

151691

**TÜTÜN TARLA ATIKLARINDAN
YAPAY YAKIT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Eylem PEHLIVAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2000

**TÜTÜN TARLA ATIKLARINDAN
YAPAY YAKIT ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI 6**

Eylem PEHLİVAN

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği

Anabilim Dalı

Şubat-2000

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir. Proje no: 990212

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Eylem Pehlivan'ın "Tütün Tarla atıklarından Yapay yakıt Üretimini Araştırılması" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi, 18.02.2000 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. Ayşe E. Pehlivan

Üye : Yard. Doç. Dr. ZAKİR BOYRAZ

Üye : Yard. Doç. Dr. NURPİL ÖZBAŞ

Üye :

Üye :

Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 23.02.2000 tarih ve 5/5....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TÜTÜN TARLA ATIKLARINDAN YAPAY YAKIT ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI

EYLEM PEHLİVAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe E. PÜTÜN
2000

Yapılan bu çalışmada endüstri bitkisi olan tütünün tarla atığı hammadde olarak seçilmiş ve yapay yakıt üretimi amacıyla değişik koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında $0,425 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutundaki hammaddenin $7^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, 400,500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında; 50, 100, 200, $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz (N_2) akış hızlarında pirolizi gerçekleştirilmiş ve piroliz sıcaklığı ile sürükleyici gaz akış hızlarının, piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. İkinci aşamada ise $0,425 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutundaki hammaddeye $100,300,500^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarında; 400,500,550, 700°C piroliz sıcaklıklarında; 50,100,200, $400 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz (N_2) akış hızlarında hızlı piroliz uygulanmış ve piroliz sıcaklığının, ısıtma hızının, sürükleyici gaz akış hızlarının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. En uygun koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin, elementel analizleri yapılmış, FTIR spektrumları alınmıştır. Daha sonra sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulanmış ve alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek elde edilen H/C oranları petrol ürünleri ile karşılaştırılmıştır. Alt fraksiyonların FTIR spektrumları ve n-pentan alt fraksiyonlarının ise gaz kromatogramları alınmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, piroliz koşullarının uygun seçimi ile tütün tarla atıklarından petrole eşdeğer piroliz sıvı ürünü elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Tütün tarla atığı, Piroliz, Hızlı piroliz,

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION OF SYNTHETIC FUELS FROM TOBACCO WASTES
BY PYROLYSIS****EYLEM PEHLİVAN****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Chemical Engineering Program****Supervisor: Doç. Dr. Ayşe E. PÜTÜN
2000**

In this study, tobacco wastes have been chosen as raw material to determine the possibility of producing synthetic fuel by pyrolysis. In the first part of the study, biomass in the range of $0,425 < D_p < 0,850$ particul size were pyrolysed with a temperature increment of $7^\circ\text{C}/\text{min}$ to the final temperature of $400, 500, 550, 700^\circ\text{C}$ under a nitrogen atmosphere. The sweep gas flow rates were $50, 100, 200$ and $400\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. In the second part, the fast pyrolysis was conducted to the biomass sample in the range of $0,425 < D_p < 0,850$ particul size with a heating rate of $100-300^\circ\text{C}/\text{min}$ under N_2 atmosphere. The sweep gas flow rate (N_2) $50, 100, 200, 400\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. The effects of pyrolysis temperatures, heating rates were investigated for both operations. The pyrolysis products of the optimum conditions were characterized by elemental analyzed, FTIR and chromatographic techniques. The subfractions obtained by column chromatography were also conducted to further characterization by FTIR, elemental analysis and GC. The chemical characterization has shown that the bio-oil obtained from tobacco wastes seem like to crude oil.

Anahtar kelimeler: Tobacco wastes, Pyrolysis, Fast pyrolysis,

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca değerli zamanlarını benim için ayıran, önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, daima anlayış ve yardımını gördüğüm danışmanım değerli hocam Doç. Dr. AyşeEren PÜTÜN'e

Çalışmalarım da her türlü olanağı sağlayan, büyük ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımını gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY'a ve Yrd. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Analizlerin yapılmasında emeği geçen Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a, Yard. Doç. Dr. Sedat Hakkı BEİS'e ve Araş. Gör. Özlem ONAY'a,

Çalışmalarım sırasında her türlü fedakarlığı gösteren, her zaman yanımda olan aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ENERJİ	3
2.1.Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları	3
2.2.Ülkemizdeki Birincil Enerji Kaynakları	5
2.3.Yeni veYenilenebilir Enerji Kaynakları	7
3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE	11
3.1. Biyokütlenin Tanımı ve Potansiyeli	11
3.2. Biyokütle Kaynakları	15
3.2.1. Bitkisel atıklar	15
3.2.1.1. Tarımsal kalıntılar..	15
3.2.1.2. Orman kaynaklı bitkisel atıklar	16
3.2.2. Hayvansal atıklar	17

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa No</u>
3.2.3. Kentsel ve endüstriyel atıkları	17
3.2.4 Su bitkileri	18
4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ . .	19
4.1. Isıl Süreçler	19
4.1.1. Yanma	21
4.1.2. Gazlaştırma	21
4.1.3. Sıvılaştırma	22
4.1.4. Piroliz	22
4.1.4.1. Piroliz yöntemleri	23
4.1.4.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler	25
4.1.4.3. Pirolizi Etkileyen Faktörler	28
4.1.4.4. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması	31
4.2. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması	32
4.3. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar	33
4.4. Biyokütle Kaynağı Olarak Tütün	41
4.4.1 Tütün Üretimi Ve Ekonomik Değeri	42
5. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN	
ANALİTİKSEL YÖNTEMLER	47
5.1. Sütun Kromatografisi	47
5.2. Gaz Kromatografisi	48
5.3. Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektroskopisi	49
5.4. Infrared Spektroskopisi	50
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri	52
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	52
6.1.2. Nem miktarı tayini	52
6.1.3. Kül miktarı tayini	53
6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini	54

İÇİNDEKİLER(Devam)

	<u>Sayfa No</u>
6.1.5. Ham selüloz miktarı tayini	54
6.1.6. Yağ miktarı tayini.	55
6.1.7. Hammaddenin elementel analizleri	55
6.2. Isıl Değerin Belirlenmesi	55
6.3. Hammaddenin Pirolizi ve Hızlı pirolizi	56
6.4. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu	58
6.4.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizleri	59
6.4.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları	59
6.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinde fraksiyonlanması.	59
6.4.3.1. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri</u>	60
6.4.3.2. <u>Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları</u>	60
6.4.3.3. <u>Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatografileri</u>	60
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	62
7.2. Piroliz Sonuçları	62
7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu	77
7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları	77
7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR)spektrumları	78
7.3.3. Piroliz katı ürününün elementel analizi	78
7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması	79
7.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları.	79
7.3.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	81

İÇİNDEKİLER(Devam)**Sayfa No**

7.3.4.3 Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı	84
8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	86
9. KAYNAKLAR DİZİNİ	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Biyokütleden enerji eldesi	12
4.1. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri.	19
4.2. Isıl süreçlerden elde edilen birincil ve ikincil ürünler	20
5.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması	48
6.1. Borusal reaktör piroliz deney düzeneği	56
6.2. Hızlı piroliz deney düzeneği	58
7.1. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı ile değişimi.	64
7.2. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi.	65
7.3. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi.	65
7.4. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi.	66
7.5. 100°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi	71
7.6. 100°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi	71
7.7. 100°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi	72
7.8. 100°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi	72
7.9. 300°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı ile değişimi	73

ŞEKİLLER DİZİNİ(devam ediyor)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.10. 300°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişim.	73
7.11. 300°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi	74
7.12. 300°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi	74
7.13. 500°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı ile değişimi	75
7.14. 500°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişim	75
7.15.500°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişim	76
7.16. 500°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişim	76
7.17. Tütün tarla atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin FTIR spektrumları .	78
7.18. Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.	83
7.19. Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.	83
7.20. Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün eter alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları	83
7.21.Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları .	84
7.22. Tütün tarla atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı	85
7.23. Tütün tarla atıklarının hızlı piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünyada yenilenemeyen yakıt rezervleri	4
2.2. Birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim değerleri	5
2.3. Ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri	5
2.4. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının üretim değerleri	6
2.5. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının tüketim değerleri	7
3.1. Dünyanın 2000 yılındaki biyokütle potansiyeli	13
3.2. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli	13
3.3. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları	14
3.4. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri	15
4.1. Isıl süreçlerin karşılaştırılması	20
4.2. Piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler	24
4.3. Birincil ürünler bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri	25
4.4. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri	27
4.5. Katı organik maddelerin pirolizinde ürün dağılımı üzerine sıcaklığın etkisi	28
4.6. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları	32
4.7. Yıllar İtibarıyla Türkiye Tütün Ekim Alanı ve Üretim Miktarları	44
4.8. Tütün Üreticisi Ülkelerin Tütün Üretim Miktarları ve Dünya Tütün Üretimindeki Payları	46
7.1. Tütün tarla atıklarının ön analiz ve ısıl değer sonuçları	62
7.2. Tütün tarla atıklarının elementel analiz sonuçları	62
7.3-7.6. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları	63-64
7.7-7.18. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları	67-70
7.19. Tütün tarla atıklarının piroliz ve hızlı piroliz ile elde edilen sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri	77
7.20. Tütün tarla atıklarının pirolizden elde edilen katı ürünlerin elementel analizi ve molar gösterimi ve ısıl değerleri	79

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
7.21. Piroliz sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonuçları . . .	79
7.22. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri . . .	80
7.23. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri . . .	80
7.24. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin eter alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri . . .	80
7.25. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri . . .	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
α	Alfa
ASTM	American Society for Testing and Materials
δ_{as}	Asimetrik bükülme
ϑ_{as}	Asimetrik gerilme
β	Beta
BTEP	Bin ton eşdeğer petrol
Btu	İngiliz ısı birimi
BTXN	Benzen, toluen, ksilen, naftalin
$CDCl_3$	Dötorokloroform
CoMo	Kobalt-Molibden
Daf	Kuru külsüz baz
EJ	Ekza joule
FID	Alev iyonlaşma dedektörü
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
γ	Gama
GC	Gaz kromatografisi
GC/MS	Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi
GJ	Giga joule
GW	Giga watt
GWh	Giga watt saat
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HRGC	Yüksek ayırım güçlü gaz kromatografisi
HZSM-5	Mobil'in seçici zeolit katalizörü
İS	İç standart
kJ	Kilo joule
kW	Kilo watt

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
KWh	Kilo watt saat
m/e	Kütle/yük
lb	Pound (454 g)
LHV	Düşük ısı değer
MHV	Orta ısı değer
MHz	Mega Hertz
MJ	Mega joule
MOGD	Mobil'in olefinleri benzine dönüştürme ve distilasyon işlemi
MTG	Mobil'in metanol-benzin işlemi
MT	Megaton
MW	Mega watt
MWe	Mega watt elektrik
MWh	Mega watt saat
MWt	Mega watt ısı
μ l	Mikrolitre
μ m	Mikrometre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
ppm	Milyonda bir
δ_s	Simetrik bükülme
ϑ_s	Simetrik gerilme
TEP	Ton eşdeğer petrol
THF	Tetrahidrofur
TMS	Trimetilsilan
TWh	Tera watt saat
UV	Ultraviyole
V	Volt

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Toplumların gelişmesine olanak sağlayan, bu nedenle ekonominin en önemli girdilerinden biri olan enerji, çevreden alınan, değiştirilen, kullanılan ve sonra tamamı atık ve ısı olarak yine çevreye bırakılan bir fiziksel değerdir. Bu nedenle enerji ile çevrenin birbirlerini sürekli etkilediği görülür.

Enerji ile ilişkili olarak çevredeki bozunmalara yol açan emisyonların artışı, bugün olduğu kadar gelecek için de başlıca endişe kaynaklarından birini oluşturmaktadır.

Bir ülkede ekonomik büyüme derecesi daha iyi bir yaşamın sağlanmasıyla eş anlamlı olarak düşünülmektedir. Ancak bu büyümenin çevre kirlenmesi gibi ağır bir bedeli de vardır. Yanma tesislerinden ve taşıt araçlarından yayılan CO₂ gazı nedeniyle oluşan sera etkisi ve buna bağlı olarak meydana gelen iklimsel değişiklikler gösterilebilir. Bu durumda enerjinin çevresel koşullardaki olumsuz etkilerini azaltmak üzere alınan önlemler de toplumun karşısına yeni bir yük olarak çıkmaktadır.

İnsanların enerji ile ilgili faaliyetleri yılda yaklaşık 9 milyar TEP'i kapsarken, bunun %70 kadarı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır ve insanlığın içinde bulunduğu enerji rahatlığı nedeniyle bu alandaki sorunların üzerine yeterince gidilmediği gözlenmektedir.

Fosil enerji kaynaklarının artan bir tempoyla kullanılması karşısında, birgün biteceği düşünülebilir. Bu konuyla ilgili tahminler petrol, doğalgaz ve uranyumun gelecek yüzyıl sonlarına doğru tükeneceği üzerinedir. Bu durumda geriye yenilenebilir enerji kaynakları kalır.

Bunlar:

- “Bir ısı yenilenmesiyle türeyen enerjiler”, Jeotermal, güneş enerjisi .
- “Bir hareket yenilenmesinden türeyen enerjiler”, Rüzgar enerjisi, hidrolik enerji.
- “Bir madde yenilenmesinden türeyen enerjileri”, Biyokütle grubu, yani

fotosentez yöntemiyle türeyen bitkisel maddelerden elde edilen enerjiler.

Yenilenme hızının doğa tarafından düzenlendiği oranda bu hıza uyan her işletme, bu enerjileri tükenmez duruma getirmektedir. Çevre üzerinde doğrudan olumsuz etkileri çok azdır. Tüm bu özellikler, bu enerjilerin önce çevrecilerin, 1973'de birinci petrol şokundan sonra da birçok ülkenin ilgisini çekmesinin nedenlerini açıklamaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde biyokütlenin ülkemiz için özel bir önemi vardır. Türkiye, bitkisel ve hayvansal biyokütle kaynakları açısından zengin bir potansiyele sahiptir. Ülkemiz, tarımsal ürün atıkları 9,5 mega ton petrol eşdeğeri olarak OECD ülkeleri arasında 4. sırada, atıklardan geri kazanılabilir enerji potansiyeli açısından ise 5,4 mega ton petrol eşdeğeri ile ikinci sırada yer almaktadır.

Ülkemizin içinde bulunduğu bu durumu, uygun süreçler geliştirilerek biyokütlenin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi alanında yapılan çalışmaların önemini daha da arttırmaktadır.

Bu çalışmada, tütün tarla atıkları biyokütle kaynağı olarak seçilerek sabitli yataklı borusal reaktörlerde pirolizi yapıp, sürükleyici gaz akış hızları, ısıtma hızları ve piroliz sıcaklıklarının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenerek ülkemizin farklı biyokütle potansiyellerinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

2. ENERJİ

Enerji; endüstriyel, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli temel girdilerinden birisidir. Yüzyılımız, hızlı endüstrileşme, nüfus artışı ve diğer bazı etkenlere paralel olarak ivmelenen enerji tüketimi ile bir enerji çağı olmuştur. Gelişen ve nüfusu hızla artan dünyada, enerji gereksinimlerinin sürekli artmasıyla ve sınırlı olan petrol, doğal gaz, taşkömürü gibi birincil enerji kaynaklarının zamanla tükenmesi, enerji sorununu sürekli gündemde tutmuştur.

Enerji gereksiniminin karşılanmasında fosil yakıtlar kullanıldığında, rezervlerinin zamanla tükenmesi yanında hava kirliliği, asit yağmuru ve sera etkisi gibi bazı olumsuzluklar ortaya çıkmakta, bu da zamanla ekolojik dengenin bozulmasına neden olmaktadır.

Son yıllarda artan enerji gereksinimi ve ortaya çıkan çevre sorunları araştırmacıları yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya yöneltmiştir [1].

2.1.Dünyadaki Birincil Enerji Kaynakları

Dünyada halen kullanılan enerji kaynaklarının başlıcaları, birincil kaynaklar olarak adlandırılan petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlardır. Bu yakıtlar halen dünya enerji isteminin % 77 sini karşılamaktadır. Dünya enerji konseyi bu oranın 2020 yılında da % 74 olacağını öngörmektedir [2].

Birincil enerji kaynakları içinde en önemli yeri kömür tutmaktadır. Dünya enerji rezervi içinde kömür % 75-80, petrol % 10-15, doğalgaz ise % 8-13 oranında bulunmakta olup, bugünkü tüketim değerleri ışığında tüm kömür rezervlerinin ancak 250 yıl, petrol ve doğal gazın kullanım süresinin ise en çok 50 yıl olacağı tahmin edilmektedir [3]

Dünyada yenilenemeyen yakıt rezervleri (1996 yılı) Çizelge 2.1 de özetlenmiştir [4].

Çizelge 2.1. Dünyada yenilenemeyen yakıt rezervleri [4]

Bölge	Petrol (Milyar ton)	Doğalgaz (trilyon m ³)	Kömür (Milyar ton)	
			Taşkömürü	Linyit
Kuzey Amerika	11,5	8,5	111,9	138,5
Orta ve Güney Amerika	11,3	5,9	5,6	4,6
Avrupa	2,7	5,4	59,1	97,6
Eski SSCB Ülkeleri	9,1	57,3	104,0	137,0
Orta Doğu	91,6	45,8	0,2	-
Afrika	9,0	9,3	60,4	1,3
Asya ve Okyanusya	5,7	9,1	178,2	133,3
TOPLAM DÜNYA	140,9	141,3	519,4	512,3

Dünya petrol rezervlerinde % 65,2 ile Ortadoğu ülkeleri en büyük payı, ikinci sırayı ise % 8,3 ile Kuzey Amerika almaktadır. Petrol; üretimi ve taşınmasındaki kolaylıklar nedeniyle yirminci yüzyılda hem enerji kaynağı olarak hem de petrokimya endüstri girdisi olarak kısıtlı rezervlerine karşılık hızla tüketilmektedir. Petrol üçbinden fazla kullanım alanı ile günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmaktadır [5,6].

Doğalgazın ise, diğer yakıtlara göre daha homojen bir yakıt olması, tehlikeli boyutta SO₂ oluşturmaması, yanma ürünleri içinde kül, is, katran, kurum bulunmaması, dolayısıyla çevre kirliliği yaratmaması gibi olumlu yönleri yanında, yüksek ısıl güç ve verimliliğine sahip olma üstünlüğü vardır. Doğalgaz rezervlerine sahip en zengin ülke BDTdir. Diğer ülkeler ise İran, Katar, Cezayir, Hollanda ve Norveç'tir [7]. Birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.2 de görülmektedir.

Çizelge 2.2 Birincil enerji kaynaklarının üretim ve tüketim değerleri [4]

Bölge	Üretim		Tüketim	
	(Milyon TEP)	(%)	(Milyon TEP)	(%)
Kuzey Amerika	2003,5	25,50	2194,3	29,10
Orta ve Güney Amerika	425,1	5,41	297,5	3,95
Avrupa	899,2	11,44	1496,5	19,84
Eski SSCB Ülkeleri	1213	15,44	850,7	11,28
Orta Doğu	1134,7	14,44	325,1	4,31
Afrika	565,3	7,19	243,1	3,22
Asya ve Pasifik	1616,4	20,57	2133,8	28,30
TOPLAM DÜNYA	7857,2	100,00	7541,0	100,00

2.2. Ülkemizdeki Birincil Enerji Kaynakları

Ülkemizin enerji kaynakları incelendiğinde üretimin tüketimi karşılayamadığı görülmektedir. Çizelge 2.3 de ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri görülmektedir [4].

Çizelge 2.3. Ülkemizin birincil enerji kaynak rezervleri [4]

Kaynaklar	Toplam rezerv
Taşkömürü (Milyon ton)	1126
Linyit(Milyon ton)	3357
Asfaltit	82
Ham petrol (Milyon ton)	48,4
Doğal gaz(Milyar m ³)	8,8

Ülkemizdeki en zengin taşkömürü kaynakları Zonguldak ve çevresinde, Ereğli'den Amasra'ya kadar uzanan bir sahil şeridini kaplamakta olup, ayrıca Toroslar ve Diyarbakır dolaylarında da 20 milyon ton civarında rezerv bulunduğu tahmin edilmektedir.

Yerli kaynaklarımız içinde önemli bir yere sahip olan linyit yataklarına ülkemizin hemen hemen tüm bölgelerinde rastlanmaktadır. Bilinen linyit varlığının en önemlilerini sırasıyla Afşin- Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Beypazarı, Konya ve Sivas havzaları oluşturmaktadır.

Linyit rezervlerimiz alt ısıl değerlerine göre sınıflandırıldığında 1000-1500 kcal/kg % 56, 1500-2000 kcal/kg alt ısıl değerlerine sahip linyitlerimizin %12 lik pay aldığı görülmektedir. Buna göre linyitlerimizin % 68 i alt ısıl değere sahip olup en büyük bölümünü 3,4 milyar ton ile Elbistan linyitleri oluşturmaktadır.

Asfaltit, kalori değeri yüksek, külünde nadir mineraller bulunan, işlendiğinde değişik yüzdelerle gaz elde edilebilen, kıymetli bir kaynaktır. Ülkemizdeki asfaltit yatakları Şırnak ve Silopi havzalarında bulunmakta olup, halen 82 milyon ton rezerv tespit edilmiştir.

Ülkemiz petrol varlığı yönünden zengin değildir. Bilinen petrol rezervlerimizin % 99,4 ü Güney Anadolu Bölgesindedir ve toplam üretilebilir petrol 148,3 milyon tondur. Ülkemizin petrol gibi doğalgaz rezervleri de kısıtlıdır. Doğalgaz rezervlerimizin tümü Trakya ve Güney Doğu Anadolu Bölgesindedir [4, 5].

Çizelge 2.4 de birincil enerji kaynaklarının üretim ve Çizelge 2.5 de tüketimi yıllara göre verilmektedir[8].

Çizelge 2.4. Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının üretim değerleri [8]

Kaynak	Yıllar						
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Taşkömürü (10 ³ ton)	2027	2080	1827	1727	1722	1636	1218
Linyit (10 ³ ton)	10564	9524	9117	10299	9790	10471	10919
Asfaltit (10 ³ ton))	179	119	60	92	37	---	28
Hampetrol (10 ³ ton)	3020	3902	4674	4495	4087	3871	3692
Doğalgaz (10 ³ ton)	158	193	185	180	182	182	1661

Çizelge 2.5 Yıllara göre birincil enerji kaynaklarının tüketim değerleri [8]

Kaynak	Yıllar						
	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Taşkömürü (10 ³ ton)	4722	6150	6501	6243	5834	5512	5450
Linyit (10 ³ ton)	10207	9765	10572	10743	9918	10331	10376
Asfaltit (10 ³ ton)	176	123	60	85	44	-	28
Hampetrol (10 ³ ton)	22865	23901	23315	24865	28412	27142	29711
Doğalgaz (10 ³ ton)	287	3110	3827	4197	4630	4921	6218

Çizelgelerden de görüldüğü gibi birincil enerji kaynaklarımızın üretimi, tüketimimizi karşılayamamaktadır. 1996 yılında enerji gereksinimimizin ancak % 39,5 yerli üretimle karşılanabilmiş aradaki fark ise ithalat ile kapatılmıştır. Enerji ithalatında geçmiş yıllarda olduğu gibi ham petrol ve petrol ürünleri %70,4 (29,5 milyonTEP) ile birinci sırayı alırken, bunu % 17,1 ile (7,1 milyon TEP) doğalgaz takip etmiştir.

2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyadaki yenilemeyen yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve çok uzak olmayan bir gelecekte tükeneceği gerçeği araştırmacıları, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bulmaya yöneltmiştir. Araştırmacıların yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgisinin en önemli nedenlerinden birisi de bunların çevre kirliliği yaratmamasıdır. Çevreyi kirleten ve tükenmesi kaçınılmaz olan birincil enerji kaynakları olan petrol, doğal gaz ve kömürün yerini alabilecek, çevre kirliliği oluşturmayan, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi, biyokütle enerjisi ve nükleer enerji şeklinde incelenebilir [9].

Güneş enerjisi; bilinen en eski enerji kaynaklarından olup, kütlenin enerjiye çevrildiği, dünyamıza ve diğer gezegenlere sonsuz enerji kaynağı veren yenilenebilir ve çevre kirliliği yaratmayan enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden

yaklaşık 7×10^{14} MWh'lik güneş enerjisi geçmektedir. Güneş enerjisinin çok az bölümü dünyaya ulaşır ve bu değer dünyanın yıllık enerji üretiminin 2.000 katından fazla olmasına karşılık kullanım alanı kısıtlıdır [10]

Güneş kolektörleri güneş enerjisinin kullanımında oldukça önemli yer tutar. Günümüzde güneş enerjisi uygulamalarına yemek pişirme, yüzme havuzlarının ısıtılması, soğutma, proses ısısı sağlama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ancak güneş enerjisi uygulamalarının en yaygın ve ekonomik olanı sıcak su sistemleridir [11; 12; 13].

Rüzgâr enerjisi; enerji tüketimini karşılamak amacıyla kullanılacak alternatif enerji kaynaklarından. Rüzgâr, serbestçe kullanılabilmesi, sınırsız olması ve diğer ülkelere bağımlılık yaratmaması itibarıyla gözardı edilmemesi gereken bir kaynaktır. Çevresel etkileri göz önüne alındığında ise baca gazı emisyonları, kül, asit yağmurları, küresel ısınma ve tehlikeli atık gibi sorunların bulunmadığı görülmektedir [14].

