997, p.43-67.

Mortensen, A., Skipsted, L.H., Truscott, T.G. 2001. The interaction of dietary carotenoids with radicals species. Arch. Biochem. Biophys. 385: 13-19.

Mukhopadhyay, M. 2000. Natural extracts using supercritical carbon dioxide, CRC Press, USA.

Nagai, T., Reiji, I., Hachiro, I., Nobutaka, S. 2003. Preparation and antioxidant properties of wayer extract of propolis. Food Chemistry 80: 29-33.

Nakatani, N. 1994. Antioxidative and antimicrobial constituents of herbs and spices, in spices, Herbs and Edible Fungi, Charalambous, G. (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 251.

Namiki, M. 1990. Antioxidants/antimutagens in food. Food Sci. Nutr. 29: 273-300.

Nawar, W.W. 1969. Thermal decomposition of lipids-a review. Journal of Agricultural Food Chemistry 17(1): 18-21.

Nawar, W.W. 1996. Lipids in food chemistry. 4th edition, O.R. Fennema (Ed.), Marcel Dekker Inc., pp.1067, New York, USA.

Nergiz, C., Ötleş, S. 1993. Chemical composition of *nigella sativa* L. seeds. Food Chemistry 259-261.

Nickavar, B., Nojab, F., Javidnia, K., Amoli, M.A.R. 2003. Chemical composition of the fixed and volatile oils of *nigella sativa* L. from Iran. Zeitschrift Für Naturforschung 58c: 629-631.

Noyan, F.Ö. 2000. Türkiye'de enerji çevre sorununun ve nükleer alternatifinin enerji ekonomisindeki yeri. Türkiye 8. Enerji Kongresi, pp. 197-207, Ankara.

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.

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.

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.

Onay, Ö. 2007a. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. Fuel Processing Technology 88: 523-531.

Onay, Ö. 2007b Fast and catalytic pyrolysis of pistachio khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor. Fuel 86: 1452-1460.

Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M. 2001. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59: 995-1007.

Onay, Ö., Beis, S.H., Koçkar, Ö.M. 2004. Pyrolysis of walnut shell in a well-swept fixed-bed reactor. Energy Sources 26: 771-782.

Onay, Ö., Koçkar, O.M. 2003a. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. Renewable Energy 28: 2417-2433.

Onay, Ö., Koçkar, O.M. 2004. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). Biomass and Bioenergy 26: 289-299.

Onay, Ö., Koçkar, O.M. 2006. Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. Fuel 85: 1921-1928.

Onay, Ö., Koçkar, Ö.M. 2003b. Production of bio-oil from biomass: slow pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.) in a fixed-bed reactor. Energy Sources 25: 879-892.

Othman, A., Ismail, A., Ghani, N.A., Adenan, I. 2007. Antioxidant capacity and phenolic content of cocoa beans. Food Chemistry 100: 1523-1530.

Othmer, K. 1983. Silver and Silver Alloys to Sulfolanes and Sulfones, Encyclopedia of Chemical Technology, H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger and G.T. Seaborg (Eds.) 3rd Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 3 edition, Vol. 21, 442-455.

Ouensanga, A., Largitte, L., Arsene, M.A. 2003. The dependence of char yield on the amounts of components in precursors for pyrolysed tropical fruit stones and seeds. Microporous and Mesoporous Materials 59: 85-91.

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.

Oyaizu, M. 1986. Studies on products of browning reactions: antioxidative activities of products of browning reaction prepared from glucosamine. Japanese Journal of Nutrition, 44: 307-315.

Özbay, N., Pütün, A.E., Pütün, E. 2001a. Structural analysis of bio-oils from pyrolysis and steam pyrolysis of cottonseed cake. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 60: 89-101.

Özbay, N., Pütün, A.E., Pütün, E. 2006a. Bio-oil production from rapid pyrolysis of cottonseed cake: product yields and compositions. International Journal of Energy Research 30: 501-510.