Jeotermal enerji; yer kabuğunun derinliklerinden kaynaklanan yenilenebilir ve temiz bir ısı enerji kaynağıdır. Jeotermal enerji günümüzde ekonomik olarak, enerji-dönüşüm teknolojileri ile elektrik üretiminde veya doğrudan ısıtmacılıkta, kağıt, dokuma, kerestecilik ve ağaç kaplama endüstrilerinde kullanılır [15,16].

Hidrolik enerjisi, su gücünden elde edilen bir enerji kaynağı olup, dünya enerji üretiminin yaklaşık olarak % 21'ini karşılamaktadır [10]. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde yer alan ve ticari anlamda en az maliyetle değerlendirme olanağına sahip olan hidrolik enerji için dünya genelinde 14000 TWh'lik hidrolik kapasitesi olduğu Avrupa ve Kuzey Amerika'da bu kapasitenin % 60 civarında bir bölümünü kullanılmaktadır. Ülkemizde ise 1996 yılı sonu itibarıyla 124 milyar Kwh/yıl olan hidrolik potansiyelin şu anda mevcut bulunan santraller ile 36 milyar Kwh (% 29) luk kısmı değerlendirilmiştir. 1996 yılında hidrolik enerji üretimi 40,5 milyar Kwh olarak gerçekleşmiştir [17].

Hidrojen enerjisi; birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerle üretilen yapay bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji

kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar, biyokütle materyalidir.

Bugün dünyada $500-600 \times 10^9 \text{ m}^3$ hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Ancak yakıt hidrojenin temelde sudan, yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ya da tankerlerle taşınabilmektedir.

Ülkemizin hidrojen üretimi açısından bir şansı, uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz'in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmasıdır. Karadenizi'nin suyunun %90 ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür içermektedir. Karadeniz bölgesi için düşünülen mega proje, hidrojen sülfürlü suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi ve bu hidrojenin depolanıp dağıtılmasıdır [9].

Biyokütle enerjisi; yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürülerek oluşan biyokütle ve buna bağlı olarak organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanır.

Gelecek yüzyılın ortalarında dünya nüfusunun %90 ının gelişmekte olan ülkelerde yaşamaya başlayacağı varsayımı ile biyokütle enerjisi büyük bir olasılıkla önemli bir enerji kaynağı olarak yerini koruyacaktır. Bunun yanısıra biyokütle yakıtların atmosferik karbondioksit kirlenmesi etkisinin az olmasından dolayı bir çok endüstrileşmiş ülke, biyokütle enerji üretimini artırabilmek için planlar yapmaktadır.

Karbondioksitin fiziksel özellikleri çevre kirliliği ile yakından ilgilidir. CO_2 görünür ışık için geçirgen fakat kızılötesi ışık için geçirgen değildir. Güneşten gelen görünür ve UV ışınları, atmosferdeki CO_2 tabakasından kolaylıkla geçerek yeryüzüne ulaşır. Dünya yüzeyine ulaşan bu ışınlar yeryüzüne çarptıktan sonra ısı enerjisi olarak döner. Burada oluşan ıssıyı CO_2 kızılötesi ışınlar olarak soğurmakta ve dünyanın yüzeyine geri yansıtmakta, böylece dünyanın sıcaklığının artmasına neden olmaktadır. Bu olay ise sera etkisi olarak bilinmektedir [18, 19, 20].

Biyokütlenin yenilenebilir olması, heryerde yetiştirilebilmesi, kolaylıkla depolanabilmesi gibi olumlulukları özellikle kırsal alanlarda sosyo ekonomik gelişmelere yardımcı olmaktadır. Günümüzde biyokütle özellikle endüstride çok

yaygın kullanılmaktadır. Bu amaçla biyokütleden elektrik, kimyasal hammaddeler ve sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir [21].

Nükleer enerji, fizyon tepkimeleri esasına dayanan ve radyoaktif elementlerin parçalanması sonucu oluşan ısının, ısı değiştircilerdeki soğuk suyu buharlaştırılması ile elektrik enerjisi eldesine dayanır.[22]

1973 enerji krizinden sonra enerji elde etmek amacıyla yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir.

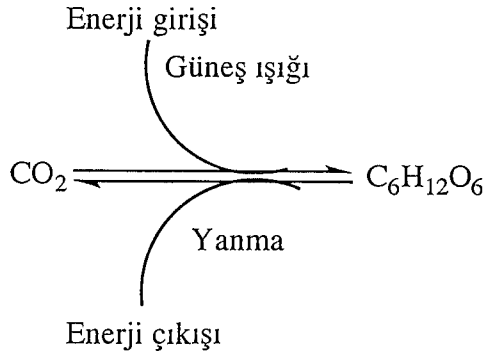
3. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAĞI OLARAK BİYOKÜTLE

1960'lı yıllarda, petrol fiyatlarının düşük ve enerji tüketiminin az olması, ayrıca yenilenemeyen enerji kaynaklarının çevreye verdiği zararların önemsenmemesi yakıt olarak biyokütlenin kullanımını gündeme getirmemiştir. Ancak 1970'li yıllarda, petrol fiyatlarında ve enerji tüketiminde hızlı artış dönemi yaşanmış, buna paralel olarak çevreyi koruma bilinci de gelişmiştir. Bu yeni oluşumlar, bizim gibi pek çok petrol bağımlısı ülkenin ekonomilerini olumsuz yönde etkilemiştir [23]. Bu bakımdan ülkemizde de yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının uygulanabilirliğinin sağlanması ve kullanımının geliştirilmesi konusunda deneysel teknolojinin oluşturulup, elde edilen sonuçların uygulamaya aktarılması önem taşımaktadır.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle, yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzluklarına rağmen; çevre kirliliğine neden olmaması, elde edilen enerjinin az masrafla üretilmesi, atmosferdeki CO₂ in kullanılması ile oluşan sürekli yenilenebilir kaynaklara dayalı olması, depolama ve kullanımdaki uygunluğu ile son yıllarda önem kazanmıştır [24, 25].

3.1. Biyokütlenin Tanımı ve Potansiyeli

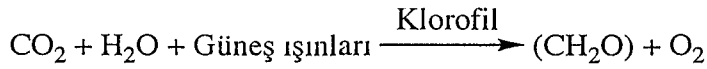
Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen *bios*'dan türetilen bio ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. 100 yıllık periyottan daha kısa zamanda yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler biyokütle olarak tanımlanmıştır. Petrol, katranlı kumlar, kömür, özellikle kerojen, bitümenler gibi geleneksel enerji kaynaklarının çoğu bitkilerden oluşmuş olmasına rağmen yenilenebilir enerji kaynakları değildir. Biyokütleden enerji eldesi Şekil 3.1 de verilmiştir [24, 26; 27, 10].



Şekil 3.1. Biyokütleden enerji eldesi (27).

Bitkiler, güneş enerjisinin etkisi ile su ve karbondioksiti, glikoz ve oksijene çevirmekte, yapılarındaki enerji verici bileşik olan glikoz ve ürettikleri oksijen nedeniyle diğer canlıların yaşamları için büyük önem taşımaktadırlar. Fotosentez yapan her canlı bir enerji kaynağı aynı zamanda bir biyokütledir. Biyokütleyi enerji kaynağı yapan, yapısındaki enerji eşdeğeri yüksek maddelerdir.

Biyokütlenin esas bileşeni olan karbonhidratlar (CH_2O) aşağıdaki tepkime uyarınca, güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla yeşil bitkilerde depolanması sonucu oluşmaktadır



(CH_2O) yapısı selüloz($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) da dahil olmak üzere pek çok organik bileşiği göstermede kullanılır. Selüloz ve şekerler en iyi bilinen karbonhidratlardır. Karbonhidratın yapısındaki her bir karbon atomu yaklaşık 470kJ (112Kcal) enerji soğururken, bu kuru maddenin oksijenle yanması sonucunda 16MJ/kg ılık ısı açığa çıkmaktadır.[25, 28].

Güneş enerjisinin yeryüzüne ulaşan miktarı yaklaşık 100 watt/m² dir. Ancak bunun % 5,5 den daha az bir kısmı biyokütleye dönüşebilmektedir. Bu biyokütle verimi, ılıman iklimlerde yılda 70-120 (kurutemel/h) tondur [29].

Dünya üzerinde bitkilerin fotosentez yolu ile oluşturdukları karbon miktarının yıllık 2×10^{11} ton dolayında olduğu varsayılmaktadır. Kuramsal olarak, bu enerji

kaynağı dünya nüfusunun enerji gereksiniminin 10 ve besin gereksiniminin ise 100 katını karşılayabilecek değerdedir [30].

Dünya enerji tüketiminin % 14 ü biyokütleden sağlamakta olup, bu oran gelişmiş ülkelerde % 50 ye kadar çıkabilmektedir (Wereko-Brobby and Hagan, 1996). Özellikle A.B.D. de toplam enerji tüketiminin % 4 ü, İsveç’de yaklaşık % 14 ü biyokütleden sağlanmaktadır. Dünyada yılda fotosentez ile üretilen biyokütle enerjisi, toplam tüketilen enerjinin 1/8 i kadardır [31].

2000 yılındaki dünya biyokütle potansiyeli Çizelge3.1 de [32] ve dünyada ki bazı biyokütle kaynaklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli de Çizelge 3.2 de verilmiştir. Avrupa ülkeleri 2000 yılına kadar, yıllık yaklaşık $3,78 \times 10^9$ GJ’lük kullanılabilir enerjiye dönüşebilecek biyokütle potansiyeline sahiptir (Çizelge 3.3) [33; 34].

Çizelge 3.1. Dünyanın 2000 yılındaki biyokütle potansiyeli [32]

Biyokütle kaynağı	Potansiyel($m^3/yıl \times 10^{11}$)
Odun ve odun atıkları	7,25
Belediye katı atıkları	1,19
Bitkisel tarımsal atıklar	4,35
Su bitkileri	2,23
Endüstriyel katı atıklar	0,61
Diğer atıklar	0,29
Toplam	15,93

Çizelge 3.2. Dünyadaki bazı biyokütle atıklarından elde edilebilecek enerji potansiyeli (34)

Biyokütle kaynağı	Net ($J \times 10^{15}$)
Orman atıkları	8670
Tarımsal atıklar	4548
Hayvansal atıklar	141,14
Toplam	13359,14

Ülkemizde biyokütle potansiyeli yönünden zengin kaynaklara sahiptir. 1984 yılı verilerine göre, hayvansal, bitkisel ve kentsel atıklardan elde edilebilecek enerjinin 17,2 megaton petrole eşdeğer olduğu hesaplanmıştır [35].

Odunun biyokütle kaynağı olarak üretiminin yanı sıra enerji ormanları şeklinde üretim çalışmaları yapılmaktadır. Son yapılan çalışmalara göre ülkemizde 4 milyon hektar bozuk, 1 milyon hektar verimli olmak üzere toplam 5 milyon hektar enerji orman alanı mevcuttur. Biyokütle kaynağı odun diğer yakıtlara göre daha kısa zamanda dayanma ve çabuk ısı verme özellikleri yanında kolay sağlanabilmesi ve fiyatının ucuz olması nedeniyle orman içi köylerde geniş bir şekilde kullanılmaktadır.

Ülkemiz $2,6 \times 10^7$ ton tahıl üretimi ile dünyada dokuzuncu sırada, $1,76 \times 10^7$ ton buğday üretimi ile de yedinci sırada yer almaktadır. Her kilogram başına üretilen buğday sapının verimi 1,5-4 kg arasında olup, bunların enerji eşdeğeri $9,2 \times 10^{10}$ kWh/yıl'dır [36] Çizelge 3.3'te bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları [37] verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bazı tarla atıklarından elde edilen enerji miktarları [37].

Tarla atığı	Bin ton (kuru temel)	Enerji üretimi	
		$\text{kJ} \times 10^{12}$	Milyon varil* petrol eşdeğeri
Çeltik sapı	1.584	25,8	4,2
Buğday sapı	1.456	23,7	3,9
Arpa sapı	1.315	21,4	3,5
Mısır sapı	1.101	17,9	2,9
Süpürge sapı	397	6,5	1,1
Pamuk sapı	1.365	22,2	3,6
Toplam	7.218	117,5	19,2

* 1 Amerikan varili petrolün eşdeğeri $6,02 \times 10^6$ kJ dur.

3.2. Biyokütle Kaynakları

Enerji ve organik kimyasallar üretmek amacıyla kullanılacak biyokütle kaynakları; bitkisel, hayvansal, endüstriyel ve kentsel atık ve artıklardır. Bunların yanında bazı yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olabilecek enerji bitkileri de yetiştirilmektedir. Örneğin; enerji bitkisi olarak sorghum bitkisi, şeker pancarı (alkol üretimi), *Eichornia crassipes* (metanol üretimi), yağlı tohumlar (yağ üretimi) sık sık kullanılmaktadır [38].

3.2.1. Bitkisel atıklar

Bitkisel atıklar; hasatlardan sonra tarlada kalan bitki parçaları, paketleme işlemlerinden üretilen kalıntılar, enerji bitkisi atıklarından oluşan *tarımsal kalıntılar* ve odun, odun atıklarından oluşan *orman kaynaklı bitkisel atıklar* olmak üzere iki bölümde incelenir [39, 40].

3.2.1.1. Tarımsal kalıntılar

Yaygın olarak bilinen tarımsal kalıntılar buğday sapsarı, mısır sapsarı, soya fasulyesi tarla atıkları, pirinç kabukları, yerfıstığı kabukları ve pamuk sapsarıdır [40]. Bazı tarımsal kalıntılarının bileşimleri, Çizelge 3.4 de verilmiştir [34].

Çizelge 3.4. Bazı tarımsal atıkların bileşimleri [34].

Tarımsal atık	Kuru madde (%)	Organik madde (%)	Ham protein (%)	Ham yağ (%)	Ham fibre (%)	Azot içermeyen özütler (%)	Kül (%)
Buğday sapsarı	82-88	94,0	3,2	1,6	45,5	43,7	6,0
Arpa sapsarı	82-88	93,9	4,0	1,8	43,5	44,6	6,1
Mısır sapsarı	70-86	91,0	9,4	1,6	30,9	49,2	9,0
Pirinç sapsarı	82-88	83,0	5,1	1,6	38,9	36,9	17,4
Buğday kabuğu	84-90	86,9	5,5	1,9	34,4	45,0	13,1
Arpa kabuğu	84-90	80,9	4,5	1,8	26,9	47,8	19,1

Çizelgeden de görüleceği gibi, tarımsal kalıntıların cinsine göre ağırlıkça kuru madde % 70-90, organik madde % 80,9-94, ham protein % 3,2-9,4, ham yağ % 1,6-1,9, ham fibre % 26,9-45,5 ve kül % 6,0-19,1 değerleri arasında değişmektedir [34]

Kıraç arazilerde yetişen bazı bitkiler de sıvı yakıt üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Hızla büyüyen ve selülozik yapıya sahip olan kenaf, kağıt [10]; sorghum, etil alkol üretiminde kullanılmaktadır. Ayçiçeği bitkisi ise hidrokarbon (dizel yakıtı olarak) ve protein kaynağı olarak kullanılabilir [41].

Yabani ot olarak yetişen, besin ve endüstriyel açıdan değerlendirilemeyen *Euphorbia* bitkisi ise, hidrokarbonca zengin lateks yapısında triterpenlerden oluşmaktadır. *Euphorbia*'dan elde edilen sıvı hidrokarbonlar, benzin ve benzer yakıtlara dönüştürülebilmektedir [42, 43, 44, 45].

3.2.1.2. Orman kaynaklı bitkisel atıklar

Enerji için odun; kullanılmayan ormanlık alanlardaki, enerji dışı amaçlar için elde edilen ağaç işleme ile ilgili kalıntılar olarak tanımlanır. Ağaçlar, A.B.D.'de yaklaşık 1880 yılına kadar enerji gereksiniminin yarısından fazlasını karşılamıştır. Ormanlardan elde edilen odun, en büyük enerji potansiyelidir.

Ormanlar, dünya biyokütle potansiyelinin yaklaşık % 70 ini oluştururlar. Bu nedenle ağaç ve türevleri biyo-yakıt endüstrisinde önemli bir potansiyeldir. Günümüzde A.B.D., enerji gereksiniminin % 3,7 sini ağaçtan karşılar [46].

Günümüzde biyokütle kaynağı olarak yetiştirilen ormanlar, kısa sürede büyümesi ve yenilenebilir olması nedeniyle tercih edilmektedirler. Bunlardan yaygın olarak yetiştirilenleri, *Eucalyptus* (sıtma ağacı) ve kızıl kavak gibi ağaçlardır. Bu ağaçlar, 2-5 yıl arasında 3-6 m yüksekliğe ulaşmakta ve daha sonra kesilerek, yakıt olarak kullanılmaktadır [40].

Biyokütle örneği odunun bileşiminde yaklaşık % 50 selüloz, % 20 hemiselüloz ve % 30 lignin bulunmaktadır [25]. Yapıları hemiselüloz ve ligninden oluşmuş, odun ve odunsu bitkilere "lignoselülozik bileşikler" denir. Bunların

bileşimlerinde ise % 50 karbon, % 40 oksijen ve % 5 dolaylarında hidrojen bulunmaktadır [47].

3.2.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar, az gelişmiş ülkelerde ısınma amaçlı olarak doğrudan yakıt şeklinde kullanılmaktadır. Bu durum, hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem, atıktan biyogaz üretimidir. Biyogaz; biyokütlenin biyokimyasal parçalanması sonucu elde edilen, özellikle metan ve CO₂ karışımından oluşan gazdır. Gübre gazı, bataklık gazı, lağım gazı v.s. biyogazın az ya da çok denetlenebilen doğal üretim biçimleridir [48, 49].

3.2.3. Kentsel ve endüstriyel atıklar

Kentsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek v.b. atıklardan oluşur. A.B.D.'de kentsel ve endüstriyel katı atık miktarları yaklaşık 160 milyon tondur ve bunun 2000 yılında 193 milyon tona ulaşması beklenmektedir [40].

Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren kent çöpleri, kuru temel üzerinden % 80 e varan oranlarda organik madde içermektedir. Bu çöpler, daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzerler, çoğu kömürden daha düşük miktarda kükürt ve kül içermektedir. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt-kağıt ürünleri, tekstil ve odun atıkları oluşturmaktadır [50].

Endüstriyel atıklar ise; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklardır. Bunlar; seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi atıklardan oluşmaktadır. Yıllık üretilen endüstriyel atık miktarı 150 milyon ton olup, organik madde içerikleri minimum % 40 dır [21].

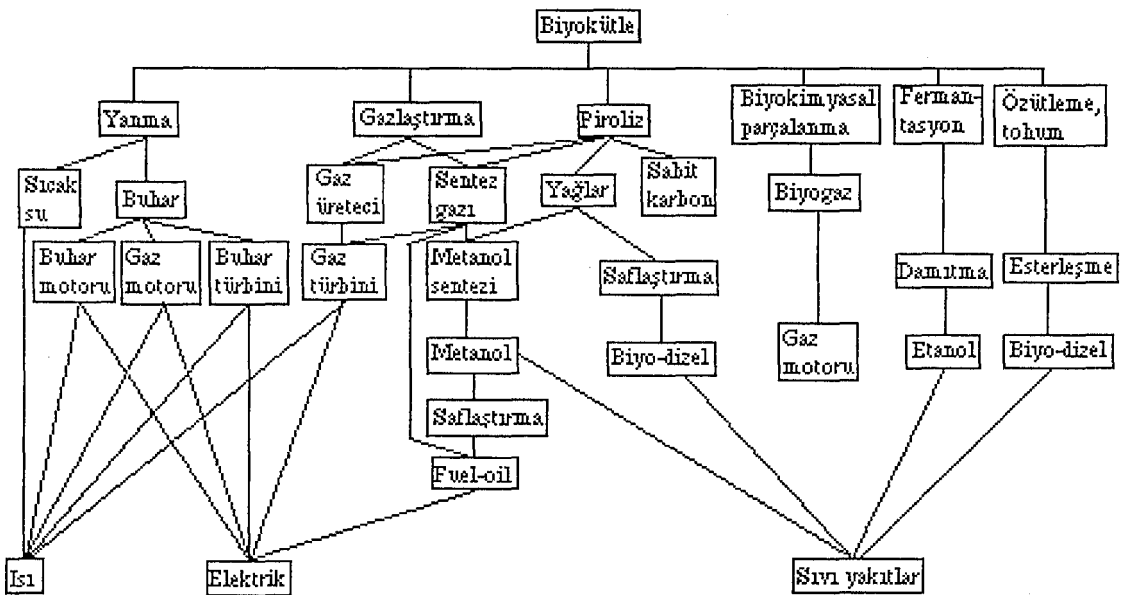
3.2.4 Su bitkileri

Su bitkileri; suyun besince zengin olduğu özellikle ılık güneşli bölgelerde yetişirler. Bunların toplanması ve sularının giderilmesi oldukça zordur [52].

Enerji kaynağı olarak düşünölen su bitkileri dört grupta toplanabilir. Tek hücreli yosunlar, çok hücreli yosunlar, su yüzünde yüzen bitkiler ve su üstüne çıkan bitkilerdir. Çok hücreli yosunların kütleleri % 90 oranında hidrokarbon içerirler. Algler yüksek büyüme hızına sahiptirler ve anaerobik parçalanma ile değerli yan ürünlere ve metana dönüştürölebilen önemli miktarlarda karbonhidrat içerirler [53].

4. BİYOKÜTLEYE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütleden ve atıklardan katı, sıvı veya gaz yakıt üretmek için çeşitli dönüşüm yöntemleri uygulanmaktadır. Biyokütleden üretilen yakıtların çeşitliliği uygulanan dönüşüm süreçlerinin ve kullanılan biyokütlenin özelliklerini yansıtır. Biyokütleyle uygulanan süreçler, fiziksel, biyolojik-biyokimyasal, kimyasal ve ısıl süreçler olmak üzere dört grupta incelenmektedir. Şekil 4.1 de biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri görülmektedir [54]



Şekil 4.1 Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri (54)

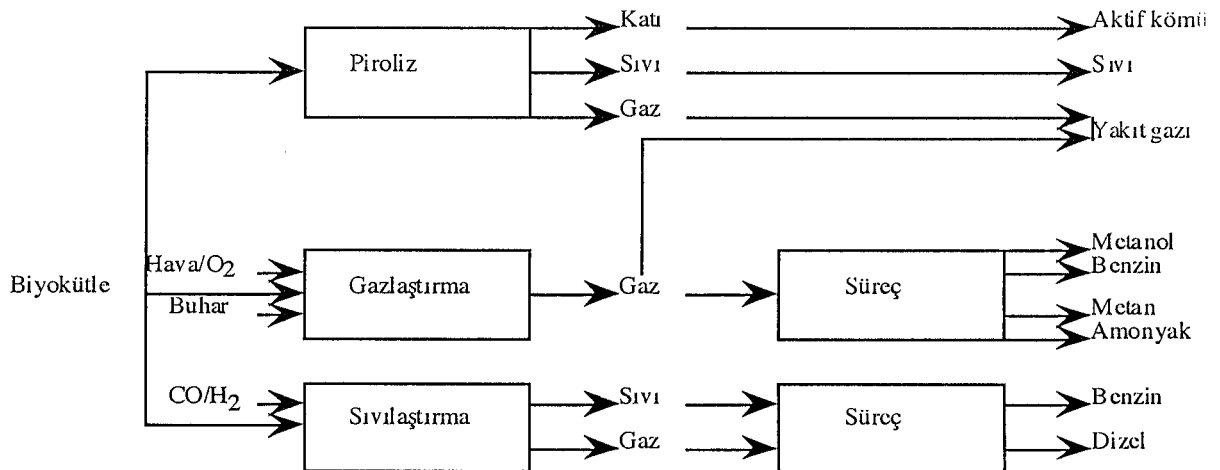
4.1. Isıl Süreçler

Isıl süreçler; doğrudan yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Isıl süreçlerin hepsinde farklı reaktörler kullanılmakta, farklı koşullarda çalışılmakta ve değişik ürünler elde edilmektedir. Çizelge 4.1 de ısıl süreçlerin karşılaştırılması görülmektedir [55].

Çizelge 4.1. Isıl süreçlerin karşılaştırılması [55]

Dönüşüm süreci	Birincil ürünler	Kullanım alanı
Piroliz	Sıvı ürün Katı ürün Gaz ürün	Sıvı yakıt Katı yakıt Yakıt gazı
Sıvılaştırma	Sıvı ürün	Sıvı yakıt
Gazlaştırma	Gaz ürün	Yakıt gazı
Yanma	Isı	Isıtma

Isıl dönüşüm süreçlerinden elde edilen ürünleri, birincil ve ikincil ürünler olarak iki grupta toplayabiliriz. Bu ürünler ve elde ediliş yolları Şekil 4.2 de görülmektedir [56]



Şekil 4.2. Isıl süreçlerden elde edilen birincil ve ikincil ürünler [56]

Biyokütlenin yüksek nem içeriği yanma sürecine engel teşkil eder ve önemli miktarda enerji kaybına neden olur. Fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında daha düşük ısı içeriğine sahiptir. Genellikle düşük yığın yoğunluğuna sahip olduğundan depolamada ve yakma işlemlerinde daha büyük hacimde malzemelere gereksinim duyulur. Fiziksel halleri homojen olmadığından; taşınması, depolanması gibi işlemlerde sorunlar ortaya çıkmaktadır. Biyokütle düşük miktarda kül ve kükürt içeriğine sahiptir. Oluşan külün bileşimi genelde SiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 den oluşmaktadır [57, 58- 59].

4.1.1. Yanma

Doğrudan yanma, biyokütlenin kendisi yakıt olarak kullanıldığından, tam bir dönüşüm süreci değildir. Biyokütleden yanma ile elde edilen enerjinin geleneksel şeklidir ve dünya nüfusunun yarısından fazlasına enerji kaynağı sağlamaktadır [60].

Yanma, biyokütlenin parçacık boyutuna, şekline, yoğunluğuna, nem içeriğine ve kalorifik değerine bağlıdır. Yanma için hammadde kuru olmalıdır. Nemli maddelerde enerjinin bir kısmı biyokütlerdeki nemi buharlaştırmak için kullanılacağından yanma verimi düşer [61].

4.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma; karbonlu maddelerinin tümünün bir yakıt gazına tamamen dönüştürülmesi için katı yakıtın sınırlı miktarda oksijen yada hava ile tepkimeye girdiği bir yüksek sıcaklık sürecidir [56].

Gazlaştırmada oksijen, buhar, hidrojen gibi bir yada daha fazla reaktant sisteme dahil edilir. Char tüketilirken gaz ürünün artması için bu kimyasal reaktantlar daha yüksek sıcaklıklarda katı karbon ile birleşir.

Gazlaştırma işlemi, düşük verimli enerji gazlarının oluşturulduğu hava gazlaştırma, metanol üretimi için sentez gazlarının kullanıldığı oksijen gazlaştırma ve sentetik doğalgaz için kullanılan hidrojen gazlaştırma olmak üzere üç grupta toplanmaktadır [29].

Gazlaştırma için kullanılan hammaddeler genellikle odun ve selülozik tahıl atıklarıdır. Nemli hammaddelerin varlığında sentez gazlarının verimi arttığından, oksijen gazlaştırmada diğer ısıl süreçlerden daha nemli hammaddeler kullanılmaktadır. Hava gazlaştırılmasında elde edilen düşük enerjili gazlar genellikle ısı ve elektrik üretimi için kullanılır [61,32- 62].

Gazlaştırma işleminde biyokütle öncelikle ısıtılır, kurutulur ve sonra piroliz edilerek katı, sıvı, gaz ürünler elde edilir. Elde edilen ürünler, hammadde ve reaktör tipine bağlı olarak farklı miktarlarda oluşmaktadır. Katı üründen hava veya oksijen gazlaştırıcısı ile ısı elde edilir. Sıvı ürün ve metan ise, ikincil tepkimelerle, düşük

molekül ağırlıklı gazlara dönüşür [63].

4.1.3.Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör varlığında gerçekleştirilen bir ısıl süreç olup maksimum miktarda sıvı ürün verir. Sıvılaştırmada hammaddenin kurutulmasına gerek yoktur. Elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürününden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Yöntemin olumlu yönü kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Sıvılaştırma yüksek basınç altında hidrojen ortamında yapıldığından yüksek basınç maliyeti artırmaktadır. Yöntemin olumsuz yönlerinden biriside kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur [56, 64].

4.1.4. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere bozundurulmasıdır. Bu bozundurma işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır.

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Piroliz genelde düşük sıcaklıkta 500-800°C de gerçekleşir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolaylarında başlamakta ve 550- 600°C ye kadar devam etmektedir. Gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon işlemi üçe ayrılmaktadır [55].

a) Düşük sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 600°C e kadar olan işlemlerdir.

b) Orta sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C e kadar olan işlemlerdir.

c) Yüksek sıcaklık karbonizasyonu: Karbonizasyon sıcaklığı 900°C den yüksek olan işlemlerdir.

Oksijensiz ortamda ısıl bozundurma ile gerçekleşen piroliz(500-800°C), gazlaştırma (800-1100°C) ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ürünlerin miktarları piroliz yöntemlerine ve tepkime parametrelerine bağlıdır.

Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen yoldur. Elde edilen ürünlerin taşınma, depolama, yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok sentezlerde kullanılabilinir olması pirolizin önemini daha çok artırmaktadır [55, 65].

4.1.4.1. Piroliz yöntemleri

Piroliz yöntemleri; geleneksel, flash, hızlı, hidropiroliz, vakum ve ultra piroliz olarak sınıflandırılır. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Hızlı veya flash piroliz maksimum sıvı ürün elde etmek için kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda ve hızlı ısıtma hızında yapılan pirolizde moleküler parçalanma çok hızlı olur Flash piroliz veya flash hidropiroliz bir kaç saniyelik veya daha az reaksiyon süreli işlemlerdir. Tüm flash piroliz süreçleri yüksek sıcaklıklarda kısa etkileşim zamanına sahiptirler. Flash piroliz genellikle atmosferik basınçta, hidropiroliz ise çoğu 20 MPa'lık bir basınçta gerçekleşmektedir.

Flash pirolizde etkileşim zamanı ile birlikte tepkime sıcaklığı da önemli olmaktadır. 400°C nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon yavaş olmakta ve gaz ile katı ana ürünü oluşturmaktadır. 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda ise, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşmakta ve daha sonra düşüş göstermektedir. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış görülmekte ve 650°C den sonra gaz, ana ürün olmaktadır. 700°C nin üzerindeki sıcaklıklarda, yüksek ısıtma hızlarında, kısa alıkonma zamanlarında maksimum verimde gaz ürünler (ağırlıkça % 80 e kadar) elde edilmekte ve bu sıcaklıklarda moleküler parçalanma çok hızlı olmaktadır. Flash piroliz işlemleri istenilen ürüne bağlı olarak, 400-1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir [55, 67].

Çizelge 4.2. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler [55]

Yöntem	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Ana Ürün
Karbonizasyon	Saatler-günler	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, aktif kömür ve gaz
Hızlı	0,5-5 s	Biraz yüksek	650	Biyoyakıt
Flash				
Sıvı	< 1 s	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Gaz	< 1 s	Yüksek	< 650	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Ultra	< 0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	< 500	Biyoyakıt ve kimyasal maddeler
Metanla piroliz	< 10 s	Yüksek	> 700	Kimyasal maddeler

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasındaki ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir [65].

Bu tür piroliz işlemlerinde kuru besleme temeline göre, ağırlıkça % 70 in üzerinde sıvı ürün elde edilmektedir. Bu işlem çok yüksek ısıtma hızında (1000°C/s veya 10000°C/s) kısa alıkonma zamanında, 650°C in altındaki sıcaklıklarda ve sıvı piroliz ürünlerinin hızla soğutulması ile gerçekleşmektedir [55, 66].

Karbonizasyon, maksimum aktif kömür üretimi için düşük ısıtma hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif kömürün yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanabilen yan ürünler verir.

Geleneksel piroliz, 600°C den düşük sıcaklıklarda ve uygun ısıtma hızlarında yapılmakta ve eşit miktarlarda gaz, sıvı, katı ürün elde edilmektedir. Gaz ürün için 650°C nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih

edilir [67].

Vakum pirolizinde biyokütle, bir çoklu fırın reaktöründe vakum altında piroliz edilir. Fırından çıkan buharların yoğunlaştırılmasına, birincil sıvı ürünlerin ayrılmasına izin vermektedir [68].

4.1.4.2. Pirolizden elde edilen ürünler

Pirolizden elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanılabileceği gibi, saflaştırma işlemlerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Elde edilen ürünler yüksek kalite ve değerinde kimyasal bileşik veya yakıttır.

A) Birincil ürünler

Birincil ürünler; uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak gaz,sıvı,katı ürün şeklinde olabilir. Birincil ürünler, bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri Çizelge 4.3 de verilmiştir [55].

Çizelge 4.3. Birincil ürünler bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri [55].

Ürün	Tanımlama	Bileşenleri	Isıl süreç
Yakıt gazı	LHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂	Piroliz, hava ile gazlaştırma
	MHV	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ ve daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar	Piroliz, O ₂ ile gazlaştırma
Sıvı	Piroliz sıvısı, birincil	Su- çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, flash
	Piroliz sıvısı, ikincil	Su- çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, yavaş
	Piroliz sıvısı	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Sıvılaştırma
	Katı ürün - katran bulamacı	Aktif karbon, katran	Piroliz, flash
	Katı ürün-su bulamacı	Aktif karbon, su, düzenle	Piroliz
Sulu	Atıksu	Su- çözünebilir oksijenli bileşikler, asetik asit gibi.	Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma
Katı	Aktif karbon		Piroliz
Isı	Sıcak gaz		Yanma

a) Sıvı ürün

Sıvı ürün, elementel bileşimi biyokütleyle benzeyen oksijenli hidrokarbonların

kompleks bir karışımıdır. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen, düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, katran olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Birincil sıvı ürünler oda koşullarında daha kararlı, daha düşük vizkositeye sahip, su ile daha az karışan ve de daha homojendirler. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozunması ve fenolik bileşiklerin oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ,biyo-yağ veya tar olarak adlandırılmaktadır [65, 67- 69].

Sıvı ürünün bazı karakteristikleri şunlardır.

Su içeriği; ürünler üzerinde önemli oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle, ürünlerin ısı değerlerinin ve vizkositelerinin düşmesinde, pH'larında, fiziksel - kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olabilmektedir. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta distilasyon ile veya 100°C dolaylarında buharlaştırma ile uzaklaştırılmamaktadır. Çünkü 100°C ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır [67].

Oksijen içeriği; piroliz sıvılarının oksijen içeriği çok yüksek olup ağırlıkça % 40 a kadar çıkabilmekte ve enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Kuru veya düşük nem içeriğine sahip bir biyokütleden elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 20-25 Mj/kg arasında değişmektedir [55, 70]. Düşük pH; sıvı ürün organik asitler içerdiğinden korozyona neden olmaktadır [71]. Isısal kararlılığı; sıvı ürünün bozunması 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklıklarda, polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ortamda hava bulunmasında bozunmaya neden olmaktadır [67].

b) Gaz ürün;

Besleme ve süreç parametrelerine bağlı olarak 15-22MJ/Nm³ civarında orta ısı değerli bir yakıt gazıdır. Gaz ürün karmaşık parçalanma süreçlerinden elde edilen, CH₄, H₂O, CO, CO₂, doymuş ve doymamış hidrokarbonları içermektedir.Gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde, beslemenin kurutulmasında kullanılmaktadır [69, 55] .

c) Katı ürün;

Esas amaç aktif karbon üretimi olduğunda, kuru besleme temeline göre

ağırlıkça %30 verim elde edilebilir. Bu işlem yavaş pirolizle gerçekleşmekte ve günlerce sürmektedir. Ürünün ısı değeri 22-28MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak % 2-20 arasında değişmektedir. Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir [55].

B) İkincil ürünler

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Çizelge 4.4 de ikincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri verilmektedir [55].

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır. Avrupa'da karbonizasyon teknolojisi mobilya ve metalürji endüstrilerinde kullanılmaktadır.

Çizelge 4.4. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri (55).

İkincil ürün	Isıl süreç	Saflaştırma teknolojileri
Hidrokarbon yakıtları Benzin Dizel Fuel-oil	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + MOGD Hidrojenle zenginleştirme + arıtma MOGD Kararlı hale getirme Kararlı hale getirme
Oksijenli yakıtlar Metanol Yakıt alkolü	Gazlaştırma Gazlaştırma	Sentez Sentez
Güç	Piroliz Gazlaştırma Yanma	Türbin Motor, türbin veya Rankine çevrimi Rankine çevrimi
Kimyasal maddeler Hidrojen Amonyak Özel kimyasallar	Gazlaştırma Gazlaştırma Piroliz Sıvılaştırma	Dönüşüm Sentez Özütleme veya dönüşüm Özütleme veya dönüşüm

4.1.4.3. Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, katalizör kullanımı ve piroliz ortamıdır.

A) Sıcaklığın etkisi

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir [48]. Yüksek sıcaklıklarda ve uzun kalış sürelerinde gaz ürün oluşurken, daha düşük sıcaklıklarda sıvı ürün oluşmaktadır

Yapılan çalışmalar sonucunda her maddenin piroliz sıcaklığı farklı olmaktadır. Örneğin; çam kabukları için piroliz sıcaklığı 650°C [72], kavak, akçaağaç, buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi için 450-650°C [73], ayçiçeği sapları ve keten bitkisi atıkları için 500°C [66], fındık kabukları, zeytin çekirdekleri, kayısı ve şeftali çekirdekleri için 450-520°C [69], çöpler için 700°C [74], badem kabukları için 425-610°C [75], *Euphorbia rigida* ve *Euphorbia macroclada* [76] için 520°C civarındadır.

Sıvı, gaz ve aktif karbon (katı) miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda (>700°C) H₂, CO ve CH₄ gibi gazlar elde edilmektedir. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir.

Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır [77].

Çizelge 4.5 de katı organik maddelerin pirolizinde, ürün dağılımı üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir [28].

Çizelge 4.5. Katı organik maddelerin pirolizinde, ürün dağılımı üzerine sıcaklığın etkisi [28]

Sıcaklık (°C)	Ürünler (%)		
	Gaz	Sıvı	Katı
500	12,3	61,1	24,7
650	18,6	59,2	21,8
800	23,7	59,7	17,2
900	24,4	58,7	17,7

B) Isıtma hızı

Pirolizde sıvı veriminde önemli bir parametre de ısıtma hızıdır. Yapılan araştırmalarda hızlı ısıtma hızlarında yüksek verimlere çıkıldığı görülmüştür. Odunun pirolizinde ısıtma hızının etkisi 0.5-20°C/ms ısıtma hızlarında, 800°C piroliz sıcaklığında geometrik yapısı silindir şeklindeki örneklerle araştırılmış ve ısıtma hızının gaz,katı ve sıvı ürün verimlerine etkisinin çok az olduğu bulunmuştur [78].

Selülozik maddelerin pirolizinde, yavaş ısıtma hızlarında, katı ürün verim artmaktadır. Fakat çok yüksek ısıtma hızlarında toplam dönüşüm, uçucu ürünlerin oluşumunu sağlamaktadır. Uzun alıkonma zamanı, düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıkta katı ürün verimi en fazla olmaktadır [79, 80].

C) Parçacık boyutu

Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletim sınırlaması sözkonusu olmaktadır. Uçucular yüzeyle daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir [81].

Küçük parçacık boyutundaki biyokütle örneklerinin pirolizinde, sıvı ürün oluşumu, büyük parçacık boyutundaki örneklerin pirolizinde ise katı ürün oluşumu maksimum olmaktadır.

D) Katalizör etkisi

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında,

benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir [82].

E) Piroliz ortamı

Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz,subuharı ve hidrojen (hidropiroliz) ortamlarında yapılmaktadır.Sürükleyici gaz olarak N₂, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır.

Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdaki uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasının ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdaki hızla uzaklaştırılamayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır [83].

Sürükleyici gaz ortamında yapılan biyokütlenin pirolizinde oluşan buhar çok çabuk yoğunlaşmamaktadır. Yoğunlaşmayı sağlamak için soğutma kuru buz ile yapılmaktadır. [84].

Pirolizde, sıvı ürün veriminin maksimum olması istenmektedir. Verimin düşmesinde, oluşan sıvı ürünlerin yeniden polimerleşmesi veya gaz ürün miktarının artması etkili olmaktadır. Verimi arttırabilmek için hammadde, basınç altında hidrojen atmosferinde pirolizlenmekte ve sıvı ürün veriminin yüksek olması sağlanmaktadır [85].

Hidrojen atmosferinde yapılan pirolize “hidropiroliz” denilmektedir. Hidropiroliz sonucu uçucu ürün verimi ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oranları artmaktadır. Hidrojen ortamında, organik bileşikler ve birincil ürünler katı üründen daha hızlı bozunmaktadırlar. Hidropiroliz ortamında, yeniden polimerleşme en aza inmekte ve oluşan serbest radikaller hidrojenlenerek kararlı hale gelmektedirler [48]. Düşük basınçlı piroliz işlemlerinde, uçucu bileşenlerin alıkonma zamanları da düşmektedir. Düşük basınçlarda ve orta derece sıcaklıklarda sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmektedir [80]

Subuharının, piroliz ortamına olumlu etkisi olduğu, bunun mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak hidrojen bağlarının kırılması sonucu polimerleşmeyi önlediği ve sıvı ürün verimini de arttırdığı bulunmuştur. Subuharının etkisi, verim artışının yanısıra ürün dağılımını polar yapıdan, alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya doğru kaydırmaktadır. Bu değişimde kırılma mekanizmasının önemli rol oynaması nedeniyle ürünlerin dağılımının küçük moleküllere doğru kayması, süreçleme ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür. Ayrıca subuharının enjeksiyonu ile sıvı ürün dağılımındaki asfalten oranı düşerken, nötral aromatik oranı artmaktadır [81, 85].

4.1.4.4. Piroliz ürünlerinin saflaştırılması

Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen birincil ürünler çok miktarda oksijenli bileşik içermektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısıl enerjili olup, kararsız ve korozif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde iki uygun yöntem vardır. Bunlar, hidrojenle zenginleştirme ve zeolit katalizör kullanımıdır [86, 87].

Hidrojenle zenginleştirmede oksijen içeriği azaltılmakta ve yapıdaki oksijen su olarak ortamdan kısmende olsa uzaklaştırılmaktadır [86]

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer sıvı hidrokarbonlar üretilmekte ve oksijen ortamdan CO₂ olarak uzaklaştırılmaktadır.

İkinci yöntem olan zeolit katalizörü kullanımı, pirolitik sıvıların dönüşümü için daha uygun olmaktadır. Gerçekten de, çok büyük miktarlarda oksijen içeren bileşikler HZSM-5 kullanılarak, sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilmektedirler. Elde edilen tüm hidrokarbonlar benzine eşdeğerdir [67, 86]

4.2. Biyokütle Ürünü Yapay Yakıtların Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Biyokütle özütünün ve piroliz katranının yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin saptanmasında, ticari yakıtlarla ilk olarak H/C oranları ve daha sonra da ısı değerleri karşılaştırılır. Farklı yakıt kaynaklarının molar gösterimleri ve H/C oranları Çizelge 4.6 de verilmiştir [48]

Katı yakıtlar H/C oranları artıkça sıvı yakıt özelliğine yaklaşırlar. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ve sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir. Bu maddeler içinde en uygun olanı bitümlü şistler ve kömürlerdir. Daha yüksek H/C oranına sahip yakıt üretmek için fosil yakıt doğrudan ve dolaylı olarak piroliz yolu ile hidrojenlendirilir. Doğrudan hidrojenlendirmede hammadde yüksek basınçta hidrojenle, dolaylı hidrojenlenmede ise hammadde buharla reaksiyona sokulur. Pirolizde ise karbon içeren madde ısıtılarak bozundurulur. Sonuçta katı karbon ve ürün olarak gazlar ile orijinal maddeden daha fazla hidrojene sahip sıvı elde edilir. Elde edilen biyolojik ham petrolün ve piroliz katranının ısı değerleri diğer yakıt kaynaklarının ısı değerleri ile karşılaştırılır [48].

Çizelge 4.6. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları [48;25].

Yakıt kaynağı	H/C Oranı	Molar gösterim
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Benzen	1,0	CH _{1,0}
Ham petrol	1,3	CH _{1,3}
Benzin	2,0	CH _{2,0}
Metan	4,0	CH _{4,0}
Biyokütle	1,5-2,0	CH _{1,5} -CH _{2,0}

Biyokütlenin külsüz kuru bazda ısı içeriği, yaklaşık 20 GJ/t'dur ve yüksek nem içeriği bu değer düşük olmasında etkili olmaktadır. Kuru biyokütlenin düşük ısı değere sahip olmasının temel nedeni, yapının oksijen içeriği ve bu oksijenin, C

ve H ile birleşerek oksitlenmesi ya da yanmasıdır. Bunun yanında biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısı değeri artırılabilir [52].

Biyokütleden biyolojik ham petrol elde etmek amacıyla yapılan çalışmalarda değişik bitki özütlerinin elementel analizleri gerçekleştirilerek ısı değerleri belirlenmiştir. *Euphorbia lathyris* ile gerçekleştirilen bir çalışmada [88] heptanla özütlenen biyolojik ham petrolün molar gösterimi $CH_{1,77}O_{0,06}$, ısı değeri de 41,3 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu veriler bilinen ticari yakıtlarla karşılaştırıldığında, elde edilen özütün, ham petrol-benzin aralığında H/C oranına sahip olduğu ve benzine daha yakın bir değerde olduğu görülmüştür [88].

4.3. Biyokütlenin Pirolizi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Scott ve arkadaşlarının [66] yaptıkları bir çalışmada ise, ilk aşamada maksimum sıvı ürün verimi elde etmek amacıyla, kavak ve akçaağaç kabuklarına 0,5 saniye alıkonma süresinde, flash piroliz yöntemi uygulanmış ve kuru temelde % 60-70 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi -295 +104 μ m parçacık boyut aralığında, azot atmosferinde, 450-650°C sıcaklık aralığında, piroliz edilmişler ve sıvı ürün verimleri kuru temelde % 40-60 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünün H/C oranı ile ısı değerinin yüksek olduğu görülmüştür.

Scott ve arkadaşları [89] yaptıkları başka bir çalışmada selüloz ve odunu hidrojen ortamında, atmosferik basınçta, sürekli beslemeli katalitik akışkan yatakta pirolizlemişler ve sıvı ürünün bileşenlerini belirlemişlerdir. Piroliz ürünleri üzerine çeşitli katalizörlerin etkisini incelemişler ve Co-Mo katalizörü kullanıldığında metan veriminin en az olduğunu ve ürünlerin C_2 ile üstündeki ürünlerden oluştuğunu belirlemişlerdir.

Çam kabuklarının 600-800°C sıcaklık aralığındaki pirolizinde, sıcaklık arttıkça sıvı ve katı ürün veriminde azalma, gaz ürün veriminde ise artış görülmüştür. Aynı çalışmada, 765°C piroliz sıcaklığında parçacık boyutunun etkisi araştırılmıştır. Parçacık boyutu 0,5-0,9 mm aralığında değiştiğinde, artan parçacık

boyutunun, katı ve sıvı ürün verimlerinde fazla bir etkisi gözlenmemesine rağmen gaz ürün veriminde, az da olsa bir artış gözlenmiştir [72].

Lucchesi ve arkadaşları [90] tarafından yapılan bir çalışmada, fındık kabukları, fındık ağacı parçaları, zeytin, kayısı ve şeftali çekirdeklerinin hızlı pirolizi ve piroliz-gazlaştırma denemeleri pilot ölçekli deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. 450°C piroliz sıcaklığında, ağırlıkça % 17-19 sıvı ürün verimi, % 20-22 su, % 25-27 gaz, % 34-36 katı ürün verimleri elde edilmiştir.

Euphorbia rigida'nın statik Heinze retordundaki pirolizinde, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Deneyleerde ortalama parçacık boyutu 0,55 mm olarak seçilmiş, 7-40°C/dk ısıtma hızlarında, 400, 450, 500, 550 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında, normal piroliz ve sürükleyici gaz (N₂) ortamında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Normal piroliz ortamında, en yüksek piroliz dönüşümüne 7°C/dk ısıtma hızında ve 700°C de, en yüksek sıvı ürün verimine ise yine aynı ısıtma hızında, 550°C sıcaklıkta % 22,69 ile ulaşılmıştır. Sürükleyici gaz ortamında ise en yüksek sıvı ürün verimine yine düşük ısıtma hızında (7°C/dk), 500°C sıcaklıkta ve 200-600 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızında, % 28,99- % 29,28 değerleriyle ulaşılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, benzetimli distilasyon ile petrol ürünü diğer yakıtlarla karşılaştırılmış ve aralarında tam bir uyum olduğu görülmüştür. Ayrıca ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri de yapılmıştır [91].

Ayçiçeği pres küspesinin pirolizi ve hidropirolizi üzerine yapılan bir çalışmada, sabit yataklı Heinze retordunda, 450-500°C sıcaklık aralığında, % 40 sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Hidropiroliz deneylerinde ise sıvı ürün veriminde % 10 artış gözlenmiş ve hidropirolizle, yapıdaki oksijen içeriğinin en aza indiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca ¹³C-NMR sonuçları 500°C dolaylarında, başlangıçtaki karbonun % 40'nın aromatize olduğunu göstermiştir [92].

Fındık kabukları, Ayçiçeği pres küspesi ve *Euphorbia rigida*, biyokütle kaynağı olarak seçilmiş ve borsal reaktörde 7°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda 50, 100, 200ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz akış hızlarında

pirolizi gerçekleştirilmiştir. En uygun koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizleri yapılmış, yüksek performanslı boyut seçicilik kromatogramları, FTIR, ¹H-NMR spektrumları alınmış, benzetimli distilasyon ile fraksiyonlama işlemi uygulanarak, petrol ürünleri ile olan benzerliliği araştırılmıştır. Sıvı ürünlere sütun kromatografisi uygulayarak, elde edilen alt fraksiyonların verimlerini hesaplamış, elementel analizi gerçekleştirerek H/C oranlarını hesaplamış, n-pentan fraksiyonunun gaz kromatografisi/kütle spektrumlarını almıştır [93]

Fındık kabukları üzerine yapılan başka bir çalışmada ise piroliz sıcaklığının piroliz ürünleri üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler Heinze reaktöründe farklı parçacık boyutunda 7-40°C/dk ısıtma hızında, 400, 500, 550, 700°C sıcaklıklarda normal ve 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk sürükleyici gaz ortamında yapılmıştır [94].

Pütün ve arkadaşlarının [95], *Euphorbia rigida*'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı sıcaklıklar, ısıtma hızlarında ve basınçlarda ürün verimleri ve karakteristikleri incelenmiştir. Optimum sıvı ürün verimlerine hidropiroliz deneylerinde, 15 MPa basınçta, 550°C sıcaklıkta ve ağırlıkça % 41,5 ile ulaşılmıştır. Normal piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi (% 22) yine 550°C sıcaklık ve 7°C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir

Biyokütlenin flash pirolizinden elde edilen ürünler üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, biyokütle kaynağı olarak karışık odun atıkları seçilmiş ve bunlar, 400, 450, 500 ve 550°C sıcaklıklarda akışkan yataklı reaktörde piroliz edilmişlerdir. Piroliz sonucu katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. Isıl değerlerin ve elementel bileşimlerin belirlenmesi amacıyla, ürünler analiz edilmiştir. Özellikle sıvı ürünler, içerdikleri çevre için oldukça zararlı polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlenmesi amacıyla detaylı olarak incelenmişlerdir. Gaz ürün bileşiminde, CO₂, CO ve C₁-C₄ hidrokarbonları bulunmuştur. Sıvı ürünün kimyasal olarak fraksiyonlaması sonucunda, çok az miktarlarda hidrokarbonlar elde edilmiştir. Polisiklik aromatik hidrokarbonların molekül ağırlığı 252'ye kadar olanlarının, mutajenik ve kanserojen etki gösterdiği bulunmuştur. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı üründeki polisiklik aromatik hidrokarbon derişiminde de

artış gözlenmiştir. Sıvı ürünlerde ayrıca önemli miktarlarda fenolik bileşikler bulunmuş, en yüksek verimde fenol ve onun alkol türevlerine 500-550°C sıcaklık aralığında ulaşılmıştır [96].