Özbay, N., Pütün, A.E., Uzun, B.B., Pütün, E. 2001b. Biocrude from biomass: pyrolysis of cottonseed cake. Renewable Energy 24: 615-625.

Özbay, N., Uzun, B.B., Apaydın-Varol, E., Pütün, A.E. 2006b. Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions. Fuel Processing Technology 87: 1013-1019.

Özcan, A., Pütün, A.E., Bartle, K.D., Pütün, E. 2000. Structural analysis of bio-oils from fixed-bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* and sunflower pressed bagasse. Energy Sources 22: 809-824.

Özçimen, D., Karaosmanoğlu, F. 2004. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. Renewable Energy 29: 779-787.

Özgüven, M., Sekin, S., Gürbüz, B., Şekeroğlu, N., Ayanoğlu, F., Ekren, S. 2005. Tütün, tıbbi ve aromatik bitkiler üretimi ve ticareti. Türkiye Ziraat Mühendisliği 6. Tarım Teknik Kongresi, bildiriler kitabı, cilt 1, pp. 481-501, 3-7 ocak, Ankara.

Özmen, S. 1996. Süperkritik karbondioksit ile çörekotu yağının ekstraksiyonu ve rafinasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Öztopal, A., Şahin, A.D., Akgün, N., Şen, Z. 2000. On the regional wind energy potential of Turkey. Energy 25: 189-200.

Özyürek, M. 2005. Bazı içeceklerin antioksidan aktivitelerinin tayininde yeni bir yöntem geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Pamukcu, C., Konak, G. 2006. A Review of the Energy Situation in Turkey. Energy Exploration & Exploitation 24(4+5): 223-242.

Pehlivan, E. 2005. Portakal ve fındık kabuğunun sıvı yakıta dönüşüm koşullarının araştırılması. Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

Pehlivan, E., Pütün, A.E., Özbay, N., Pütün, E. 2000. Tütün tarla atıklarından hızlı piroliz yöntemiyle yapay sıvı yakıt üretimi. IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, pp. 293-298, İstanbul.

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

Pokorny, J. 1991. Natural antioxidants for food use. Trends Food Sci. Technol. 2: 223-226.

Pourmorad, F., Hosseinimehr, S.J., Shahabimajd, N. 2006. Antioxidant activity, phenol and flavonoid contents of some selected Iranian medicinal plants. African Journal of Biotechnology 5(11): 1142-1145.

Pütün, A.E., Apaydın, E., Pütün, E. 2002. Bio-oil production from pyrolysis and steam pyrolysis of soybean-cake: product yields and composition. Energy 27: 703-713.

Pütün, A.E., Koçkar, Ö.M., Yorgun, S., Gerçel, H.F., Andresen, J., Snape, C.E., Pütün, E. 1996. Fixed-bed pyrolysis and hydropyrolysis of sunflower bagasse: Products yields and compositions. Fuel Processing Technology 46: 49–62.

Pütün, A.E., Özbay, N., Apaydın-Varol, E., Uzun, B.B., Ateş, F. 2007a. Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. International Journal of Energy Research 31: 506-514.

Pütün, A.E., Özbay, N., Koçkar, Ö.M., Pütün, E. 1997. Fixed-bed pyrolysis of cottonseed cake: Product yields and compositions. Energy Sources 19: 905-915.

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.

Pütün, A.E., Uzun, B.B., Apaydin, E., Pütün, E. 2005. Bio-oil from olive oil industry wastes: pyrolysis of olive residue under different conditions. Fuel Precessing Technology 87: 25-32.

Pütün, E., Akar, A., Ekinci, E., Bartle, K.D. 1988. Chemistry and geochemistry of turkish oil shale kerogens. Fuel 67: 1106-1110.

Pütün, E., Ateş, F., Pütün, A.E. 2007b. Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. Fuel. doi: 10.1016/j.fuel.2007.05.042.

Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E. 2006a. Fixed-bed catalytic pyrolysis of cotton-seed cake: effects of pyrolysis temperature, natural zeolite content and sweepinggas flow rate. Bioresource Technology 97: 701-710.

Pütün, E., Uzun, B.B., Pütün, A.E. 2006b. Production of bio-fuels from cottonseed cake by catalytic pyrolysis under steam atmosphere. Biomass and Bioenergy 30: 592-598.

Ramadan, F.M., Mörsel, J.T. 2002a. Characterization of phospholipids composition of black cumin (nigella sativa L.) seed oil. Nahrung/Food 46(4): 240-244.

Ramadan, M.F., Mörsel, J.T. 2002b. Neutral lipid classes of black cumin (nigella sativa L.) seed oils. European Food Research Technology 214: 202-206.

Ramadan, M.F., Mörsel, J.T. 2003. Analysis of glycolipids from black cumin (Nigella sativa L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) oilseeds. Food Chemistry 80: 197-204.

Ramadan, M.F., Mörsel, J.T. 2004. Oxidative stability of black cumin (*Nigella sativa* L.), coriander (*Coriandrum sativum* L.) and niger (*Guizotia abyssinica* Cass.) crude seed oils upon stripping. European Journal of Lipid and Science Technology 106: 35-43.

Randhawa, M.A., Al-Ghamdi, M.S. 2002. A review of the pharmaco-therapeutic effects of *Nigella sativa*. Pakistan Journal of Medicinal Research 41(2): 77-83.

Rchid, H., Chevassus, H., Nmila, R., Guiral, C., Petit, P., Chokairi, M., Sauvaire, Y. 2004. Nigella sativa seed extracts enhance glucose-induced insulin release from rat-isolated Langerhans islets. Fundamental & Clinical Pharmacology 18: 525-529.

Rice-Evans, C. 2001. Flavonoids antioxidants. Curr. Med. Chem. 8: 797-807.

Rice-Evans, C., Miller, N.J., Paganga, G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. Free Rad. Biol. Med. 20: 933-956.

Rietjens, I.M.C.M., Boersma, M.G., Haan, L., Spenkelink, B., Awad, H.M., Cnubben, N.H.P., Zanden, J.J., Woude, H., Alink, G.M., Koeman, J.H. 2002. The pro-oxidant chemistry of the natural antioxidants vitamin C, vitamin E, carotenoids and flavonoids. Environmental Toxicology and Pharmacology 11: 321-333.

Salem, M.L. 2005. Immunomodulatory and therapeutic properties of the *Nigella sativa* L. seed. International Immunopharmacology 5: 1749-1770.

Samolada, M.C., Papafotica, A., Vasalos, I.A. 2000. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis. Energy & Fuels 14: 1161-1167.

Satman, A(editör). 2007. Türkiye'de enerji ve geleceği İTÜ görüşü. İstanbul Teknik Üniversitesi, Nisan 2007, İstanbul.

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.

Scheibmeir, H.D., Christensen, K., Whitaker, S.H., Jegaethesan, J., Clancy, R., Pierce, J.D. 2005. A review of free radicals and antioxidants for critical care nurses. Intensive and Critical Care Nursing (ICCN) 21: 24-28.

Schmidt, S., Pokorny, j. 2005. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids-a review. Czech J. Food Sci. 23(3): 93-102.

Schroeter, H., Boyd, C., Spencer, J.P.E., Williams, R.J., Cadenas, E., Rice-Evans, C. 2002. MAPK signaling in neurodegeneration:influences of flavonoids and of nitric oxide. Neurobiol. Aging 23: 861-880.

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.

Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H. 1988. Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil. Journal of the American Oil Chemists Society 65(11): 1781-1786.

Scott, D.S., Piskorz, J., Bergougnou, M.A., Graham, R., Overend, R.P. 1988. The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and wood. Ind. Eng. Chem. Res. 27: 8-15.