Biyokütlenin pirolizine sıcaklık ve ısıtma hızının etkisinin incelendiği bir çalışmada, biyokütle kaynağı olarak çam ağacı, 300-720°C sıcaklık aralığı ve 5-80 K dk⁻¹ ısıtma hızları seçilmiştir. Katı, sıvı, gaz ürünlerin özellikleri, bileşimleri, ısıtma hızına ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak belirlenmiştir. Çam odununun esas bileşenleri bilindiği gibi selüloz, hemiselüloz ve lignin olup, statik bir reaktörde, yukarıdaki koşullarda bir termogravimetrik analiz edici ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu tip reaktör kullanıldığında piroliz sıcaklığı arttıkça, katı ürün veriminde azalma, gaz ve sıvı ürün verimlerinde ise artma gözlenmiştir. Ürün verimlerine ısıtma hızının çok az etkisinin olduğu belirlenmiştir. Çam odununun, düşük sıcaklıklarda bozunmasıyla H₂O, CO₂ ve CO, daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı ürün, H₂O, H₂, hidrokarbon gazları ve düşük derişimlerde CO ve CO₂ elde edilmiştir. Sıvı ürünün FTIR ve elementel analiz sonuçları, yapıda çok fazla oksijenli bileşikler olduğunu göstermiştir [97].

Biyokütlenin hızlı pirolizi üzerine yapılan bir çalışmada ise, hammadde kaynağı olarak odun ve bazı bitki türleri kullanılmıştır. Odunun pirolizinde, sıvı ürün verimi % 64, bitki türlerinin pirolizinde ise, % 51 olarak bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünler; şekerler, aldehytler, asitler ve fenoller gibi değişik organik bileşikleri içerdikleri ve ürünlerin susuz bazda, yüksek ısıl değere (22,5-24,4 MJ/kg) sahip oldukları görülmüştür [98]

Biyokütlenin pirolizi üzerine hidrojen basıncının etkisinin araştırıldığı çalışmada, hammadde kaynağı olarak *Euphorbia rigida*, ayçiçeği pres küspesi ve saf selüloz kullanılmıştır. Saf selüloz ve ayçiçeği pres küspesine 400-650°C sıcaklık aralığında, sabit yataklı piroliz ve hidropiroliz işlemleri uygulanmış ve selülozik biyokütlenin niceliği, ürün verimine hidrojen basıncı ve kütle transfer etkileri araştırılmıştır. *Euphorbia rigida*, sakkarit ve düşük molekül ağırlıklı terpen bileşiklerinin ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla n-hekzan ve metanol ile

özütlenmiş, sonuçta selülozik yapının aromatik karakteri arttırılmıştır. Kömür ve bitümlü şistlerle karşılaştırıldığında, ayçiçeği pres küspesinin 450-500°C sıcaklık aralığında, < 1,8 mm parçacık boyutunda ve sürükleyici gaz akışından bağımsız olarak sıvı ürün verimi kuru temelde ~ % 35-40 bulunmuştur. Yüksek hidrojen basınçlarında (> 50 bar), sıvı ürün veriminde, çok az bir artış gözlenmekle birlikte sıvı üründeki oksijen içeriğinde azalma olmuştur [99, 100- 101].

Biyokütlenin flash ve yavaş piroliz ile elde edilen sıvı ürünlerinin karşılaştırılması üzerine yapılan bir çalışmada, sıvı ürünün kimyasal ve fiziksel özellikleri (yoğunluk, viskozite, elementel bileşim, katı ürün ve su içeriği, çözünürlük ve ısı değeri) belirlenmiştir. Asitler, bazlar, polarlar ve hidrokarbonlar olmak üzere dört farklı alt fraksiyon alınmıştır. Her fraksiyon GC/MS ve FTIR spektroskopileri ile analiz edilmiştir. Asidik fraksiyonun esas olarak fenolik yapıda olduğu ve iki farklı fenol grubunun bulunduğu gözlenmiştir. Bunlar; karbonizasyon sıvı ürünlerinde, alkil ve metoksi grupları, flash piroliz sıvı ürünlerinde ise, metoksi, asidik, aldehit ve ketonlardır. Diğer fraksiyonların bütün sıvı ürün bileşimleri aynıdır. Bazık fraksiyon oldukça küçüktür ve bu fraksiyondaki bazı azot içeren aromatik bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Polar nötral fraksiyon oldukça küçüktür ve karakterizasyonu oldukça zordur. Hidrokarbon fraksiyonunda ise aromatik, alifatik ve halkalı alifatik bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır. Sulu fraksiyon karboksilik esterler, alkoller ve eterlerden oluşmuştur [102]

Euphorbia rigida'nın pirolizi ve hidropirolizi üzerine hidrojen basıncının etkisi, Gerçel ve arkadaşları [103] tarafından, farklı sıcaklık ve basınçlarda araştırılmıştır. Elde edilen piroliz sıvı ürünü metanol ve n-hekzan ile özütlenerek selülozik yapıdaki düşük molekül ağırlıklı terpenler ve sakkaritler ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Maksimum sıvı ürün verimine 500°C sıcaklık ve 50 bar basınçta kuru külsüz bazda, % 35 ile ulaşılmıştır. Sıcaklık ve hidrojen basıncının arttırılması ile sıvı üründeki oksijen içeriğinde azalma, aromatik karakterde ve hidrokarbon gaz ürünlerinde artma gözlenmiştir. Hidropiroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünün çok fazla azotlu bileşik içerdiği belirlenmiştir.

Maschio ve arkadaşları [104], piroliz ürün karakteristikleri ve verimleri üzerinde etkin olan esas parametreleri araştırmışlardır. Geleneksel ve hızlı piroliz arasındaki farklar tartışılmıştır. Geleneksel pirolizden elde edilen en önemli ürün aktif karbondur, bu ürünün depolanması ve biyolojik yakıt olarak kullanılması onun karakteristiklerinden dolayı oldukça zordur. Piroliz gazı, orta ısıl değerli olup, kolaylıkla yanabilir. Hızlı pirolizde aktif karbon üretimi minimum ve elde edilen esas ürün H_2 ve CO 'ce zengin orta ısıl değerli bir gazdır.

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, hammadde olarak şeker pancarı küspesi, kayın ağacı ve deney düzeneği olarak tel örgülü bir reaktör kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı $300-800^{\circ}C$, ısıtma hızı $1-1000 K/s$ ve alıkonma zamanı $0-100 s$ seçilmiştir. Bileşiklerdeki grupların çoğunun yapısı gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. Şeker pancarı küspesi deneylerinde, $500^{\circ}C$ nin üzerindeki sıcaklıklarda ve daha uzun alıkonma sürelerinde, sıvı ürün verimlerinde, kuru külsüz bazda $\sim \% 10$ daha fazla artış, toplam uçucu ürün verimlerinde de aynı miktarda artış gözlenmiştir. Sıcaklık $400^{\circ}C$ den $600^{\circ}C$ ye çıkartıldığında, sıvı ürün veriminde azalma gözlenmesine karşın, sıcaklık $600^{\circ}C$ 'dan $900^{\circ}C$ 'a çıkartıldığında ise bir değişim gözlenmemiştir. Isıtma hızının arttırılmasıyla, molekül ağırlığında azalma gözlenmiştir. Lignoselülozik yapıların oldukça az olduğu ve $500^{\circ}C$ dolayında tamamen ortamdandan uzaklaştırıldığı belirlenmiştir [105].

Pirinç kabuğunun pirolizi üzerine yapılan başka bir çalışmada ürün dağılımı üzerine sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisi incelenmiştir. $300, 420, 600$ ve $720^{\circ}C$ piroliz sıcaklıkları ve $5, 20, 40$ ve $80^{\circ}C/dk$ ısıtma hızları seçilmiş katı sıvı ve gaz ürün verimleri hesaplanmıştır. Sıcaklık arttıkça katı ürünün azaldığı, bunun yanında sıvı ve gaz üründe artış olduğu belirtilmiştir. Gaz ürünün ana bileşenleri $CO, CO_2, CH_4, H_2, C_2H_6$ ve düşük derişimde diğer hidrokarbonlardan oluştuğunu gözlemişlerdir [97] Williams ve arkadaşlarının yaptıkları bir diğer çalışmada, evsel atıkları pirolizlemişler ve ürün dağılımına gözlemişlerdir. Sıcaklığın ve ısıtma hızının etkisini incelemişlerdir[106]..

Çeşitli biyokütle kaynaklarının ve zeytin atıklarının pirolizi laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Biyokütle kaynaklarının üst ısıl değerleri hesaplanmış ve oluşan aktif kömür ve piroliz sıvılarının verimleri ile üst ısıl değerleri belirlenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi % 19 ve piroliz sıvısında en yüksek üst ısıl değer, kurutulmuş üzüm çekirdeklerinde 8300 kcal/kg olarak elde edilmiştir [107].

Minkova ve arkadaşlarının [108] yaptığı bir çalışmada özütlemeyen önce ve sonra atmosferik basınçta düşük sıcaklıklarda katı yakıtların ısıl bozunması ile elde edilen ürünlerin bileşimi ve verimleri üzerine su buharının etkisini incelemişlerdir. Sıvı ürünlerin ve özütlerin gaz kromatografisi, ¹H-NMR, IR, spektrumları, gaz kromatografisi/kütle spektrumları alınmıştır.

Pamuğun çekirdek pres küspesinin sabit yataklı Heinze reaktöründe, 7-40°C/dk ısıtma hızlarında ve 300, 400, 450, 500, 550, 700°C sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın diğer aşamasında aynı sıcaklık ve ısıtma hızlarında 50, 100, 200, 400 cm³/dk akış hızlarında azot gazı ve 0,6; 1,3; 2,7 cm/sn akış hızlarında buhar uygulanmış ve en yüksek sıvı ürün verimi 1,3 cm/sn buhar akış hızında 550°C piroliz sıcaklığında 7°C/dk ısıtma hızında %32,98 olarak elde edilmiştir. En uygun koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin, elementel analizleri yapılmış, FTIR ve ¹H-NMR spektrumları alınmış, benzetimli distilasyon ile fraksiyonlandırılarak, petrol ürünleri olan kerosen ve dizele benzerlikleri gaz kromatografisi sonucu elde edilen distilasyon eğrileri kullanılarak araştırılmıştır [109].

Pamuk çiğidi pres küspesinin sabit yataklı reaktörde ve yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde yapılan pirolizinde deneyler 300°C/dk yüksek ısıtma hızında 450, 520, 700°C piroliz sıcaklıklarında 50, 100, 150, bar hidrojen basınçlarında yapılmış olup piroliz dönüşümü, sıvı, katı, gaz ürün verimleri belirlenmiştir [110].

Bir diğer çalışmada Pamuk çiğidi pres küspesinin sabit yataklı pirolizinde ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve piroliz atmosferinin piroliz ürün verimlerine ve kimyasal bileşimine etkisi araştırılmış ve en yüksek verimine 7°C/dk ısıtma hızında, 550°C piroliz sıcaklığında ve azot atmosferinde % 27,0 ile

ulaşmıştır[111].

Manitais ve Buekens [78] tarafından yapılan bir çalışmada, odun, hızlı ısıtma, kısa alıkonma zamanı, yüksek sıcaklık ve hızlı soğutma koşullarında piroliz edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, son sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve reaktör geometrisinin ürün dağılımlarına etkisi araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı 600-900°C aralığında yapılan deneylerde, artan sıcaklıklarda katı ve sıvı ürün verimleri azalırken, gaz ürün verimi artmıştır. Parçacık boyutunun artması, katı ürün verimlerini çok az etki etmiş bunun yanında sıvı ürün verimi, gaz ürün veriminin artmasına bağlı olarak artmıştır.

Yapılan diğer bir çalışmada, zeytin kabukları ve odunun pirolizine sıcaklığın etkisini incelenmişler ve ürün dağılımlarına bakmışlardır. Aynı şekilde hızlı ve yüksek sıcaklık pirolizi uygulamışlar ve sıcaklığın etkisini ve ürün dağılımını incelemişlerdir [69].

Bao ve arkadaşları [112] yaptıkları çalışmada, bir çok bitki ve odun türünün hızlı pirolizini yapmışlardır. Sıvı ürün verimlerinin % 30 ile % 40 arasında değiştiğini belirlemişler ve 850-900 °C 'de CO₂ ile katı ürünü aktive ederek toz aktif karbon üretmişlerdir. Elde ettikleri aktif karbonun adsorbanlığını metilen mavisi ile test etmişler, genel ve atık suların arıtılması işlemlerinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Tarımsal atıkların ve odunun hammadde olarak kullanıldığı hızlı piroliz işleminde, serbest düşmeli bir reaktör kullanılmış ve ısıtma hızı, sıcaklık, parçacık boyutu, alıkonma süresi, gaz bileşimi, ve katı ürün reaktivitesinin etkileri araştırılmıştır. Biyokütlenin pirolizinde katı ürün reaktivitesi, yüksek ısıtma hızlarında, küçük parçacık boyutunda ve yüksek sıcaklıkta, kısa alıkonma sürelerinde arttığı gözlenmiştir.[113]

Çeşitli kavak odunu ve çam odununun hızlı pirolizini Scott ve arkadaşları [114] çalışmışlardır. Değişik yörelerden elde edilen kavak odununa, asitle hidroliz gibi ön işlemlerden geçirerek ve ön işlem uygulamadan doğrudan 500°C'de ve 0,5 sn reaktörde kalış süresinde hızlı piroliz uygulanmıştır. Deneyler sonucunda % 80

sıvı ürün verimine ulaşmışlar ve selülozu da % 35 oranında şekerlere dönüştürmeyi gerçekleştirmişlerdir.

Ayçiçek küspesi ve *Euphorbia rigida* üzerine Gerçel'in yaptığı bir çalışmada [115] piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu ve ısıtma hızının piroliz verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. *Euphorbia rigida* için en yüksek sıvı verimi 550°C ve 100 cm³/dak azot akış hızında % 32,78 bulunmuştur. Ayçiçek küspesinin 5 lt/dak azot akış hızında yapılan hızlı pirolizinde ise sıvı ürün verimi en yüksek değeri 550°C'de % 28,1 olarak bulunmuştur, ayrıca ürünlerin spektroskopik ve kromatografik analizleri de yapılmıştır.

4.4 Biyokütle Kaynağı Olarak Tütün

Tütün, birçok türü, güzel yaprakları ya da çiçekleri ile süs bitkisi olan ,en önemli türü bol nikotinli yaprakları ile tarım bitkisi olarak yetiştirilen biryıllık ya da çokyıllık otsu bitkidir. (Nicotina ; patlıcangiller familyası)

Avusturalya ve Amerika kökenli olan, XVI.yy 'dan sonra Avrupa'ya ardından Asya'ya giren tütün, bugün hemen hemen her ülkede yetiştirilmektedir. Bilimsel adı nicotina olup bu bitkiyi 1560'a doğru Lizbon' dan kraliçe Marie de Medicis'e gönderen Lizbon'daki Fransız elçisi Jean Nicot'nun adından gelir .

Ticari tütünlerin temeli olan Nicotina tabeicum boyu 1,5-2 metreye varan biryıllık otsu bitkidir. Yapraklarının uzunluğu 80 cm'ye, genişliği 40 cm'ye varabilmektedir . Çiçekleri 4 ya da 5 cm uzunluğunda, çiçek tacı boru biçiminde ve parçalıdır. Çiçekler salkım ya da bileşik şemsiye biçiminde küme halinde bulunur . Renkler çok değişiktir .Meyve kapsül biçimindedir .Tohumlar çok küçüktür (10000 tanesi 1 g) ve doğrudan doğruya tarlaya ekilemez. Mart sonuna doğru fideliklere ekim yapılır. İki ay sonra, fideler sökülerek tarlada açılan karıklara, 60-70 cm (şark tütünlerinde 20-30 cm) dikilir ve hafif sulanır. Tütün derin ve zengin toprak, bol su, organik ve minerali bol gübre ister. En elverişli gelişme sıcaklığı 25-30°C tır[116].

Bakımı (tepe kırma ,tomurcuk alma ,ilaçlama), sapıyla birlikte ya da yaprak halinde hasadı, özellikle kurutulması ve satışa hazırlanması pek çok elemeği

gerektirir. Hasat fide dikiminden ortalama 3 ay sonra yapılır. Yaprakların olgunlaştığı, yüzeylerinde sarı renklerin belirmesiyle belli olur. Yapraklar kırılarak ya da sapla birlikte toplandıktan sonra açık havada (güneşte) kurutulur. Siyah tütünler olgunlaşma ve mayalanmaya bırakılır. Açık renkli tütünler metal şişlere dizilerek sıcak havada belirgin özelliklerini alacak şekilde kurutulur.

Dünya tütün üretimi 1974'ten bu yana 5-6 Mt arasında değişmektedir. Çin 225 Mt'la (1991) başta gelir. Onu ABD (671000 t), Hindistan (431000 t), Brezilya (335000 t) ve Türkiye (175000 t) izler [116].

Tütünün fizyolojik etkisi büyük oranda nikotine bağlıdır. Tütünle meydana gelen zehirlenme karbondioksit, tahriş edici ürünler (akrolein), farmakolojik etkili aminler (nikotin) ve (aralarında benzo/a/piren'in de bulunduğu) kanserojen maddeler içeren katranların ortak etkisi sonucunda gelişir. Tütün alışkanlığı akciğer kanserlerinin başlıca nedenidir ve geniz kanserlerinin çıkışında da rol oynar. Esas neden, önemli miktarda kanserojen katranını bronşlara akciğerdeki hava keseciklerine yapışıp kalmasıdır.

Tütün ilk insanlar tarafından ibadet maksadı ile kullanılmasından sonra sırası ile ilaç, puro, pipo, enfiye, çiğneme, nargile ve sigara şeklinde bir keyif verici olarak kullanılmaya başlanmış, daha sonraları yapraklarından nikotin, sapslarından selüloz, tohumlarından yağ, phtin ve çiçeklerinden esans, küllerinden potasyum karbonat gibi maddeler elde edilmek sureti ile kullanım yerleri gittikçe artarak günümüzdeki durumuna gelmiştir [117].

4.4.1 Tütün Üretimi Ve Ekonomik Değeri

Tütün birçok özelliği dolayısı ile diğer tarım ürünleri arasında benzersiz bir yere sahiptir. Yaygın biçimde kullanılışı, ekiciden itibaren çeşitli safhalarda insanların ve toplumların uğraşlarına konu olması ve geçimlerine neden olması gibi özellikleri ile tütün, kitleleri yakından ilgilendirmekte ve ekonomik faaliyetlere konu olmaktadır. Diğer yandan ülkelerin mali ve ekonomik politikalarında

vazgeçilmez ve çok önemli bir gelir kaynağı sayılmaktadır .

Tütün yukarıda saydığımız özellikleri ile Türkiye tarımında ve dolayısıyla ekonomisinde önemli bir yere sahiptir . Bilindiği gibi Türkiye Dünya üzerindeki iklim kuşağı ve yerel yapısı bakımından tarıma elverişli ülkelerden biridir. Tütün verimli toprak ve iklim koşullarına da bağlı olarak Türkiye ' nin daha çok kıyı bölgelerine dağılmış bulunmaktadır. İç Anadolu ve Doğu Anadolu Bölgelerinin toprakları ise iklimin çok sert ve kurak olması nedeniyle genellikle daha verimsizdir [118]

Dünyada sigara yapımında kullanılmak için üretilen başlıca dört grupta incelenmektedir .

- Flue cured (ısı ile kurutulanlar)
- Burley (kapalı yerde kurutulanlar)
- Şark ve yarı şark (güneşte kurutulanlar)
- Siyah tütün (Kapalı yerde kurutulanlar)

Türkiye ' de üretilen ve oriental olarak da adlandırılan tütünler, şark ve yarı şark tütünlerdir . Bu tütünler ; yaprak ayası küçük veya ortadır. Renk sarıdan kahverengiye kadar değişim gösterir . Genelde nikotin oranı düşük, şeker ise orta veya yüksektir. Aromatik özellikleri dolayısıyla harmanlara kayılır. Dünya tütün üretiminin % 12 -15 ' ini oluştururlar.

Türkiye ' de tütün üretimi ve ekimi yapılan alanın son durumu aşağıdaki tabloda verilmiştir.[118]

Çizelge 4.7 Yıllar İtibarıyla Türkiye Tütün Ekim Alanı ve
Üretim Miktarları [118]

Ürün Yılı	Ekim Alanı(Hektar)	Üretim Miktarı(Ton)
1987	206.247	184.712
1988	237.068	219.063
1989	284.768	269.008
1990	320.236	296.008
1991	281.701	240.881
1992	330.833	334.136
1993	328.237	326.516

Yukarıdaki çizelgeden de görüldüğü gibi Türkiye'de tütün ekim alanı ve üretim miktarı yıldan yıla dalgalanmalar göstermektedir. Tütün ekim sahası ile sıkı bir bağlantı gösteren üretimin yaklaşık %54-67 'si Ege , %14-22 'si Karadeniz, %3-7 'si Marmara , %15-20 'si de Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde gerçekleşmektedir[119].

Doğal olarak dış satım yeteneği çok yüksek İzmir kaynaklı tütünlerin bu bölgede yetişmesi Ege bölgesini en çok tütün yetiştiren bölge haline getirmektedir . Marmara ve Karadeniz Bölgesinde üretilen tütünlerin büyük bir kısmı , Doğu ve Güneydoğu Bölgesinde yetişen tütünlerin ise tamamı iç tüketimde kullanılmaktadır .

Ancak Marmara Bölgesinde gün geçtikçe tütün üretimi azalmaktadır .Bu bölgede genel endüstrileşmenin hızla gelişmesi , bunun yanında tütün tarımının güç ve zahmetli bir iş oluşu, bir yılı aşkın bir emek istemesi, diğer tarım ürünlerinden sebze ve meyva bahçelerine kaymakta ve üretim her yıl azalmaktadır .

Türkiye 'de yetişen tütünlerin Dünya 'da "Türk Tütünü " diye isim yapmasında tütünün ülke bünyesine uygun tarımsal karakteri, üretimin belirli

arazilerde yapılması ve yetiştiricisinin mahareti de büyük rol oynamıştır. Ancak uygulanan fiyat politikaları nedeniyle üretici kaliteden çok verime dayalı üretime yönelmiş, taban ve sulak arazilerde de tütün yetiştirilmeye başlanmıştır [118].

Türkiye Dünya 'nın en önemli tütün yetiştiricisi ülkelerinden biridir . Türkiye 'nin bu önemi hem miktar hem de kalite yönündendir. Dünya 'da tütün üretimi diğer birçok üründen farklı olarak fevkalade yaygındır . Dünya ülkelerinin hemen hemen dörtte üçünde tütün yetiştirilmektedir . Dünya tütün üretiminde söz sahibi olan ülkeler aşağıdaki gösterilmiştir [120].

Türkiye 'nin tütün dış satımı 1990-91 döneminde 137.366 tonluk rekordun sonra ,kalite düşüklüğünden kaynaklanan sürekli bir düşüş kaydetmiştir . Çizelge 1.3 'de görüldüğü gibi yaprak tütün dış satımından sağlanan dövizin genel dış satım içindeki payı , gerek dış satımın çeşitlenmesi ve gerekse genel dış satım değerlerinin artması sonucu 1970' lerde %20 olan oran son on yılda %2-3 seviyelerinde seyretmektedir .

Türkiye 'de tütün dış satımı % 92'sini Ege Bölgesi tütünleri, %6'sını Karadeniz, %2 'sini de Marmara bölgesi tütünleri teşkil etmektedir . İhraç edilen tütünlerin nikotin miktarlarının düşüklüğü, kendine has aroması nedeniyle gerek Amerika ve gerekse AB ülkelerinin harmanlarında aranmaktadır . İhracatın ortalama % 60-65 'i ABD sigara endüstrisine yapılmaktadır. Amerikan sigara endüstrisinin harmanlarında bilhassa Ege kaynaklı tütünlerin tercih edilmesi, bu tütünlerin kalitesinin yanında fiyatlarının da Amerikan sigara endüstrisi ve diğer vericilerden daha ucuz gelmesinden kaynaklanmaktadır. Türkiye tütün ihracatı Tekel ve özel sektör tarafından yapılmaktadır [121]

Çizelge 4.8 Tütün Üreticisi Ülkelerin Tütün Üretim Miktarları ve Dünya Tütün üretimindeki Payları [120].