Shahidi, F. 2000. Antioxidants in food and food antioxidants. Nahrung 44: 158-163.

Shahidi, F., Naczk, M. 2004. Phenolics in food and nutraceuticals. ISBN: 1-58716-138-9, CRC Press LLC, pp. 545, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., USA.

Shahidi, F., Nazck, M. 1995. Food Phenolics: sources, chemistry, effects and applications. A Technomic Publishing Company, Lancaster, Basel.

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

Sherwin, E.R. 1978. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. Journal of the American Oil Chemists Society 55: 809-814.

Shi, H., Noguchi, N., Niki, E. 2001. Introducing natural antioxidants. In J. Pokorny, N. Yanishlieva and M. Gordon (eds), Antioxidants in Food. CRC Press, USA.

Singh, G., Marimuthu, P., Heluani, S.C., Catalan, C. 2005. Chemical constituents and antimicrobial and antioxidant potentials of essential oil and acetone extract of *nigella sativa* seeds. Journal of the Science of Food and Agriculture 85: 2297-2306.

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

Singleton, V.L., Orthofer, R.M., Ramuela-Raventos, R.M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin Ciocalteu reagent. Methods Enzymol 299: 152-178.

Soares, J.R., Dins, T.C.P., Cunha, A.P., Almeida, L.M. 1997. Antioxidant activity of some extracts of *Thymus zygis*. Free Radical Reserach 26: 469-478.

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

Statistical Review of World Energy, BP, June 2006, http://www.bp.com

Stout, B.A. 1983. Biomas energy profiles. FAO Agricultural Services, Bulletin 54.

Suarez, J.A., Luengo, C.A., Felfli, F.F., Bezzon, G., Beaton, P.A. 2000. Thermochemical properties of Curban biomass. Energy Sources 22: 851-857.

Sun, T., Ho, C.T. 2005. Antioxidant activities of buckwheat extracts. Food Chemistry 90: 743-749.

Sürmen, Y., Demirbaş, A. 2003. Cofiring of biomass and lignite blends: resource facilities, technological and environmental issues. Energy Sources 25: 175-187.

Şengül, E. 1998. Türkiye kökenli çörekotu tohumlarının antioksidan kaynağı olarak değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Şensöz, S. 2003. Slow pyrolysis of wood barks from *Pinus brutia* Ten. and product compositions. Bioresource Technology 89: 307-311.

Şensöz, S., Angın, D., Yorgun, S. 2000a. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus L.)*: fuel properties of bio-oil. Biomass and Bioenergy 19: 271-279.

Şensöz, S., Angın, D., Yorgun, S., Koçkar, Ö.M. 2000b. Biooil production from oilseedcrop: fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). Energy Sources 22: 891-899.

Şensöz, S., Demiral, İ., Gerçel, H.F. 2006. Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. Bioresource Technology 97: 429-436.

Şensöz, S., Kaynar, İ. 2006. Bio-oil production from soybean (Glycine max L.); fuel properties of bio-oil. Industrial Crops and Products 23: 99-105.

Şensöz, S., Yorgun, S., Angın, D., Çulcuoğlu, E., Özçimen, D., Karaosmanoğlu, F. 2001. Fixed bed pyrolysis of the rapeseed cake. Energy Sources 23: 873-876.

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.

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

Takruri, H.R.H., Dameh, M.A.F. 1998. Study of the nutritional value of black cumin seeds (*nigella sativa* L.). Journal of Science Food and Agriculture 76: 404-410.

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.

Taşper 2007. Süperşilte, ısı yalıtımında en etkin çözüm. Taşper Perlit Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi.www.tasper.com.tr. erişim: 15 Şubat 2007.

Thippeswamy, N.B., Naidu, K.A. 2005. Antioxidant potency of cumin varieties-cumin, black cumin and bitter cumin-on antioxidant systems. European Food Research Technology 220: 472-476.