ÜLKELER	1991		1992		1993	
	Ton	(%)	Ton	(%)	Ton	(%)
Çin	3.030.700	39,8	3.414.700	41,2	3.559.600	42,3
A.B.D	754.949	9,9	780.825	9,4	733.734	8,7
Hindistan	555.900	7,3	578.800	7,0	576.500	6,8
Brezilya	422.00	5,5	577.000	7,0	566.000	6,7
Türkiye	240.881	3,2	334.321	4,0	326.516	3,9
Zimbabve	178.107	2,3	211.394	2,5	220.100	2,6
Yunanistan	165.650	2,2	207.000	2,5	174.500	2,1
Endonezya	164.850	2,2	145.200	1,7	152.800	1,8
Malivi	125.410	1,6	168.644	1,7	148.900	1,8
İtalya	193.296	2,6	162.000	2,0	143.000	1,8
Pakistan	80.806	1,1	107.980	1,3	118.040	1,4
Arjantin	94.443	1,3	108.570	1,3	116.200	1,4
TOPLAM	6.006.992	79,0	6.676.654	81,6	6.835.890	81,2
Diğerleri	1.600.760	21,9	1.521.514	18,4	1.582.176	18,8
DÜNYATOP	7.607.752	100,0	8.288.168	100,0	8.418.066	100,0

5. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; sütun kromatografisi, elementel analiz, termogravimetrik analiz, yüksek performanslı boyut seçicilik kromatografisi, gaz kromatografisi, infrared spektroskopisi, gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi ve $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopileridir.

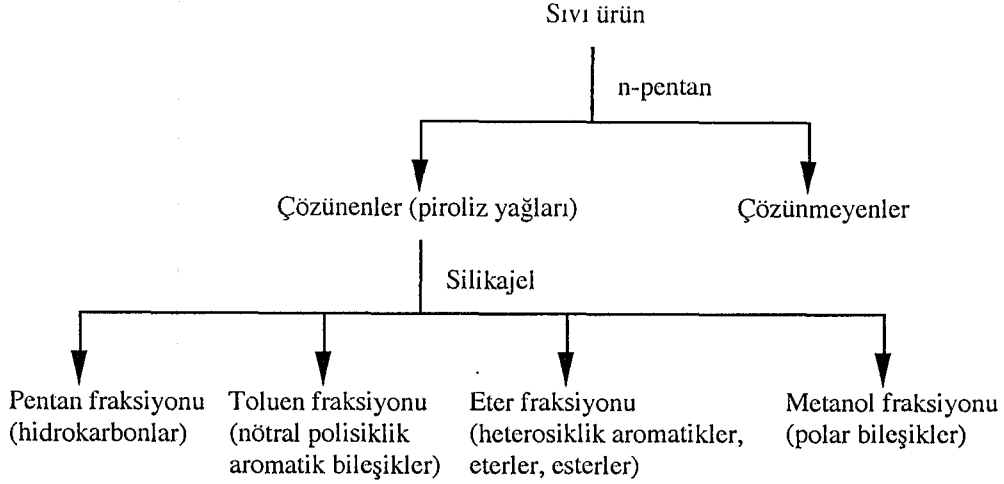
5.1. Sütun Kromatografisi

Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika (Si_2O) ve alumina (Al_2O_3) dır. Bu yöntem ile ayırma, karışımdaki bileşenlerin polaritelerine göre olur. Adsorbanın yüzeyinde moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban ve adsorbe olan moleküllerin karşılıklı etkileşimi ile ilgilidir. Bu karşılıklı zayıf etkileşimler; dispersiyon, dipol-dipol, hidrojen bağları ve zayıf kovalent bağlar şeklinde olabilir[122, 123]

Adsorpsiyonun kuvveti, yapıdaki fonksiyonel gruplara ve adsorbanın doğasına bağlıdır. Adsorpsiyon dengesi ise, kullanılan çözücünün polaritesine bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri, her molekül için farklıdır. Örneğin, alkil gruplarında, adsorban yüzeyinde sadece dispersiyon kuvvetleri etkin olduğundan, bu gruplar oldukça zayıf adsorbe olurlar. Fakat alkollerde, dipol-dipol ve hidrojen bağlarının karşılıklı etkileşimlerinden dolayı, bunlar yüzeye daha kuvvetli çekilirler. Adsorbanların saflaştırılması için birkaç genel karakteristik vardır. Polar adsorbanlar (silika, alumina) polar çözücülerini tercih ederler ve kromatografik ayırımı, artan polariteye göre olur. Bazı organik bileşiklerin ayırımı aşağıdaki sıraya göre olur [123].

Doymuş hidrokarbonlar < alkil halojenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehitler < alkoller, aminler

Bartle ve arkadaşları [122] tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 5.1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 5.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması [122]

Bu yöntemde, sıvı ürün öncelikle pentanda çözünen ve çözünmeyenlere, daha sonra da pentanda çözünenler, silikajel sütunda alt fraksiyonlara ayrılırlar. Alt fraksiyonlara ayırma işleminde, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler kullanılır.

5.2. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi, ısı olarak kararlı ve uçucu olan bileşiklerin ayrılması için en uygun yöntemdir. Ayırmada etkin mekanizma partiyon (dağılma) dur. Diğer kromatografik yöntemlerde olduğu gibi gaz kromatografisinde de, bir karışımda bulunan bileşenler sabit ve hareketli faz arasında farklı dağılım gösterirler. Gaz kromatografisinde hareketli faz, Ar, N₂, He gibi bir gaz olup, bu aynı zamanda bir sürükleyici gazdır. Hareketsiz faz ise, sütunun içinde yer alır ve katı destek maddesinin adsorban yüzeyine ince film gibi kaplanmasıyla oluşturulur [124].

Analiz edilecek karışım genelde sisteme 1 µl olarak enjekte edilir, orada hemen buharlaşır ve sürükleyici gaz (He) aracılığıyla sütuna girer. Karışımdaki

bileşenlerin polariteleri aynı fakat uçuculukları farklı ise, daha çok uçucu olan hareketli fazda daha uzun süre kalıp, az uçucu olan bileşenlerden daha önce sürüklenir ve dedektörde elektrik sinyali olarak kaydedilerek zamanın fonksiyonu olarak tanımlanırlar. Ayırmanın sonucu, yazıcıdan kromatogram olarak alınır ve her pik tek bir bileşiği gösterir [123].

5.3. Gaz kromatografisi/ Kütle Spektroskopisi

Bir karışımdaki organik bileşikler gaz kromatografisi ile kolayca ayrılarak tanınabilir. Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile, bir gaz kromatografından elde edilen çok az miktarda maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve yapay organik karışımlardaki bileşiklerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur. Yöntem, piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbonların yapılarının belirlenmesi içinde oldukça yararlıdır [125].

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi, özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü çok yüksek bir yöntemdir. Kütle spektrometresinde, organik bileşikler için uygun bir dedektör seçimi ile pikogram düzeyindeki bileşenlerin de yapıları aydınlatılabilir. Diğer bir önemli nokta da, kütle aralığının çok kısa bir sürede (1-2 s) taranmasıdır. Eğer bu hızla tarama yapılmazsa, oradaki derişimler hızla değişebilir ve pikler aşağı doğru inmeye başlarlar[126].

Kütle spektroskopisi, oldukça karmaşık bir aletli analiz yöntemidir ve yöntemde, gaz fazındaki bileşenler ayrılırlar ve kaydedilirler. Kütle spektroskopisinde, örnek (0,1-1,0 mg) öncelikle, yüksek sıcaklıkta (300°C), 10^{-4} - 10^{-7} tor'luk basınçta sisteme girer, buharlaşarak moleküller iyonlaşır ve bir çok küçük kısma (fragment) ayrılır. Bunların önemli bir kısmı pozitif iyonlardır. Pozitif yüklü iyonlar, değişken bir manyetik alan aracılığıyla kütle ve yüklerine göre saptırılarak birbirlerinden ayrılırlar ve bir toplayıcıda bağıl bolluklarıyla orantılı olan bir akım (iyon akımı) oluştururlar. Bir kaydedici cihaz aracılığıyla, bu iyonların bağıl bolluğu (bağıl şiddet), m/e (kütle/yük) oranına karşı grafiğe geçirilir[127].

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi sistemi ile kompleks karışımdaki 25

bileşik 30 dk içinde analiz edilebilir. Bu yöntemde, elde edilen her gaz kromatografisi pikinin sonuçları, kütle spektrumunun kütüphanesinde bulunan standart maddenin sonuçlarıyla karşılaştırılır. Aynı zamanda bir bilgisayar aracılığıyla da bilinmeyen maddelerin yapısı bilinen standarttan yararlanarak bulunabilir [128]

Gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi, değişik şekillerde uygulanabilir. Toplam iyon modelinde, tüm moleküllerden parçalanmış iyonlardan bir gaz kromatogramı gibi pik elde edilir. Seçici iyon modelinde ise, spesifik bir m/e oranı seçilir ve sadece o aralıktaki molekül ya da parçalanmış iyonların oranı belirlenir. Örneğin; alkanlar için bu oran 57 olup, molekülden C_2H_4 (28) ve C_2H_5 (29) iyonlarının ayrılmasıyla oluşur. Alkenler için ise $m/e=55$ dir [126].

5.4. Infrared Spektroskopisi

Infrared spektroskopisi, piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

Infrared spektrofotometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar soğurulur, diğer frekanslar ise soğurulmaksızın sistemi terk ederler. Eğer soğurma veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir "Infrared spektrumu" elde edilir. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Infrared ışık soğurulması, bir molekülün, titreşim, dönme hareketlerinde ve dipol momentinde değişikliklere neden olur [129, 130].

Bir molekül sabit şekilde titreşir ve içerdiği bağlar birbirlerine göre gerilir veya bükülür. Moleküldeki atom sayısı arttıkça, titreşim şekilleri de artar. Bunlar; gerilme, bükülme, makaslama, sallanma ve burkulma titreşimleridir. Bu titreşimler, infrared spektrumunda, bir bağ için karakteristik olan soğurulma bantlarının oluşumuna neden olurlar. Gerilme piklerinin yerleri, bağ kuvvetine ve doğrudan bağlı atomların kütlelerine bağlıdır. Hidrojen içeren tek bağlar için gerilme frekansları, en düşük dalga boylarında (yaklaşık 2,5 -3,6 μm veya 4000 -2800 cm^{-1}) gözlenir. Hidrojen atomu, döteryum ile yer değiştirildiğinde atom kütlesi iki kat artar ve gerilme frekansı daha uzun dalga boyunda (4-5 μm) gözlenir. Daha büyük

kütleli atomlar arasındaki tek bağlar ise (C-C, C-O, C-S gibi), 6,7 - 15,4 μm veya 1500 - 650 cm^{-1} değerlerinde soğurma verirler. Çift bağlar, tek kovalent bağlardan daha kuvvetli olup, daha düşük dalga boylarında (5,2 - 6,7 μm veya 1900 -1500 cm^{-1}) gerilme frekansına sahiptirler. Üçlü bağın gerilme frekans bölgesi ise, 4,2 - 5,0 μm veya 2400 - 2000 cm^{-1} arasındadır. Örneğin, alkan moleküllerindeki titreşim değişikliklerinden dolayı 3000 cm^{-1} de, C-H bağı gerilme titreşimi, 1400 cm^{-1} dolaylarında ise C-H bağlarının bükülme titreşimleri gözlenir. Konjugasyon C=O ve C=C gerilme soğurma bantlarının frekanslarını düşürür. Hidrojen bağları ise özellikle O-H ve N-H bağlarının frekansını düşürür ve bağı zayıflar.

Bir bileşiğin fonksiyonel gruplarının infrared spektrumunda incelenebilmesi için iki önemli bölgede soğurma yapması gerekir. Bunlardan birincisi kısa dalga boylu (2,5 -7,7 μm / 4000 -1400 cm^{-1}), dolayısıyla yüksek enerjili soğurma bölgesidir ve fonksiyonel gruplardan ileri gelen soğurma bantları

(-OH, -NH, $-\overset{\text{||}}{\text{C}}=\text{O}$, $-\overset{\text{||}}{\text{C}}=\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$) bu bölgede bulunur. İkincisi ise, 900-650 cm^{-1} arasında soğurma yapan, homo- ve heteroaromatik bileşiklerden ve alkanlardan ileri gelen soğurma bantlarının bulunduğu bölgedir [129].

IR spektroskopisinin geliştirilmiş bir tekniği olan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) nin IR spektroskopisine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu yöntemde, ışığın dağılması veya süzülmesi gerekli değildir ve dolayısıyla enerji azaltan yarıklara gereksinim yoktur. Frekansın doğruluğu tamdır ve tüm dalga boyları taranabilir [127, 131].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada; tütün tarla atıklarının yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; öncelikle örneklerin içerdiği nem, uçucu madde, sabit karbon, kül, ham selüloz miktarları belirlenmiş, elementel analiz yapılarak örneklerin elementel bileşimleri saptanmıştır. Daha sonra ise, örneğe sabit yataklı borusal reaktörlerde farklı sürükleyici gaz akış hızlarında piroliz ve hızlı piroliz işlemi uygulanmıştır. Elde edilen ürünlerin verimleri belirlenmiş ve sıvı ürün verimleri dikkate alınarak da en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FTIR ve spektrumları alınmış, elementel analizleri yapılmış ve ısı değerleri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünler, sütun kromatografisinde fraksiyonlanarak, alt fraksiyonlarına ayrılmışlar, bu alt fraksiyonların verimleri hesaplanmış, FTIR ve spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek, molar gösterimleri ortaya konulmuştur. Ayrıca alifatik alt fraksiyona gaz kromatografisi de uygulanmıştır.

6.1. Kullanılan Örneğin Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan tütün tarla atıkları Manisa-Salihli karayolu üzerinde Durasılı beldesinden (Ekim-1998) alınmıştır. Laboratuvarda kuru ve gölgede kurumaya bırakılan hammadde daha sonra öğütülerek stoklanmıştır.

6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde Retch marla SK-1 type değirmende öğütülerek Retch-Vibra AS200 Basic ASTM elek setinde elenmiştir. Deneylerde $0,425 < D_p < 0,850\text{mm}$ parçacık boyutundaki hammadde kullanılmıştır.

6.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir

miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [131].

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_2} \right] \times 100 \dots \dots \dots (6.1)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

6.1.3. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600°C 'deki fırına konular, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100-105^{\circ}\text{C}$ 'e ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında, krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze-kapak ağırlığı çıkartılırsa etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Fırın sıcaklığı, $580^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ arasında olmalıdır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [134].

$$\text{Kül (\%)} = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

6.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek $950^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [135].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] - M \times 100 \quad (6.3)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, g

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, g

M = Kullanılan örneğin nem (%)

6.1.5. Ham selüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H_2SO_4 ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül $103 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, $550 \pm 15^\circ\text{C}$ 'de kapsül, sabit tartıma gelinceye

kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [136].

$$\text{Ham selüloz miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right) \times 100 \quad (6.4)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

6.1.6. Yağ Miktar Tayini

Hammadde mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütülür. Öğütülmüş olan örnekten 10 g tartılarak, kartuşun içine yerleştirilir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak ekstraksiyon cihazına konulur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan konulur. Dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımının çözücüsü uzaklaştırılır ve yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır [137].

$$\text{Yağ miktarı} = (m_1 \times 100) / m_0 \quad (6.5)$$

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

6.1.7. Hammaddenin elementel analizi

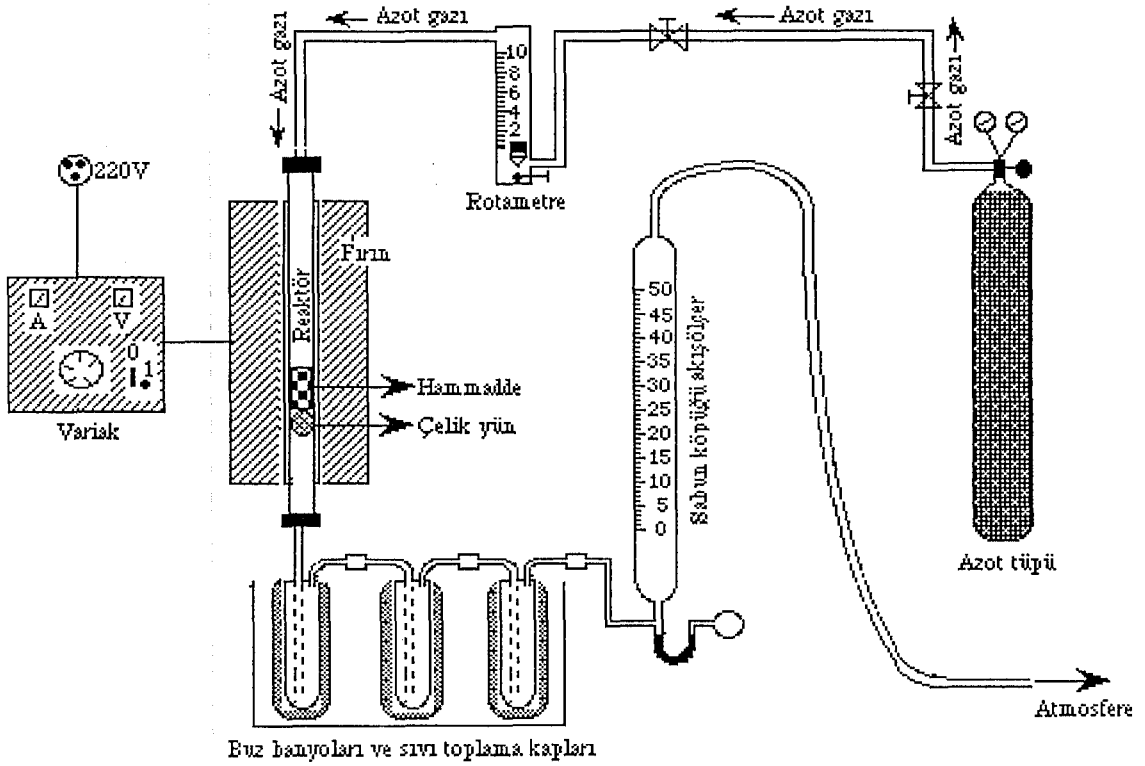
Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.2. Isıl Değerin Belirlenmesi

Hammaddenin ısı değerleri Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında ölçülmüştür.

6.3 Hammaddenin pirolizi ve hızlı pirolizi

Hammaddenin pirolizinde, 1,10 cm iç çapında, 80 cm boyundaki paslanmaz çelikten yapılmış bir borsal reaktör ve ısıtıcı olarak da, izole edilmiş fırın kullanılmıştır. Fırının iç çapı 9,53 cm, yüksekliği 61,4 cm olup, çevresi 11,5 cm kalınlığında asbest ile yalıtılmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst, orta ve alt kısımlarına ısıl-çiftler (thermocouples) yerleştirilmiştir. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantılar yapılmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 6.1 de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Piroliz deney düzeneği

Hammaddenin hızlı pirolizinde; 0,8 cm iç çapında, 80 cm boyunda 310 paslanmaz çelikten yapılmış uçlardan ısıtılmalı bir borsal reaktör kullanılmıştır.

Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacıyla, borsal reaktörün ortasında bulunan ısıl-çift ile (thermocouple) yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. K tipinde 1,5 mm dış çapında ısıl çift kullanılmıştır. Isıl-çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir. Deneylerde kullanılan uçlardan ısıtmalı reaktörün uçları bir 3,5 kVa enerji verebilen trafoya 2 cm çaplı kablolarla bağlı olup, bu trafo istenilen şekilde kontrol etme (oransal, diferansiyel, oransal-diferansiyel) yeteneğine sahip olan Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilebilmektedir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden hemen önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır. Piroliz deney düzeneği Şekil 6.2’de görülmektedir.

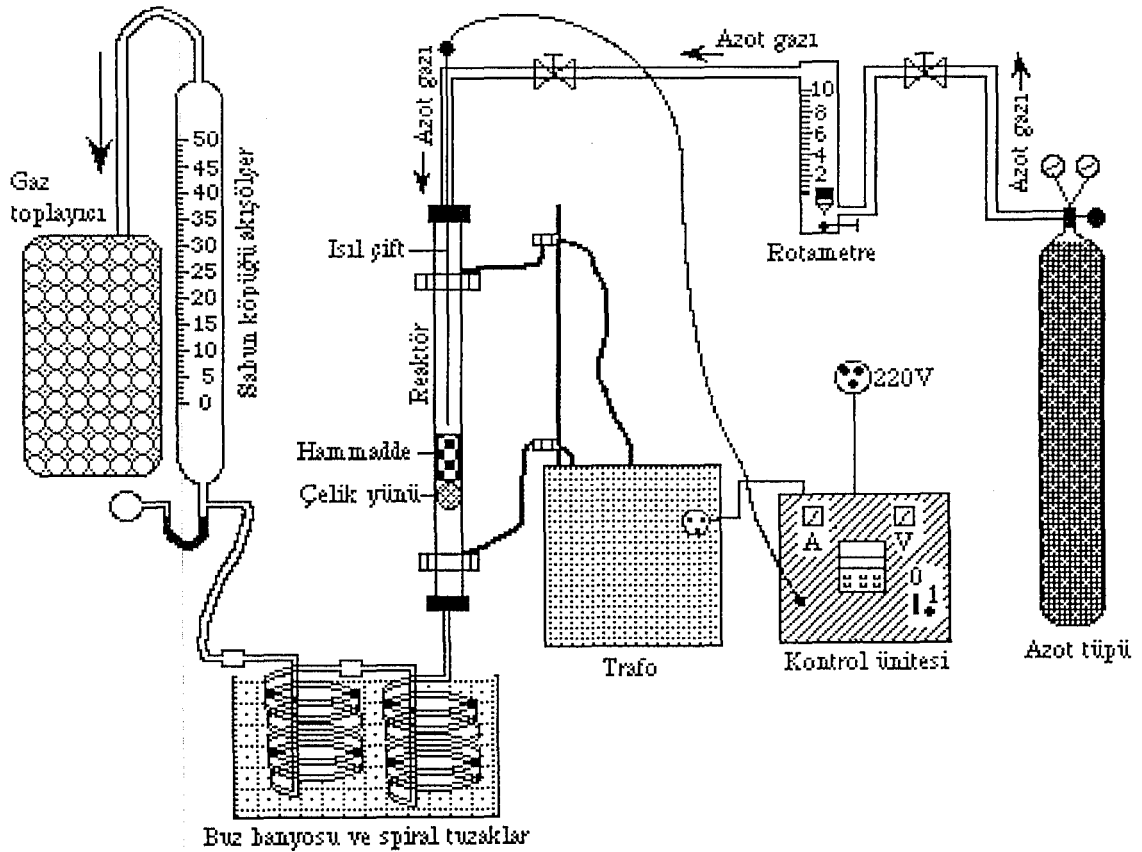
Piroliz ve hızlı pirolizde kullanılan hammadde, değirmende öğütülmüş, elek analizi yapılmış $0,425 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutunda olan örnekten 3 g tartılarak, reaktörün içine yerleştirilen çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantılar yapılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı, rotametre ile ayarlanmıştır. Kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.

Piroliz işlemi sonunda, tuzaklarda birikmiş olan sıvı ürün-su karışımının tartımı alınmış ve di klorometan ile yıkanarak katran su karışımı ayırma hunisine alınmıştır. Burada suyu katrandan ayırarak oluşan su verimi belirlenmiştir. Katran ise Na_2SO_4 ’ten süzülmuş, böylelikle katran tamamen susuzlaştırılmıştır. Süzüldükten sonraki di klorometan katran karışımı döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılmış ve daha sonraki analiz için saklanmıştır. Reaktör deney başında ve

sonunda tartılarak katı ürün verimi, ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır. . Sıvı ürün döner buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılmış ve daha sonraki analizler için saklanmıştır.

Piroliz deneyleri 400, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında 7°C/dk ısıtma hızında, 50,100,200,400 cm³/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Hızlı piroliz deneyleri ise 400, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında 100, 300, 500°C/dk ısıtma hızlarında, 50,100,200,400 cm³/dk azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Her bir deney üç kere tekrarlanmış ve ortalaması alınarak verilmiştir. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz üzerinden yapılmıştır.



Şekil 6.2. Hızlı piroliz deney düzeneği

6.4. Piroliz Sıvı Ürününün Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürününün karakterizasyonu amacıyla değişik kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, ayrıca elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

6.4.1. Piroliz sıvı ürününün elementel analizi

Piroliz sıvı ürününün içerdiği C, H, N ve O miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.4.2. Piroliz sıvı ürününün Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumu

Piroliz sıvı ürününün fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları; Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Jasco FT/IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazında alınmıştır.

6.4.3. Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70-230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C da 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için, 20 cm uzunluğunda, 2,5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun 3/4 ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen bir gram tartılmış ve 50 ml n-pentanda bir gece bekletilmiştir. Pentanda çözünen kısmın çözücüsü, döner buharlaştırıcıda uçurulup, kalan kısım

tartılmış ve verimi hesaplanmıştır. Daha sonra, bir miktar aktive edilmiş silikajel ile çözücüsü uçurulan kısım karıştırılarak hamur haline getirilmiş ve elde edilen hamur, önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Sütunun üst kısmından artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler eklenmiş ve bu amaçla 150 ml pentan, 200'er ml toluen, eter ve metanol kullanılmıştır. Sütundan öncelikle alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar, eterler, esterler, halkalı heterosiklik aromatikler ve en son da polar bileşikler alınmıştır. Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işlemi için Bartle ve arkadaşları [122] tarafından önerilen, (Bkz. Şekil 5.1) fraksiyonlama şemasından yararlanılmıştır.

6.4.3.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analizleri

Piroliz sıvı ürününün pentanda çözünen kısmının sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen alt fraksiyonlar; n-pentan, toluen, eter ve metanoldür ve bunların karbon, hidrojen ve azot içeriklerini belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz işlemi Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.4.3.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında, Jasco FT/IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) cihazı ile alınmıştır.

6.4.3.3. Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatografisi

Piroliz sıvı ürününün sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonuna gaz kromatografisi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi laboratuvarında uygulanmıştır.

Deneyde, bir Hewlett-Packard 6890 model gaz kromatografisi cihazı, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 mm x 0,25 µm iç çapı; 0.25 µm film kalınlığında) HP-5MS adında kapiler bir sütun (Hewlett Packard, USA), HP 5973 model kütle seçici dedektör (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılmıştır.