Topal, H., Atimtay, A.T., Durmaz, A. 2003. Olive cake combustion in a circulating fluidized bed. Fuel 82: 1049-1056.

Topçu, G., Ay, M., Bilici, A., Sarıkürkcü, C., Öztürk, M., Ulubelen, A. 2007. A new flavone from antioxidant extracts of Pistacia terebinthus. Food Chemistry 103: 816-822.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L. 1997. Preparation and characterization of activated carbon from corn cob. Carbon 55: 1198-1200.

Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M. 2006. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 76: 230-237.

Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M. 2007. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. Bioresource Technology 98: 22-28.

TSE. 1971. Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı tohum küspesinde yağ mihtarını tayini. TS 769, 1.Baskı.

Turkish Scientific and Technologic Research Committee (TÜBİTAK)-Turkish Technology Development Committee (TTGV). 1998. Energy Technologies policies study group report. Science-Technology-Industry Discussion Platform, Ankara, Turkey.

TÜBİTAK Vizyon 2023 Teknoloji Öngörü Projesi, Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli Raporu, 24 Temmuz, 2003, Ankara.

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

Türe, S., Özdoğan, S., Saygın, Ö. 1994. Biyokütleden enerji üretimi. Türkiye VI. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), pp. 486-493, İzmir.

Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği (TMMOB) Enerji Raporu, Ekim 2006.

Türker, L., Bayrak, A. 1997. Çörekotu (*nigella sativa* L.)'nun sabit ve uçucu yağ kompozisyonunun araştırılması. Standard, Ekim Sayısı: 128-137.

Uzun, B.B., Pütün, A.A., Pütün, E. 2007. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79: 147-153.

Uzun, B.B., Pütün, A.E., Özbay, N., Pütün, E. 2000. Pamuk çiğidi pres küspesinin pirolizine doğal zeolitin katalitik etkisi. IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, pp. 299-304, İstanbul.

Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E. 2002. Pamuk çiğidi pres küspesinin doğal zeolit katalizörüyle pirolizine su buharı etkisinin incelenmesi. IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu. 16-18 Ekim, pp. 879-887.

Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E. 2006. Fast pyrolysis of soybean cake: product yields and compositions. Bioresource Technology 97: 569-576.

Ünay, E. 1999. Kolza küspesinin pirolizi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ünlü, C.M. 2001. Çeşitli içeceklerdeki antioksidan kapasitenin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Valko, M., Rhodes, C.J., Moncol, J., Izakovic, M., Mazur, M. 2006. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. Chemico-Biological Interactions 160: 1-40.

Varınca, K.B., Gönüllü, M.T. 2006. Türkiye'de güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma. UGHEK'2006: I Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, pp. 270–275, 21–23 Haziran, ESOGÜ, Eskişehir.

Varınca, K.B., Varank, G. 2005. Güneş kaynaklı farklı enerji üretim sistemlerinde çevresel etkilerin kıyaslanması ve çözüm önerileri. Güneş Enerjisi Sistemleri Sempozyumu ve Sergisi, 24–25 Haziran, İçel.

Velioglu, Y.S., Mazza, G., Gao, L., Oomah, B.D. 1998. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. Journal Agricultural Food Chemistry 46: 4113-4117.

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

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

WCI 2005a. World Coal Institute, Coal Facts, 2005 edition, London.

WCI 2005b. World Coal Institute, The Coal Resource-A comprehensive Overview of Coal, p.40, London.

Williams, P.T., Beşler, S. 1992a. The pyrolysis of rice husks: The influence of temperature and heating rate on product composition. Biomass for Energy, Industry and Environment, 6 th E.C. Conference 752-756, G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York.

Williams, P.T., Shamsuiddin, A.H., Taylor, D.T. 1992b. Pyrolysis of oil palm waste. Biomass for Energy, Industry and Environment, 6 th E.C. Conference 752-756, G. Grassi, A. Collina, H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York.