Alkanları belirlemek amacıyla C₁₄, C₁₅, C₁₆ (Hewlett Packard, USA) düz zincir hidrokarbonları içeren standart çözülden 1 µl alınarak, sisteme split enjeksiyon (1:40) yöntemi ile enjekte edilmiş ve standart alıkonma zamanları belirlenmiştir. Daha sonra, örneğin n-pentan alt fraksiyonuna, gaz kromatografisi uygulanmış ve bunlar standart örneğin alıkonma zamanları ile karşılaştırılarak yapıda bulunan n-alkanlar saptanmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Ham madde üzerinde yapılan nem,kül, uçucu madde, sabit karbon, ham selüloz, yağ miktar tayinleri ve ısı değer sonuçları Çizelge 7.1 de, ayrıca kullanılan hammaddenin elementel analiz sonuçları da, Çizelge 7.2 de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Tütün tarla atıklarını ön analiz ve ısı değer sonuçları

Analiz	% Ağırlık
Nem	7,74
Kül	11,16
Uçucu madde	67,67
Sabit karbon	13,43
Ham selüloz	28,23
Yağ miktarı	2,82
Isıl değer (Kcal/kg)	3457,43

Çizelge 7.2.Tütün tarla atıklarının elementel analiz sonuçları

Bileşen	(%)
C	51,65
H	7,14
N	2,05
O	39,16
H/C	1,66

7.2. Piroliz Sonuçları

7°C/dk ısıtma hızında, 50, 100, 200, 400 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında, dört farklı piroliz sıcaklığında (400, 500, 550 700°C) ve

0,425<Dp<0,850mm parçacık boyutundaki hammaddeye uygulanan piroliz sonuçları Çizelge 7.3; 7.4; 7.5 ve 7.6 da verilmiştir.

Çizelge 7.3. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 7°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 50 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	51,00	49,00	19,73	15,11	16,16
500	64,02	35,98	24,20	14,22	25,60
550	66,50	33,50	25,73	14,16	26,61
700	70,60	29,40	23,25	15,18	32,27

Çizelge 7.4. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 7°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 100 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	50,87	49,13	20,55	15,11	15,21
500	64,50	35,50	24,82	15,28	24,40
550	67,72	32,28	27,12	15,31	25,28
700	73,02	28,60	24,08	16,06	31,26

Çizelge 7.5. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 7°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 200 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	49,95	50,05	20,22	15,11	14,62
500	62,97	37,03	24,09	15,30	23,58
550	66,67	34,33	25,96	15,11	24,60
700	72,25	27,75	23,17	13,06	35,02

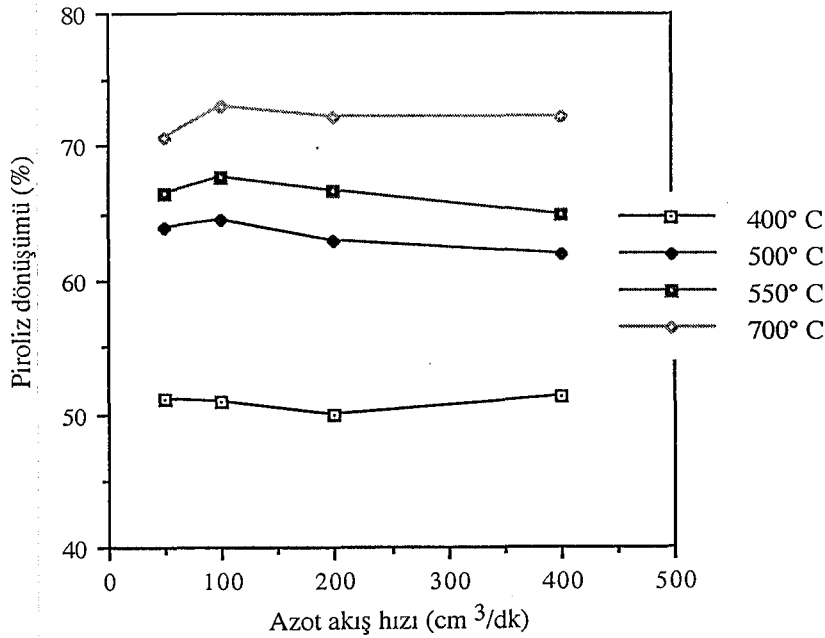
Çizelge 7.6. Farklı sıcaklıklarda yapılan piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 7°C/dk

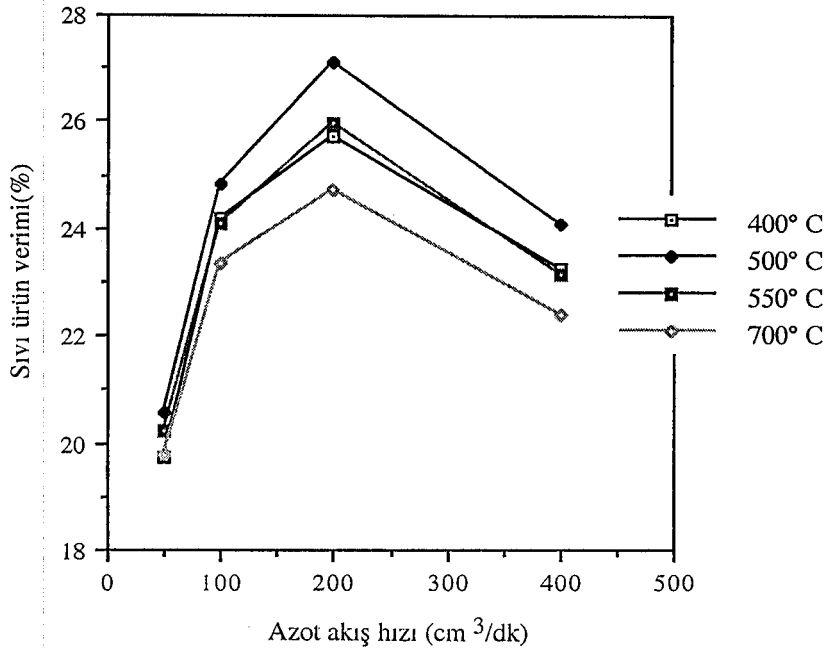
N₂ gazı akış hızı: 400 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	51,22	43,78	19,80	15,11	21,31
500	61,96	38,03	23,34	13,86	24,77
550	65,03	34,97	24,74	13,92	26,37
700	72,25	27,75	22,41	14,63	35,21

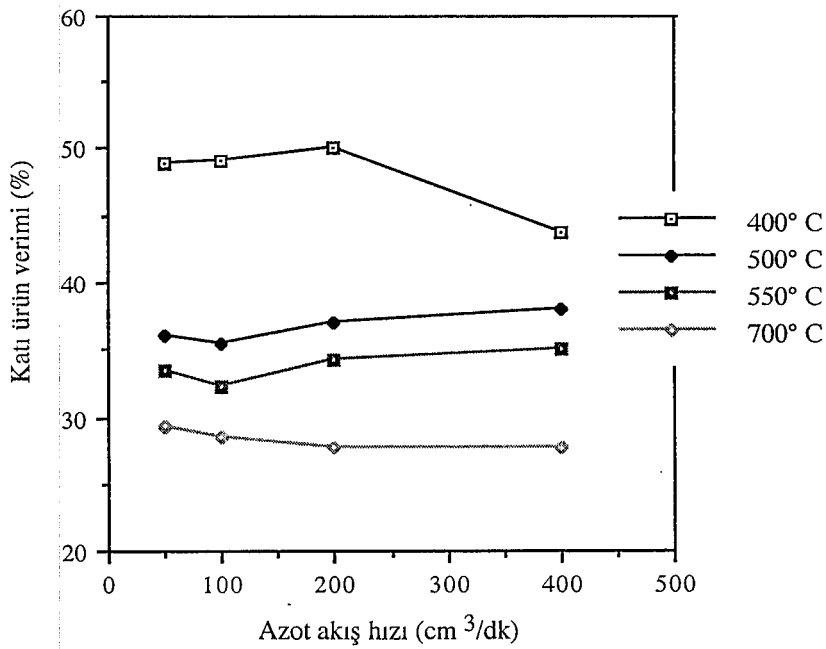
Düşük ısıtma hızında ve 400, 500, 550,700°C piroliz sıcaklıklarında, piroliz dönüşümünün azot akış hızı ile değişim Şekil 7.1.de sıvı katı gaz ürün verimlerini değişimi Şekil 7.2, 7.3 7.4 de verilmiştir. Piroliz sıcaklığının artması piroliz dönüşümünün yükselmesine neden olmuştur.



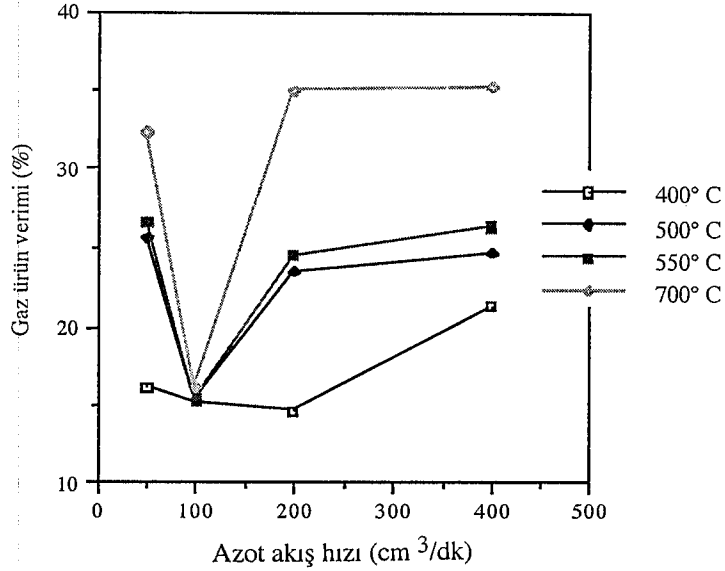
Şekil 7.1. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı ile değişimi



Şekil 7.2. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



Şekil 7.3. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



Şekil 7.4. Düşük ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi

Düşük ısıtma hızında , en yüksek sıvı ürün verimine, 550°C piroliz sıcaklığında, 100 cm³/dk azot akış hızında %27,12 ile ulaşılmıştır. Piroliz dönüşümünün 400°C de % 50,87; 550°C de % 67,72 ve sıcaklık 700°C olduğunda % 73,02 ye yükseldiği gözlenmiştir. Aynı koşullarda katı ürün verimi 400°C %49,13 den 700°C %28,60 değerine azalmıştır.

Hızlı piroliz deneyleri; 100, 300, 500°C/dk ısıtma hızlarında, 400, 500, 550, 700°C piroliz sıcaklıklarında ve 50,100, 200, 400 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.7, 7.8, 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13, 7.14, 7.15, 7.16, 7.17, 7.18 de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 100°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 50 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	60,60	39,40	24,90	15,11	20,59
500	71,84	28,17	27,05	16,28	28,50
550	72,65	27,34	27,95	16,23	28,48
700	76,35	23,64	26,79	19,22	30,35

Çizelge 7.8. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 100°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 100 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	62,40	37,60	25,71	15,11	21,58
500	72,24	27,75	27,87	17,22	27,11
550	74,30	25,70	29,02	16,23	29,05
700	75,53	24,47	26,63	19,27	29,63

Çizelge 7.9. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 100°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 200 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	61,14	38,85	25,81	15,11	20,23
500	71,01	28,98	27,86	16,30	26,85
550	74,30	25,70	29,26	17,26	27,78
700	76,36	23,64	27,95	20,28	29,13

Çizelge 7.10.Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 100°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 400 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	61,15	38,85	25,98	15,11	20,06
500	71,42	28,57	28,70	17,08	25,65
550	73,01	28,99	29,10	16,70	27,21
700	75,53	24,46	27,33	20,14	28,07

Çizelge 7.11. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 300°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 50 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	61,15	38,85	25,98	15,11	20,06
500	72,24	27,76	28,50	17,20	26,54
550	74,71	25,29	29,60	17,63	27,48
700	79,64	20,36	27,87	19,22	32,55

Çizelge 7.12. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 300°C/dk

N₂ gazı akış hızı:100 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	63,02	36,80	26,34	15,11	21,75
500	73,90	26,11	28,77	17,26	27,86
550	74,30	25,70	29,80	18,28	26,22
700	76,35	23,64	27,62	19,23	31,51

Çizelge 7.13. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 300°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 200 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	64,70	35,30	25,66	15,11	23,93
500	72,25	27,80	28,61	16,98	26,66
550	75,12	24,90	30,50	18,22	26,40
700	79,70	20,36	26,88	19,22	33,60

Çizelge 7.14. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 300°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 400 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	62,40	37,60	26,23	15,11	21,06
500	72,30	27,60	28,77	17,40	26,03
550	75,71	24,29	29,90	19,22	26,59
700	79,76	20,24	26,40	19,23	34,06

Çizelge 7.15. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 500°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 50 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	66,50	33,50	27,35	15,11	24,84
500	78,82	21,18	28,90	20,78	29,14
550	81,39	18,71	29,80	19,22	32,27
700	83,34	16,66	29,02	19,24	35,08

Çizelge 7.16. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 500°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 100 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	68,86	31,14	27,71	15,18	25,97
500	77,99	22,11	30,50	16,79	30,60
550	80,47	19,53	31,32	18,11	31,04
700	83,75	16,25	29,43	19,26	35,06

Çizelge 7.17. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 500°C/dk

N₂ gazı akış hızı: 200 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	66,94	33,06	27,50	16,11	23,33
500	76,76	23,23	31,90	18,21	26,66
550	79,23	20,77	32,63	18,78	27,82
700	81,70	18,39	29,11	20,27	34,32

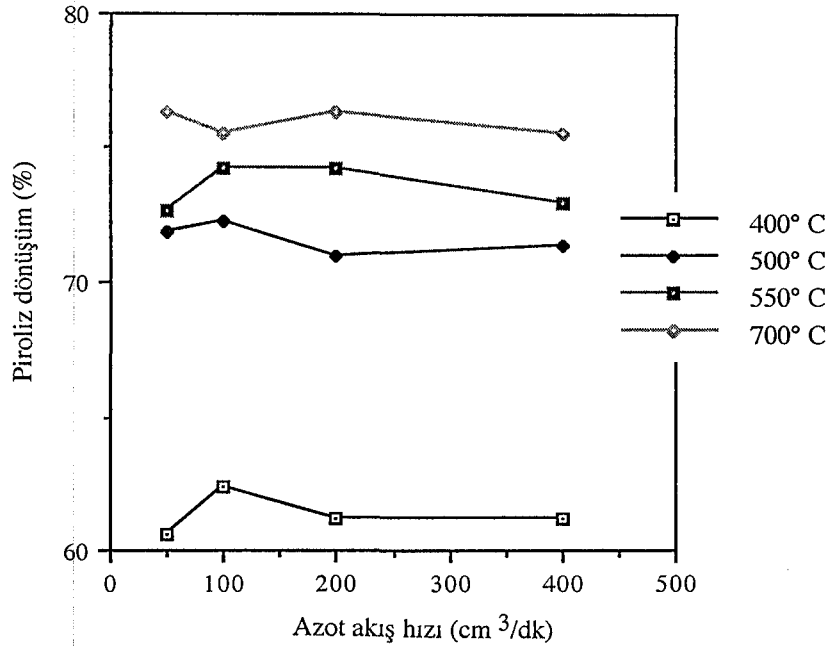
Çizelge 7.18. Farklı sıcaklıklarda yapılan hızlı piroliz deney sonuçları

Isıtma hızı: 500°C/dk

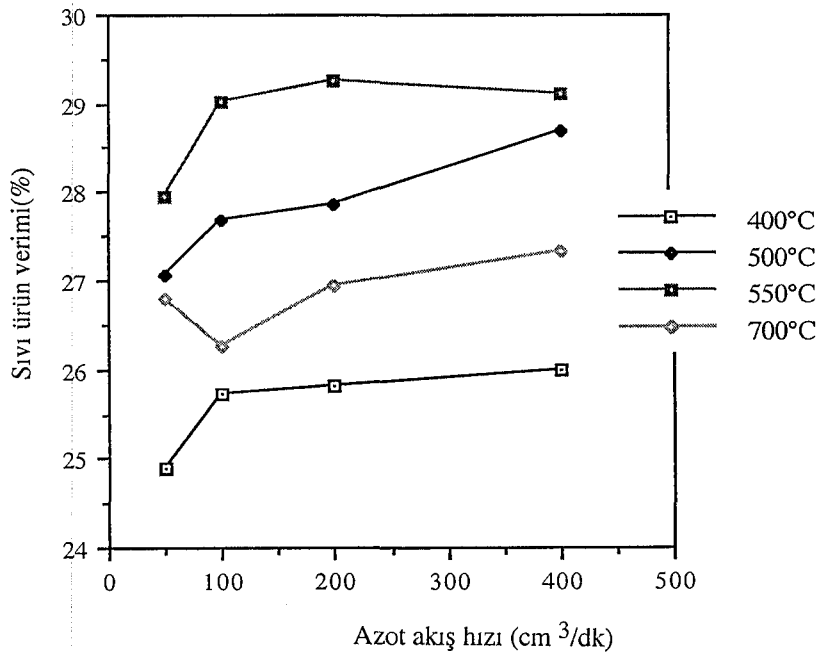
N₂ gazı akış hızı: 400 cm³/dk

Sıcaklık (°C)	Piroliz dönüşümü (%)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	69,37	30,63	26,93	15,11	27,33
500	75,12	24,88	29,70	17,26	28,16
550	76,35	23,45	31,10	17,98	29,27
700	78,00	22,00	28,11	19,22	36,63

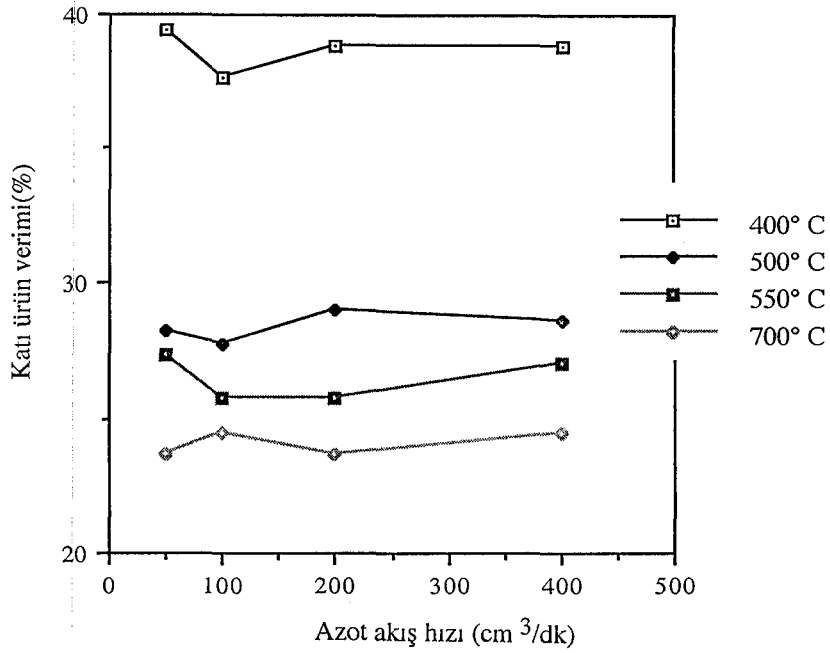
100, 300, 500°C/dk ısıtma hızlarında ve 400, 500, 550,700°C piroliz sıcaklıklarında, piroliz dönüşümlerinin azot akış hızı ile değişimi Şekil 7.5, 7.9,7.13 de sıvı , katı, gaz ürün verimlerinin değişimleri sırasıyla Şekil 7.6,7.10,7.14; Şekil 7.7, 7.11, 7.15; Şekil 7.8, 7.12,16 da verilmiştir.



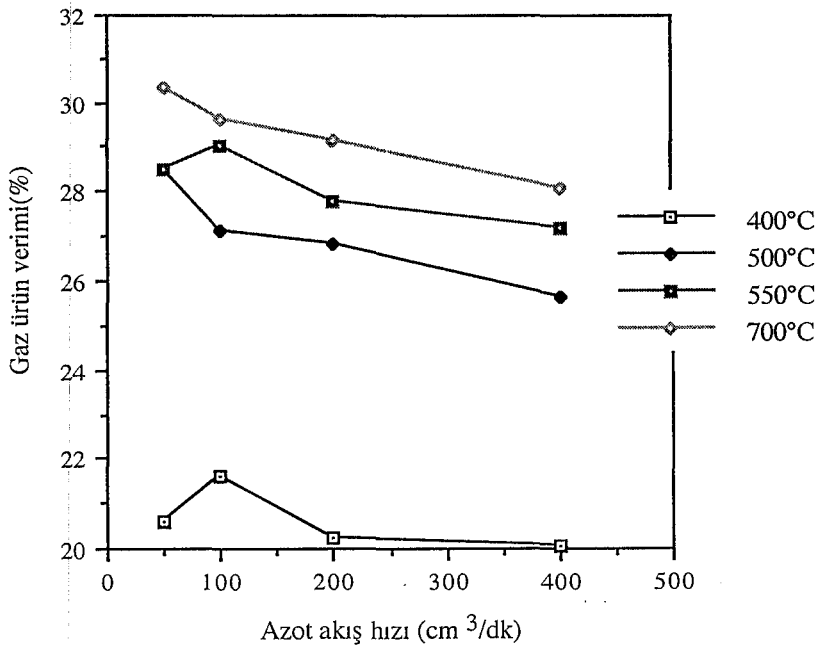
Şekil 7.5. 100°C/dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



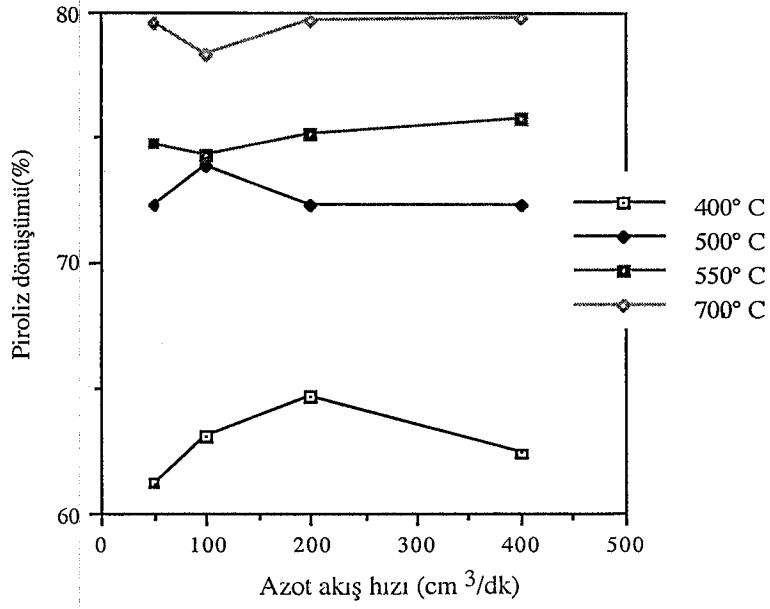
Şekil 7.6. 100°C/dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



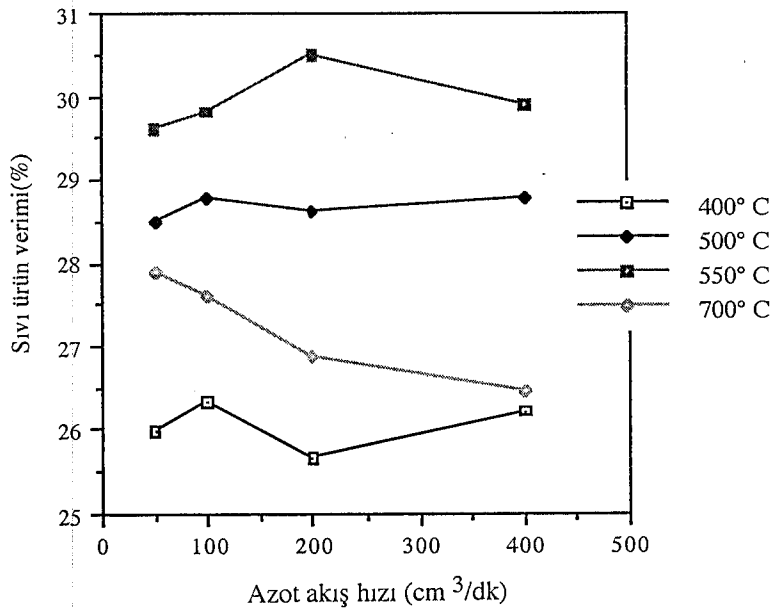
Şekil 7.7. 100°C /dk ısıtma hızında hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



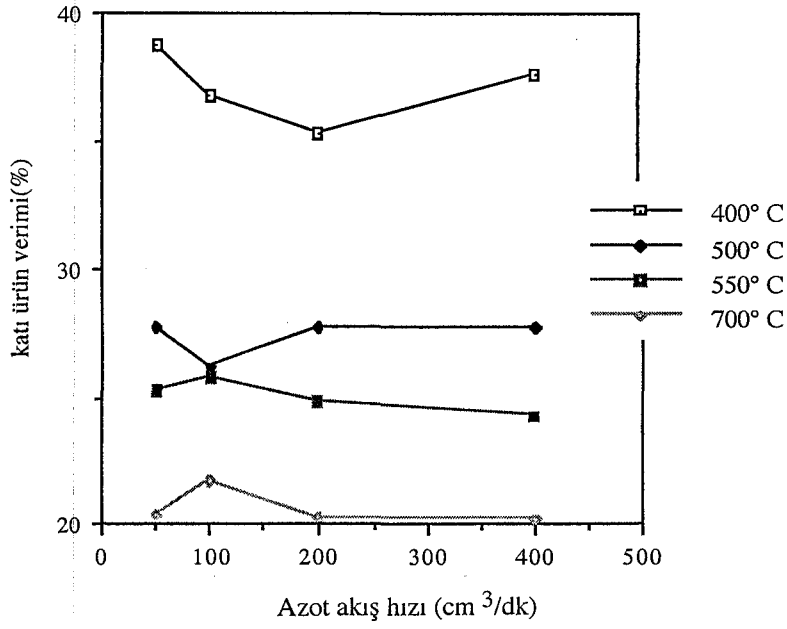
Şekil 7.8. 100°C /dk ısıtma hızında hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



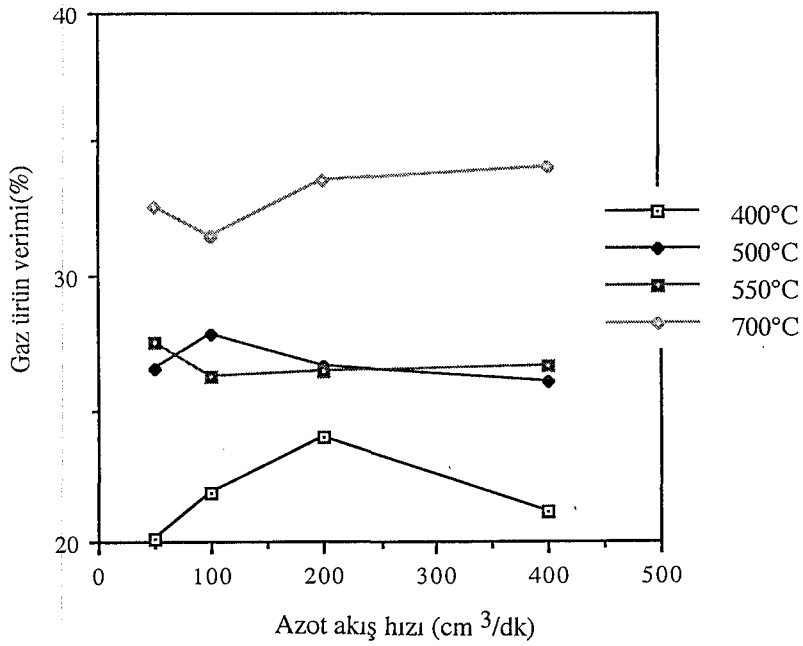
Şekil 7.9. 300°C/dk ısıtma hızında, farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı ile değişimi



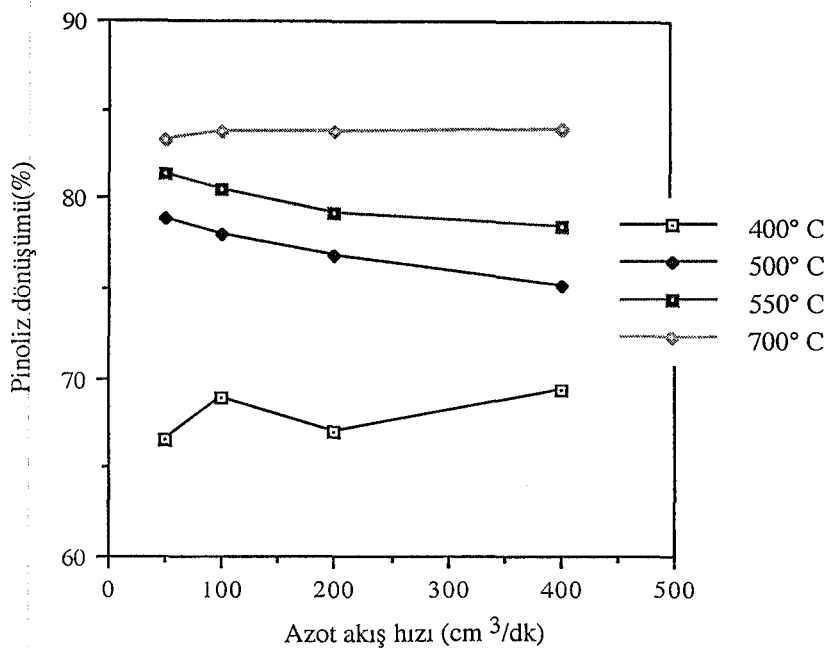
Şekil 7.10. 300°C/dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



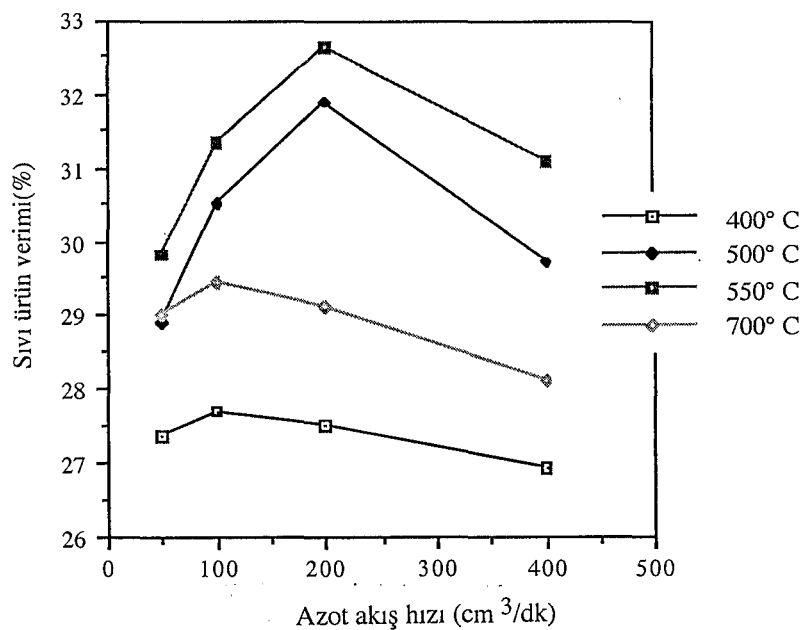
Şekil 7.11. 300° C /dk ısıtma hızında hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



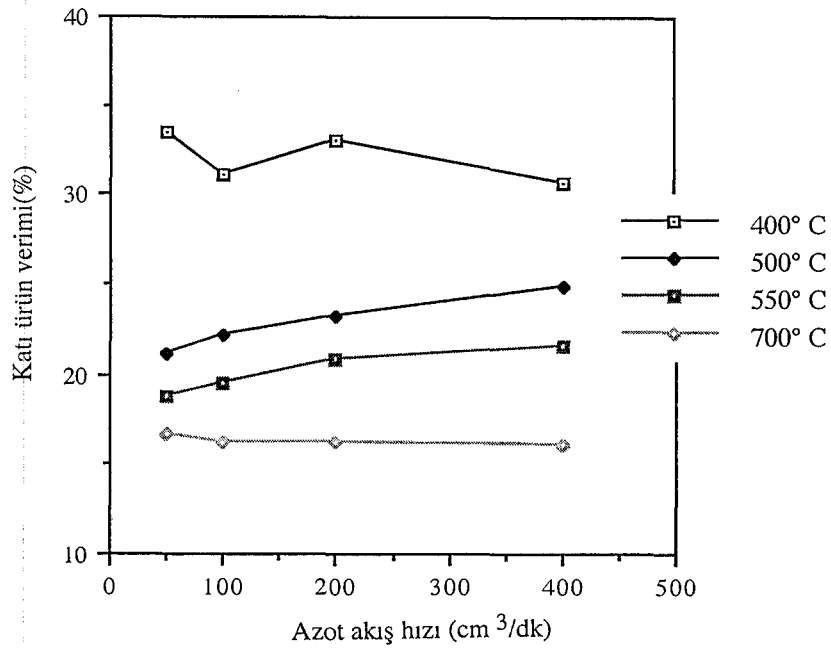
Şekil 7.12. 300° C /dk ısıtma hızında hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



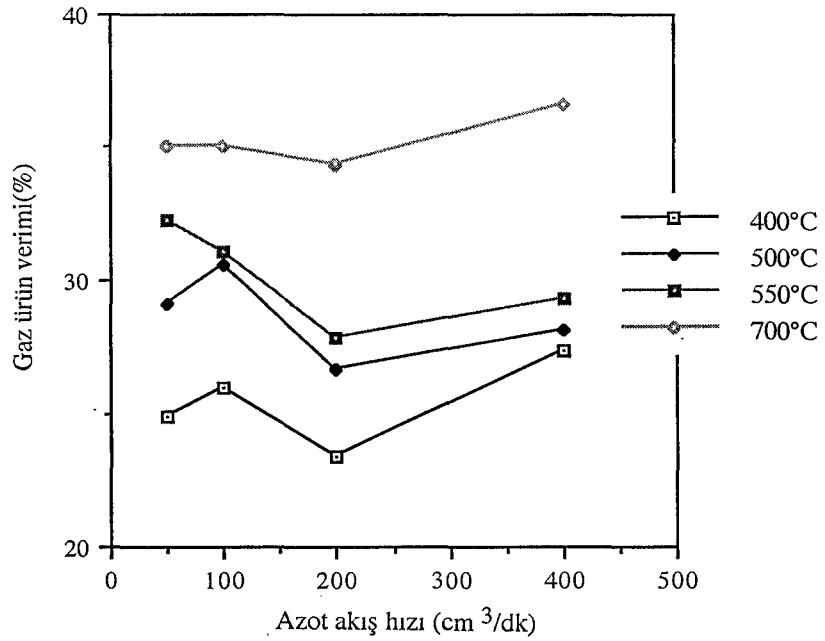
Şekil 7.13. 500°C /dk ısıtma hızında, farklı piroliz sıcaklıklarında piroliz dönüşümünün azot gazı akış hızı ile değişimi



Şekil 7.14. 500°C /dk ısıtma hızında farklı piroliz sıcaklıklarında sıvı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



Şekil 7.15. 500°C/dk ısıtma hızında hızında farklı piroliz sıcaklıklarında katı ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi



Şekil 7.16. 500°C/dk ısıtma hızında hızında farklı piroliz sıcaklıklarında gaz ürün veriminin azot gazı akış hızı ile değişimi

Piroliz sıcaklığını arttırılması piroliz dönüşümünün yükselmesine neden

olmuş, buna karşın sürükleyici gaz (N_2) akış hızını piroliz dönüşümüne etkisi gözlenmemiştir. Ancak ısıtma hızının artması piroliz dönüşümünde belirgin bir artışa neden olmuştur. $100^\circ C/dk$ ısıtma hızında %76 olan piroliz dönüşümü, $300^\circ C/dk$ da %80, $500^\circ C/dk$ ise %84 lere ulaşmıştır.

En yüksek sıvı ürün verimi $500^\circ C/dk$, $550^\circ C$ piroliz sıcaklığında ve $200cm^3/dk$ azot gazı akış hızında elde edilmiştir. Katı ürün verimi azot gazı akış hızından etkilenmezken, sıcaklık ve ısıtma hızı artışı ile belirgin bir azalma göstermiştir. $100^\circ C/dk$, ısıtma hızında $400^\circ C$ de %39 olan katı ürün verimi $700^\circ C$ de %24 e , $500^\circ C/dk$ ısıtma hızında ise %33 den %16 a azalmıştır.

7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Optimum koşullarda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 7.19 da verilmiştir.

Tütün bitkisi tarla atıklarının piroliz ve hızlı piroliz ürünlerinin H/C oranları sırasıyla 1,58-1,47 bulunmuş olup H/C oranı 1,5-1,9 arası olan ham petrole benzerlik göstermiştir.

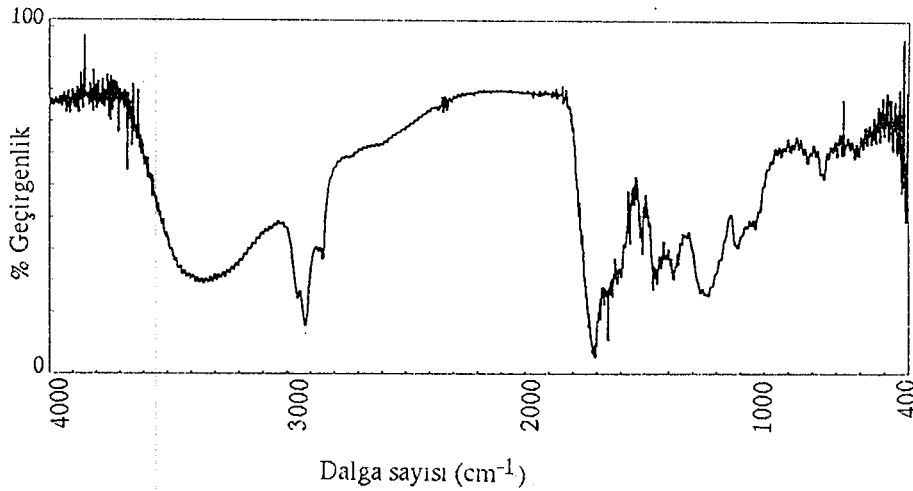
Çizelge 7.19. Tütün tarla atıklarının piroliz ve hızlı piroliz ile elde edilen sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	(%) Miktarlar	
	Piroliz	Hızlı piroliz
C	53,77	68,02
H	7,07	8,35
N	1,82	3,02
O	37,34	20,61
H/C	1,58	1,47
Molar gösterim	$CH_{1,577}N_{0,029}O_{0,520}$	$CH_{1,473}N_{0,038}O_{0,22}$
Isıldeğer(Kcal/kg)	5167,50	7481,83

7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları

Tütün tarla atıklarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerinin FTIR spektrumu Şekil 7.17 de verilmiştir.

Sıvı ürünlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3355 cm^{-1} dolaylarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimi gözlenmiş, bu bant fenolik O-H dan dolayı genişlemiştir. 2850 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} de, alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarını, 1707 cm^{-1} de, ketonun karbonil titreşim bantı, ayrıca 1605 cm^{-1} de, zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1458 cm^{-1} de, alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H titreşim bantları, 1377 cm^{-1} alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantlarını ve 1267 cm^{-1} de, eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1115 cm^{-1} de ketonun karbonil bükülme titreşim bantları gözlenmiştir.



Şekil 7.17 Tütün tarla atıklarının piroliz sıvı ürününün FTIR spektrumu

7.3.3. Piroliz katı ürününün elementel analizi

Piroliz katı ürününün elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri Çizelge 7.20de verilmiştir.

Çizelge 7.20. Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizi ve molar gösterimi ve ısı değerleri

Bileşen	Piroliz (%)	Hızlı piroliz(%)
C	83,97	80,88
H	4,69	4,88
N	2,28	3,21
O	9,06	11,03
H/C	0,67	0,72
Molar gösterim	$CH_{1,67}N_{0,023}O_{0,08}$	$CH_{0,072}N_{0,034}O_{0,010}$
Isıdeğer(Kcal/kg)	7925,00	7734,00

7.3.4. Piroliz sıvı ürünlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin, öncelikle pentanda çözülmesiyle elde edilen, pentanda çözünen ve çözünmeyen kısımlarının ve daha sonra çözünen kısma uygulanan sütun kromatografisi sonucu elde edilen alt fraksiyonlarının verimleri Çizelge 7.21 da verilmiştir.

Çizelge 7.21. Piroliz sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	% Verim					
	Pentanda çözünenler	Pentanda çözünmeyenler	Pentan	Toluen	Eter	Metanol
Piroliz	65,00	35,00	18,48	25,89	32,04	23,59
Hızlı piroliz	63,00	37,00	20,35	27,66	36,59	15,40

7.3.4.1. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları

Sütun kromatografisi yöntemi ile alt fraksiyonlarına ayrılmış olan tütün tarla atıklarının piroliz sıvı ürünleri ve bunların elementel analiz sonuçları, molar gösterimleri, Çizelge 7.22; 7.23; 7.24 ve 7.25 de verilmiştir.

Çizelge 7.22. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Piroliz(%)	Hızlı piroliz(%)
C	82,10	78,30
H	13,21	12,16
N	---	---
O	4,69	9,54
H/C	1,93	1,86
Molar gösterim	$CH_{1,9319}O_{0,042}$	$CH_{1,865}O_{0,087}$

Çizelge 7.23. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Piroliz	Hızlı piroliz
C	64,39	81,69
H	8,51	10,93
N	0,43	0,59
O	26,67	6,79
H/C	1,58	1,60
Molar gösterim	$CH_{1,585}N_{0,005}O_{0,310}$	$CH_{1,604}N_{0,005}O_{0,061}$

Çizelge 7.24. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin eter alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Piroliz (%)	Hızlı Piroliz (%)
C	66,52	71,09
H	8,23	9,51
N	1,53	1,27
O	23,72	18,13
H/C	1,48	1,60
Molar gösterim	$CH_{1,485}N_{0,019}O_{0,267}$	$CH_{1,606}N_{0,015}O_{0,191}$

Çizelge 7.25. Tütün tarla atığı sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonları elementel analiz sonuçları, H/C oranları ve molar gösterimleri

Bileşen	Piroliz(%)	Hızlı piroliz(%)
C	51,17	63,75
H	7,53	7,58
N	4,22	4,16
O	37,07	24,51
H/C	1,76	1,43
Molar gösterim	$CH_{1,767}N_{0,070}O_{0,542}$	$CH_{1,427}N_{0,055}O_{0,288}$

Özellikle n-pentan alt fraksiyonlarındaki H/C oranlarının benzinin H/C oranına çok yakın değerlerde olması tütün tarla atıklarının yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak yenilenemeyen yakıtların yerine kullanılabileceğini göstermektedir.

7.3.4.2. Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları

n-Pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumu Şekil 7.18 de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, 2850-2920 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1603 cm^{-1} de zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı, 1462 cm^{-1} de alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının titreşim bantlarını, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı gözlenmiştir. n-Pentan alt fraksiyonlarının FTIR spektrumlarında gözlenen hidrokarbonların fonksiyonel grupları, yapıda hidrokarbonların bulunduğunu kanıtlamakla beraber, bunların varlığı, gaz kromatografisi ile de desteklenmiştir.

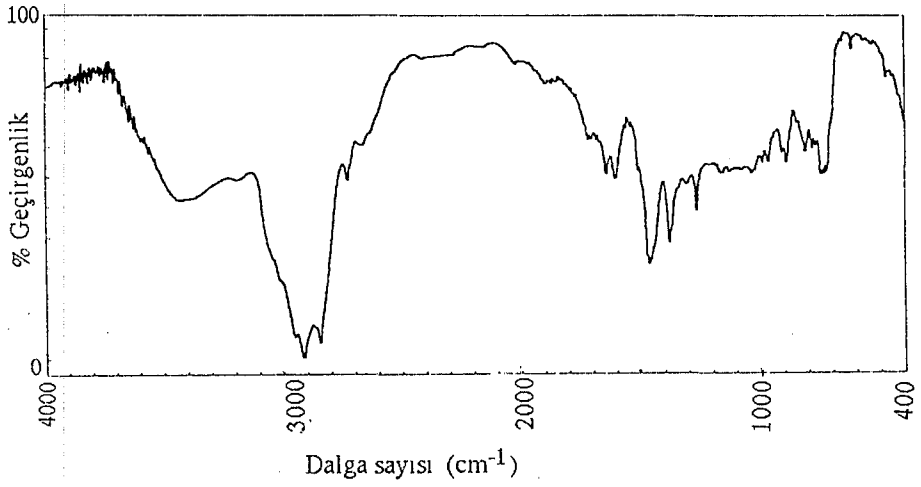
Toluen alt fraksiyonunun FTIR spektrumu Şekil 7.19 da verilmiştir. Spektrumunda; 3440 cm^{-1} merkezlenen bant, O-H gerilim titreşimidir. 3000 cm^{-1} dolaylarında aromatik halkaya bağlı alifatik grupların titreşim bantı, 1800 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} ve 2000 cm^{-1} civarındaki oldukça zayıf pikler, overton ve kombinasyon bantlarının varlığını kanıtlanmaktadır. 2852-2922 cm^{-1} arasında ise alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1730 cm^{-1} de ester karbonilinin gerilim titreşim bantı, 1600 cm^{-1} de zayıf pik, C=C olefinik gerilim titreşim bantı,

1456 cm^{-1} , 1514 cm^{-1} ve 1599 cm^{-1} de, aromatik C=C halka gerilim titreşimleri, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantları, 1269 cm^{-1} de eter (C-O) gerilim titreşim bantları gözlenmektedir. 1122-1153 cm^{-1} arasında, karbonil gruplarının bükülme titreşim bantları, 1036 cm^{-1} de düzlem içi C-H bükülme titreşim bantı, 700-900 cm^{-1} de aromatik halkaya bağlı birçok süstitüentin bağlı olduğunu kanıtlayan pikler, 700 cm^{-1} de düzlem dışı =C-H bükülme titreşim bantı elde edilmiştir.

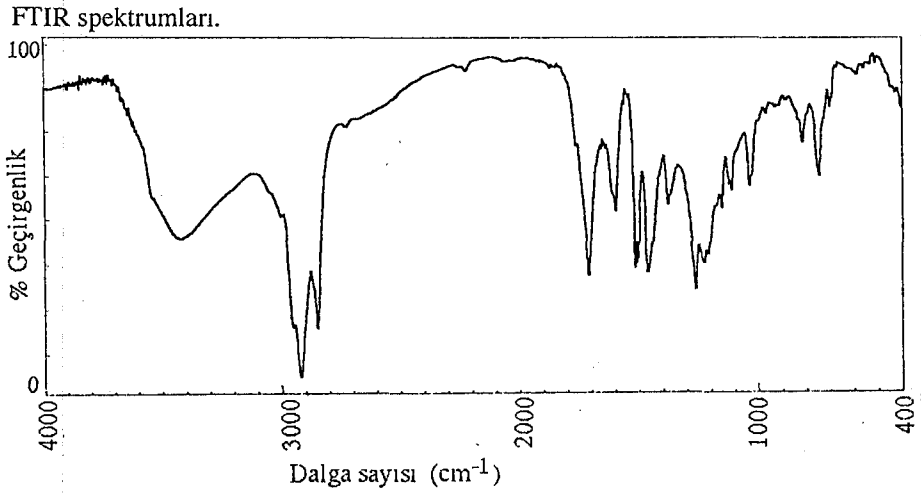
Eter alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda Şekil 7.20 de vrilmiştir.

Spektrumda 3421 cm^{-1} de merkezlenen yayvan pik, O-H gerilim titreşimi olup, pikin yayvanlaşmasının nedeni fenolik grupların molekül içi hidrojen bağı oluşturmasındandır. 2854 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} de, alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının C-H gerilim titreşim bantı, 1712 cm^{-1} de kuvvetli pik, keton ya da ester (α , β -doymamış aril formatlar) karbonilinin gerilim titreşim bantı, 1377 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı, 1281 cm^{-1} de arasında, yayvan, düzensiz pikler, eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1113 cm^{-1} de keton ya da ester karbonili bükülme titreşim bantı, 764 cm^{-1} de aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösteren pik, 700-900 cm^{-1} de aromatik halkada birçok süstitüent ile ilgili titreşim bantları gözlenmiştir.

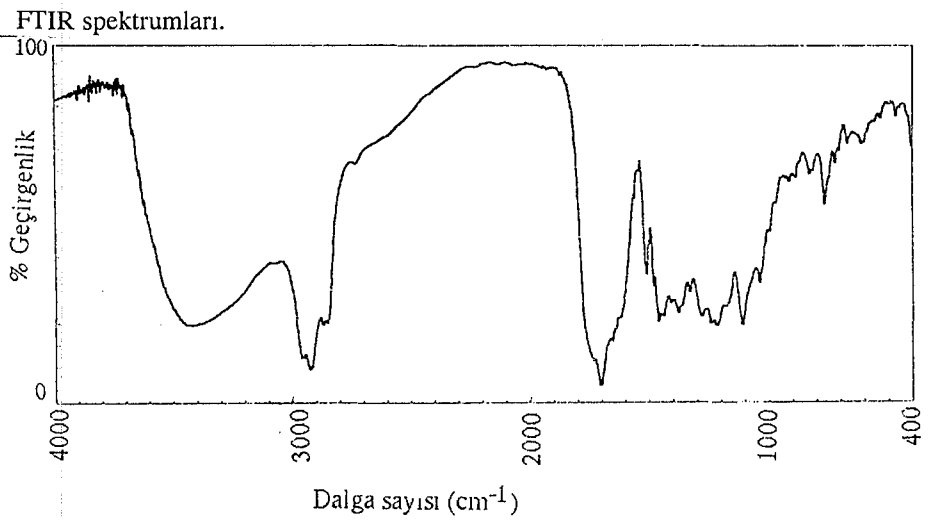
Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda Şekil 21 ise; 3357 cm^{-1} de gözlenen yayvan pik, O-H gerilim titreşimi ile ilgilidir. 2854-2925 cm^{-1} de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1668 cm^{-1} de arasında oldukça yayvan aromatik keton ya da kinonların karbonil bantları, 1456 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} de aromatik C=C halka gerilim titreşim bantları, 1380 cm^{-1} de alifatik CH_3 gruplarının C-H bükülme titreşim bantı, 1118 cm^{-1} de keton ya da amid karbonili bükülme titreşimi, 766 cm^{-1} de aromatik 700-900 cm^{-1} arasında aromatik halkada birçok süstitüent ile ilgili bantlar gözlenmiştir.