Wilson, J.N., Pierce, J.D., Clancy, R.L. 2001. Reactive oxygen species in acute respiratory distress syndrome. Heart Lung 30:370-375.

World Energy Council-Turkish National Committee (WECTNC). 1996. Turkey Energy Report 1995, Ankara, Turkey.

World Energy Council-Turkish National Committee (WECTNC). 2000. Energy Report 1998, Ankara, Turkey.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Liang, D.T., Zheng, C. 2006. Pyrolysis of palm oil wastes for enhanced poduction of hydrogen rich gases. Fuel Processing Technology 87: 935-942.

Yanishlieva, N.V. 2001. Inhibiting oxidation in antioxidants in food: practical applications. J. Pokorny, Yanishlieva, N., Gordon, M. (Ed.), CRC Press LLC and Woodhead Publishing Ltd., pp. 288, New York, USA.

Yorgun, S. 1983. Ayçiçeği yağ endüstrisi yan ürünlerinden piroliz yöntemi ile sentetik yakıt üretiminin incelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yorgun, S., Koçkar, Ö.M., Gerçel, H.F., Pütün, E., Tülbentçi, H.S. 1994. Statik retord da ayçiçeği pres küspesinin pirolizi. Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1) 475-485, İzmir.

Yorgun, S., Şensöz, S., Koçkar, Ö.M. 2001a. Flash pyrolysis of sunflower oil cake for production of liquid fuels. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 60: 1-12.

Yorgun, S., Şensöz, S., Koçkar, Ö.M. 2001b. Characterization of the pyrolysis oil produced in the slow pyrolysis of sunflower-extracted bagasse. Biomass and Bioenergy 20: 141-148.

Yu, L., Perret, J., Davy, B., Wilson, J., Melby, C.L. 2002. Antioxidant properties of cereal products. JFS: Food Chemistry and Toxicology 67(7): 2600-2603.

Zabaniotou, A.A., Kalogiannis, G., Kappas, E., Karabelas, A.J. 2000. Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. Biomass and Bioenergy 18: 411-420.

Zanzi, R., Sjöström, K., Björnbom, E. 2002. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. Biomass and Bioenergy 23: 357-366.

Zaoui, A., Cherrah, Y., Lacaille-dubois, M.A., Settaf, A., Amarouch, H., Hassar, M. 2000. Diuretic and hypotensve effects of Nigella sativa in the spontaneously hypertensive rat. Therapie 55(3): 379-382.

Zavor, C.A., Hutchings, I.S., Pyle, D.L., Stiles, H.N., Kandiyoti, R. 1985. Secondary char formation in the catalytic pyrolysis of biomass. Fuel 64: 990-994.

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

Zhang, S., Yan, Y., Li, T., Ren, Z. 2005. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. Bioresource Technology 96: 545-550.

Zhenyi, C., Xing, J., Shuyuan, L., Li, L. 2004. Thermodynamics calculation of the pyrolysis of vegetable oils. Energy Sources 26: 849-856.

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.

ÖZGEÇMİŞ

Yakup KAR, 1971 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. 1993 yılında girdiği ÖYS sınavı sonucunda, Atatürk Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu Tıbbi Laboratuvar Bölümü'nü kazandı. 1995 yılında Tıbbi Laborauvar Bölümü'nü başarıyla tamamlayarak birincilik derecesi ile mezun oldu. Yine aynı yıl girdiği 1995 ÖYS sınavı neticesinde, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendsiliği Bölümü'nü kazandı. Kimya Mühendisliği Bölümü'nü başarıyla tamamlayarak 1999 yılında bu bölümden de birincilik derecesiyle mezun oldu. Mezun olduktan sonra 1999 yılıında Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilin Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine de başladı. 2003 yılında Yüksek Lisans eğitimini başarıyla tamamlayarak mezun olduktan sonra 2003 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başlamıştır. Evli ve bir kız çocuğu babasıdır.