Şekil 7.18 Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün n-pentan alt fraksiyonlarının

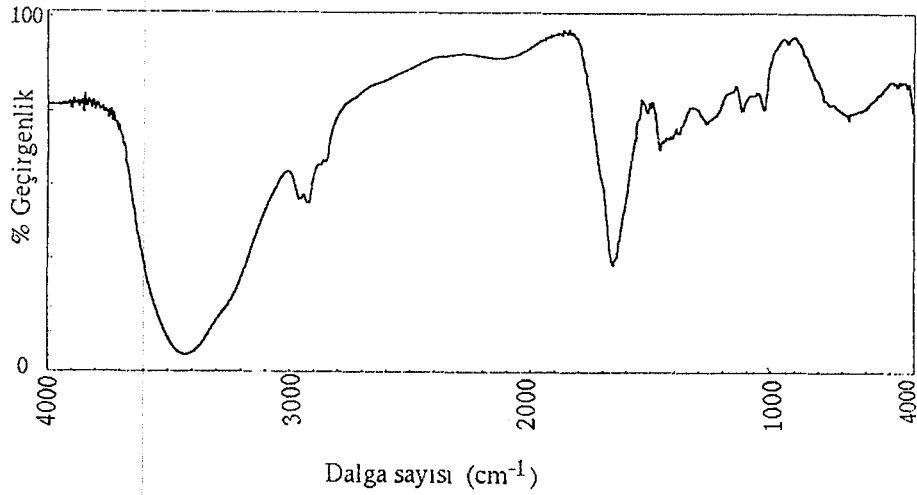


Şekil 7.19 Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün toluen alt fraksiyonlarının



Şekil 7.20 Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün eter alt fraksiyonlarının

FTIR spektrumları

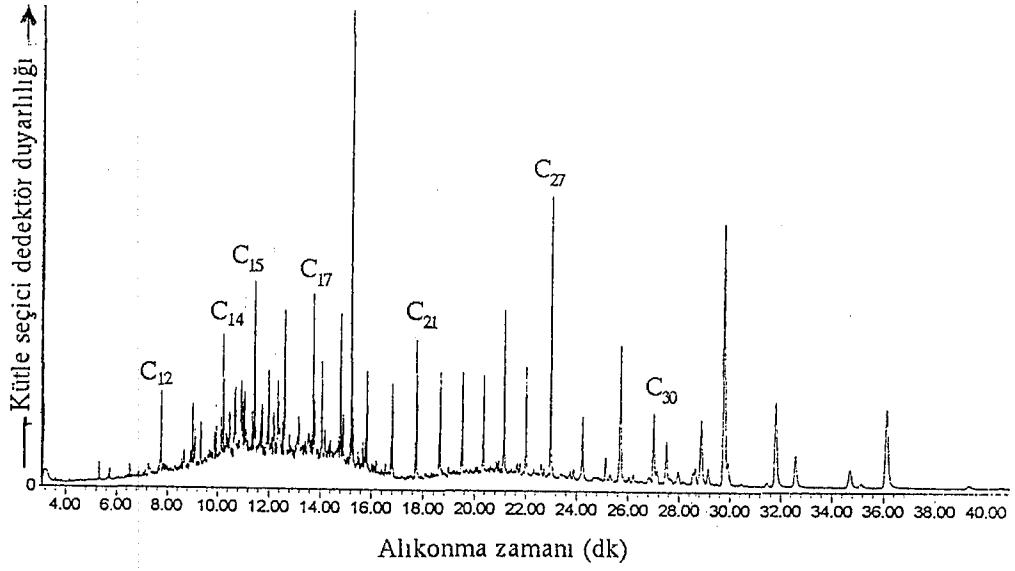


Şekil 7.21 Tütün tarla atıklarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün metanol alt fraksiyonlarının FTIR spektrumları.

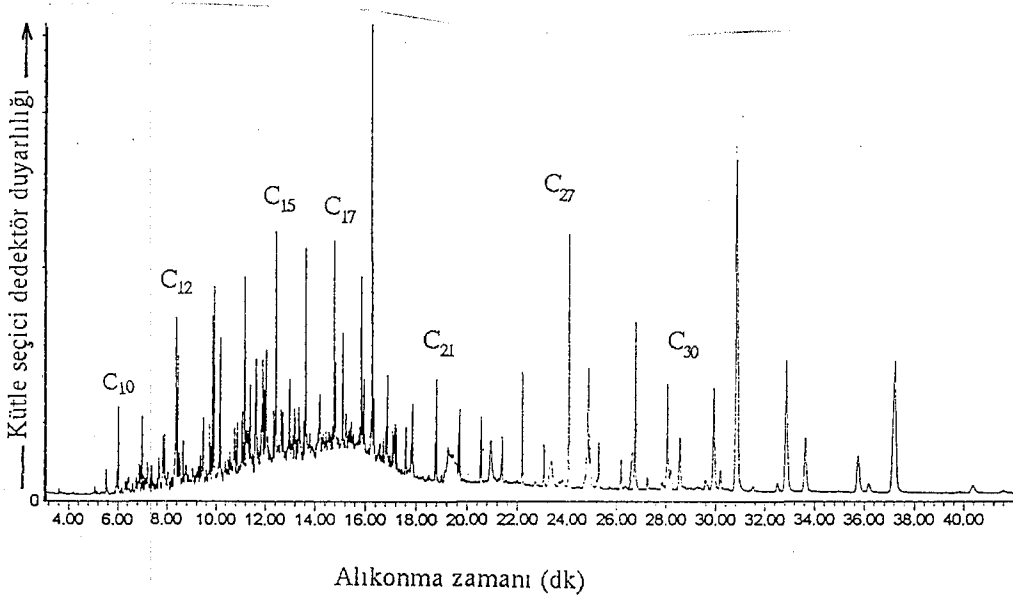
7.3.4.3 Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

Tütün tarla atığı piroliz sıvı ürününün, sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı Şekil 7.22 de verilmiştir.

Kromatogram incelendiğinde; tütün tarla atığı piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunda üç tip hidrokarbona rastlanmıştır. Bunlar; n-alkanlar, n-alkenler ve dallanmış hidrokarbonlardır. Üç tip hidrokarbon gözlenmekle birlikte, yapıda n-alkanlar yani doymuş hidrokarbonlar en fazladır.



7.22. Tütün tarla atıklarının piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı



7.23. Tütün tarla atıklarının hızlı piroliz sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı

SONUÇ, TARTIŞMA

Biyokütlenini sıvı yakıtlara dönüştürülme olasılıklarının incelendiği bu çalışmada; tütün tarla atıklarına sabit yataklı borusal reaktörlerde piroliz işlemi uygulanmış, elde edilen sıvı ürünün kimyasal bileşimi ve sıvı yakıt olarak kullanılabilirliği saptanmaya çalışılmıştır.

Hammaddeye piroliz işlemi uygulanmadan önce elementel bileşimini belirlemek amacıyla elementel analiz uygulanmış ve hammaddenin %39,16 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olduğu görülmüştür. H/C oranı ise 1,66 olarak saptanmıştır.

Çalışmalar yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere iki grupta gerçekleştirilmiştir. Öncelikle $0,425 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutundaki hammaddeye düşük ısıtma hızında ($7^\circ\text{C}/\text{dk}$), 400, 500, 550 700°C piroliz sıcaklıklarında, 50, 100, 200, 400 cm^3/dk sürükleyici gaz (N_2) akış hızları uygulanarak, piroliz sıcaklığının piroliz ürün verimlerine ve piroliz dönüşümlerine etkisi incelenmiştir.

Piroliz sıcaklığının, 400- 700°C aralığında değiştiği durumlarda piroliz dönüşümü tüm azot gaz akış hızlarında yaklaşık %50 den %73 değerlerine ulaşırken katı ürün verimi yaklaşık %49 lardan %28 lere azalma göstermiştir.

Tüm deneylerde, sürükleyici gaz akış hızının sıvı ürün verimlerine daha etkili olduğu görülmüş ve bu nedenle de sadece sıvı ürün verimleri üzerine sürükleyici gaz akış hızının etkisi tartışılmıştır. 400°C piroliz sıcaklığında sürükleyici gaz akış hızının, sıvı ürün verimi üzerine fazla bir etkisi görülmemiştir.

Sürükleyici gaz akış hızının en büyük etkisi 550°C de gözlenmiştir. 550°C de $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$ sürükleyici gaz akış hızında sıvı ürün verimi %27,12 değerine ulaşarak, %1,4 lük artış göstermiştir.

Bu da, 550°C piroliz sıcaklığında, piroliz tepkimelerinin büyük ölçüde tamamlandığını ve sürükleyici gaz yardımı ile oluşan ürünlerinin sıcak ortamdan uzaklaştırılması ile kütle aktarım sınırlamasının ortadan kaldırılmasından kaynaklanmaktadır.

700°C sıcaklıkta, tüm azot akış hızlarında sıvı ürün verimleri yaklaşık %24 değerine düşmüş ve piroliz dönüşümü kendisini gaz ürün veriminde artış olarak göstermiştir.

Daha sonra $0,425 < D_p < 0,850$ mm parçacık boyutundaki hammaddeye 100, 300, 500°C/dk ısıtma hızlarında, 400, 500, 550 700°C piroliz sıcaklıklarında, 50, 100, 200, 400 cm³/dk sürükleyici gaz (N₂) akış hızlarında hızlı piroliz uygulanarak, piroliz sıcaklığı, azot akış hızları ve ısıtma hızlarının piroliz ürün verimlerine ve piroliz dönüşümlerine etkisi araştırılmıştır.

100°C/dk ısıtma hızında, tüm azot gaz akış hızlarında 400°C piroliz sıcaklığında % 61 olan piroliz dönüşümü 700°C piroliz sıcaklığında %76 a ulaşmıştır. 300°C/dk ısıtma hızında ise, piroliz dönüşümü %64 den %80 e, 500°C/dk ısıtma hızında ise %67 den % 84 e ulaşmıştır.

Katı ürün verimi ise tüm ısıtma ve azot gazı akış hızlarında, piroliz sıcaklığının artmasıyla azalma göstermiştir.

400 °C düşük sıcaklık pirolizlerinde sıvı ürün verimi 100-300°C/dk ısıtma hızlarında yaklaşık %26 civarında, 500°C/dk ısıtma hızında ise %27-28 civarında sabit kalırken, sürükleyici gaz akış hızının artmasıyla sıvı ürün verimlerinde belirgin bir artış gözlenmemiştir.

Piroliz sıcaklığının 550°C yükselmesi ile piroliz reaksiyonları tamamen gelişmekte ve sürükleyici gazın etkisiyle sıvı ürün verimleri 100, 300, 500°C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla %29,26, %30,50 ve %32,63 olarak elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimine 500°C/dk ısıtma hızında 200 cm³/dk azot gazı akış hızında ve 550°C de %32,63 değeri ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün veriminde, yavaş pirolize göre hızlı pirolizde %20,31 lik bir artış görülmüştür.

Genelde oluşan su verimi saabit değerlerde kalırken, gaz ürün veriminin sıcaklığın ve ısıtma hızının artması ile yükseldiği gözlenmiştir.

Sıvı ürünlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3355cm⁻¹ dolaylarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimi gözlenmiş, bu bant fenolik O-H dan dolayı genişlemiştir. 2850 cm⁻¹ ve 2922 cm⁻¹ de, alifatik CH₃ ve CH₂ gruplarının

simetrik ve asimetrik C-H gerilim titreşim bantlarını, 1707 cm^{-1} de, ketonun karbonil titreşim bantı, ayrıca 1605 cm^{-1} de, zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 1458 cm^{-1} de, alifatik CH_3 ve CH_2 gruplarının titreşim bantları, 1377 cm^{-1} alifatik CH_3 gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantlarını ve 1267 cm^{-1} de, eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1115 cm^{-1} de ketonun karbonil bükülme titreşim bantları gözlenmiştir.

Sıvı ürünün fraksiyonlandırılmasıyla elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda 2852-2960 cm^{-1} de alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının gerilim titreşim bantları, bunlarla ilgili bükülme titreşim bantları ise 1377-1464 cm^{-1} de, 1603 cm^{-1} de ise zayıf alken çift bağ gerilim titreşim bantı gözlenmektedir. n-Pentan alt fraksiyonunda 721 cm^{-1} gözlenen band rocking bantı olup, yapıda yediden fazla düz zincir hidrokarbon bulunduğunda görülmektedir. Bu sonuç gaz kromatogramı ile de desteklenmektedir.

Toluen alt fraksiyonlarının FTIR spektrumunda; 3421 cm^{-1} de -OH gerilim titreşim bantı gözlenmiştir. 3050 cm^{-1} gözlenen bant ise aromatik halkaya bağlı alifatik grupların varlığını göstermektedir. 1850-1925-2062 cm^{-1} deki overton ve kombinasyon bantları ise sadece aromatik halka varlığında görülmektedir. 1732 cm^{-1} de gözlenen bant ise ester karbonil bantıdır. 1464-1599 cm^{-1} arasındaki bantlar ise aromatik halka gerilim titreşim göstermektedir. 700-900 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik halkada bir çok süstitüentin bulunduğunu kanıtlamaktadır. 756 cm^{-1} deki bant ise, yapıda aromatik halkaya komşu dört tane C-H bağı olduğunu gösterir.

Eter alt fraksiyonlarının FTIR spektrumunda, 3384 cm^{-1} de -OH gerilim titreşimi görülmüştür. Bu pik molekül içi hidrojen bağlanması nedeni ile yayvanlaşmıştır. 2850-2960 cm^{-1} arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşim bantları 1709 cm^{-1} de görülen pik keton ya da ester karbonilinin gerilim titreşimi, 1263-1281 cm^{-1} arasındaki yayvan düzensiz pikler eter gerilim titreşim bantıdır. 764 cm^{-1} deki bant aromatik halkaya komşu 4 tane C-H bağı olduğunu gösterir.

Metanol alt fraksiyonunun FTIR spektrumunda, 3350 cm^{-1} de yine -OH gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ arasında alifatik CH_2 ve CH_3 gruplarının simetrik ve asimetrik gerilim titreşim bantlarını, $1462\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ de aromatik halkanın gerilim titreşim bandını, $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ de gözlenen bant ise, aromatik halkada bir çok sübstitüentin bulunduğunu gösterir.

Sıvı ürünün fraksiyonlanması sonucu elde edilen n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmış ve hidrokarbon dağılımının $\text{C}_{12}\text{-C}_{34}$ arasında olduğu gözlenmiştir. Doymuş hidrokarbonların yoğun olduğu bölge $\text{C}_{12}\text{-C}_{29}$ arası olarak belirlenmiş, alkenlerin gözleendiği bu fraksiyonda n- alkanların daha fazla olduğu saptanmıştır.

Hammadde, elementel analizinden görüleceği gibi % 39,16 oranında yüksek oksijen içeriğine sahip olup, sıvı ürünlerde de bu etki kendini göstermiştir. Sıvı ürünlerin % 33-36 gibi yüksek oksijen içeriğine sahip olması büyük ölçüde oksijenli bileşikler içermesinden kaynaklanmaktadır. Bu da sıvı ürünlerin ayrıca iyi bir petrokimyasal endüstri girdisi olabileceğini göstermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sıvı ürünlerin incelenmesiyle esas amacımız olan; bunların yapay yakıt olarak kullanılabilirlikleri konusunda bilgi elde edilmiştir. Genelde sobalarda doğrudan yakıt olarak kullanılan tütün tarla atıklarının oldukça basit ve kolay bir yöntem olan pirolizle günümüzde büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturması düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarımızda endüstriyel değeri olmayan diğer bitki ve atıkları da kapsayacak şekilde farklı piroliz reaktörlerinde ve farklı piroliz koşullarında araştırmalarımıza devam etmeyi planlamaktayız.

KAYNAKLAR

1. ATAGÜNDÜZ, G., *Yenilenebilir enerji kaynaklarının verimli kullanılabilmesi için yerel ve merkezi politikalar*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (4), İzmir, 152-166, 1994.
2. KULELİ, Ö., *Enerji teknolojileri, araştırma/geliştirme çalışmaları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118 s, 1990.
3. KARAYİĞİT, A.İ. ve OKANDAN, E., *Konvansiyonel ve yeni enerji kaynakları ile enerji tasarrufu*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Genel Raportör Raporları, Ankara, 118 s, 1990.
4. Enerji raporu, Dünya enerji konseyi Türk milli komitesi Ankara 70 s, 1997.
5. ALTAŞ, M., FİKRET, H. VE ÇELEBİ E., *Türkiye enerji sektörünün gelişimi ve arz talep projeksiyonları (1970-2010)*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir, 213 s., 1994.
6. AYBAR, E.N., *Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Genel enerji planlaması çalışmalarının ilk sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 220 s, 1990.
7. GÜRÜ, M. VE ALICILAR, A., *Doğal gaz ve çevre*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3), İzmir, 39-46, 1994.
8. Türkiye İstatistik Yıllığı, T.C. Başbakanlık D.İ.E., Ankara, Yayın No :1985, 1996.
9. ÜLTANIR, M.Ö., *Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3), Ankara, 193-211, 1997,
10. OTHMER, K., *Encyclopedia of chemical technology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 11, 995 p, 1980.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- 11.SÖHMEN, H.M., *Toplam güneş radyasyonunun tahmin edilmesinde yeni bir model*,Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) Ankara,149-155, 1997.
- 12.TIRIS, Ç., *Tarımsal ürünlerin kurutulması için geliştirilmiş küçük ölçekli bir güneşli kurutma sistemi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 261-273, 1994.
- 13.TIRIS, Ç. ve VAROL, H.S., *Güneş enerjisi kollektörlerinin dizayn parametrelerinin bilgisayar yardımıyla belirlenmesi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 304-318,1994.
- 14.TOKİNAN, N., HAMZAOĞLU,A., YURTERİ, C., *Rüzgar enerjisinden elektrik üretiminin Türkiye’de uygulanabilirliği üzerine bir çalışma: Gökçeada örneği*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3), Ankara,73-85, 1997.
- 15.BABAYİĞİT, M., *Türkiye için yenilenebilir enerji kaynaklarını da içeren bir enerji politikası ne olabilir?*, Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 100,1985.
- 16.KOÇAK, A., *Türkiye’deki jeotermal enerji potansiyeli ve kullanımı*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 69-82, 1994.
- 17.PASİN, S. ve ALTINBİLEK, D., *Türkiye hidroelektrik potansiyeli ve gelişme durumu*, Türkiye 7. Enerji Kongresi, Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları (3) Ankara,S1-26, 1997.
- 18.CHARTIER, PH., *General synthesis of the conference, Biomass for energy, industry and environment, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 1406-1414, 1992.*

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- 19.GRİMM, H.P. AND HELM, P., *Consideration on environmental impacts of collection and conversion of forest biomass and energy use of resulting liquid fuels*, Biomass for energy, industry and environment, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science Publishers Ltd., London and New York, 1103-1109, 1992.
- 20.HOUGHTON, R.A., *The relationship of standing and residual biomass to global warming*, *Energy from biomass and wastes XIII*, D.L. Klass (Ed.), Institute of gas technology, Chicago, 197-227, 1990.
- 21.TÜRE, S., ÖZDOĞAN, S. ve SAYGIN, Ö., *Biyokütleden enerji üretimi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 486-493, 1994.
- 22.ÖZDEN, N. *nükleer çağın ilk kırk yılı*, Cilt 1, 1983 İ.T.Ü
- 23.BOYLE, D.T., *Biomass for energy*, J. Chem. Tech. Biotech., 36, 495-511, 1986.
- 24.BULL, S.R., *The U.S. Department of Energy alternative fuels programme*, *Biomass for energy, industry and environment*, 6th E.C. Conference, G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 1032-1038, 1992.
- 25.WHITE L.P. AND PLASKETT, L.G., *Biomass as fuel*, Academic Press, London, 211 p., 1981.
- 26.WEREKO-BROBBY, C.Y. and HAGAN, E.B., *Biomass conversion and technology*, John Wiley and Sons, Sussex, 203 p., 1996.
- 27.KULSUM, A., *Renewable energy technologies*, world bank technical paper 240., p 87, 1994.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- 28.KLASS, D.L., *Energy and synthetic fuels from biomass and wastes*, Handbook of energy technology and economy, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 17, 712-785.,1983.
- 29.BRIDGWATER, A.V., *The thermochemical processing system*, *Thermochemical processing of biomass*, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 35-52, 1984.
- 30.GROHMANN, K., WYMAN C.E. and HİMMEL, M.E., Potential for fuels from biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 354-392, 1992.
- 31.HALL, D.O., *Biomass energy*, Energy Policy, Vol. 19, 711-737, 1991.
- 32.KLASS, D.L., , *The U.S. biofuels industry*, Chemtech, 20, 720-731,1990a.
- 33.STRUB, A., *The Commission of the European Communities R&D programme*, *Energy from biomass*, Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 1-10, 1984.
- 34.STREHLER, A. AND STÜTZLE, W., *Biomass residues*, *Biomass regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 75-102, 1987.
- 35.GÜL, M., ÇELİK, S. VE DEMİRBAŞ, A., *Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi*, Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 349-355, 1985.
- 36.TAŞDEMİROĞLU, E., *Biomass energy potential in Turkey*, Proc. of the 1986 Int. Cong. on Renew. Ener. Sour., Spain, 148-165, 1986.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- 28.KLASS, D.L., *Energy and synthetic fuels from biomass and wastes*, Handbook of energy technology and economy, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, 17, 712-785.,1983.
- 29.BRIDGWATER, A.V., *The thermochemical processing system*, *Thermochemical processing of biomass*, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 35-52, 1984.
- 30.GROHMANN, K., WYMAN C.E. and HIMMEL, M.E., Potential for fuels from biomass and wastes, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 354-392, 1992.
- 31.HALL, D.O., *Biomass energy*, Energy Policy, Vol. 19, 711-737, 1991.
- 32.KLASS, D.L., , *The U.S. biofuels industry*, Chemtech, 20, 720-731,1990a.
- 33.STRUB, A., *The Commission of the European Communities R&D programme*, *Energy from biomass*, Thermochemical processing of biomass, A.V. Bridgwater (Ed.), Butterworths, UK, 1-10, 1984.
- 34.STREHLER, A. AND STÜTZLE, W., *Biomass residues*, *Biomass regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 75-102, 1987.
- 35.GÜL, M., ÇELİK, S. VE DEMİRBAŞ, A., *Tahıl saplarının alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi*, Anadolu Üniversitesi Enerji Sempozyumu, Eskişehir, 349-355, 1985.
- 36.TAŞDEMİROĞLU, E., *Biomass energy potential in Turkey*, Proc. of the 1986 Int. Cong. on Renew. Ener. Sour., Spain, 148-165, 1986.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- 46.ZERBE, J., *Forest residuals*, The Universal Energy Source, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA.,1988.
- 47.DÍAZ, L.F. AND GOLUEKE, C.G., *Residues and wastes*, Biomass conversion process for energy and fuels, S.S. Sofer and O.R. Zaborsky (Eds.), Plenum Press, New York and London, 3-24, 1981.
- 48.PROBSTEİN, R.F. and HİCKS, R.E., *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490 p, 1982.
- 49.AYBAR, E.N., *Genel enerji planlaması çalışmalarının ilk sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 76-220.,1990.
- 50.TUTKUN, O. VE PEHLİVAN, D., *Katı atıklardan sıvı yakıt elde edilmesi*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 81-92, 1986.
- 51.ANDERSON, L.L.,*A wealth of waste: A shortage of energy*, Fuels from waste, L.L.Anderson and D.A. Tillman (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 1-16., 1977.
- 52.RANNEY, J.W. AND CUSHMAN, J.H., *Energy from biomass*, The energy sourcebook, R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, 299-311, 1991.
- 53.KLASS, D.L., *Fuels from waste*, K.Othmer (Edi.), John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 11, 334-392, 1980.
- 54.HEUVEL, E.J.M.T.V.D., *Conversion routes for energy crops: Integrating agricultural and environmental oppurtunities in Europe*, Biomass for energy,environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, A.A.C.M.Beenackers and G.Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1612-1617, 1995.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

- 46.ZERBE, J., *Forest residuals*, The Universal Energy Source, Proceedings of the Southern Biomass Conference, USA.,1988.
- 47.DÍAZ, L.F. AND GOLUEKE, C.G., *Residues and wastes*, Biomass conversion process for energy and fuels, S.S. Sofer and O.R. Zaborsky (Eds.), Plenum Press, New York and London, 3-24, 1981.
- 48.PROBSTEIN, R.F. and HICKS, R.E., *Synthetic fuels*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 490 p, 1982.
- 49.AYBAR, E.N., *Genel enerji planlaması çalışmalarının ilk sonuçları*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 76-220.,1990.
- 50.TUTKUN, O. VE PEHLİVAN, D., *Katı atıklardan sıvı yakıt elde edilmesi*, Türkiye 4. Enerji Kongresi, Özel Oturum Tebliğleri, İzmir, 81-92, 1986.
- 51.ANDERSON, L.L.,*A wealth of waste: A shortage of energy*, Fuels from waste, L.L.Anderson and D.A. Tillman (Eds.), Academic Press, Inc., New York, 1-16., 1977.
- 52.RANNEY, J.W. AND CUSHMAN, J.H., *Energy from biomass*, The energy sourcebook, R. Howes and A. Fainberg (Eds.), American Institute of Physics, New York, 299-311, 1991.
- 53.KLASS, D.L., *Fuels from waste*, K.Othmer (Edi.), John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol. 11, 334-392, 1980.
- 54.HEUVEL, E.J.M.T.V.D., *Conversion routes for energy crops: Integrating agricultural and environmental oppurtunities in Europe*, Biomass for energy,environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, A.A.C.M.Beenackers and G.Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1612-1617, 1995.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

63. BLACKADDER, W.H. AND RENSFELT, E., *Synthesis gas from wood and peat-The Mino process*, Thermochemical processing of biomass, 1st E.C. Conference, A.V. Bridgwater (Edi.), Butterworths and Co, UK, 137-149, 1984.
64. MEIER, D. AND RUPP, M., *Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176., 1991.
65. BRIDGWATER, A.V. AND BEENACKERS, A.A.C.M., *Research priorities in thermal conversion technology*, Energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 247-259, 1985.
66. SCOTT, D.S., PISKORZ, J. AND RADLEIN, D.A.G., , *Pyrolysis of agricultural and forest wastes*, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 422-436, 1992.
67. BRIDGWATER, A.V. AND COTTAM, M.L., *Oppurtunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, Energy & Fuels, 6, 113-120., 1992.
68. LEMIEUX, R., ROY, C., CAUMIA, B.D. AND BLANCHETTE, D., *Preliminary engineering data for scale up of a biomass vacuum pyrolysis reactor*, Production, analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 12-20, 1987.
69. LUCCHESI, A. AND MASCHIO, G., *Thermochemical conversion of biomass: a study on the pyrolysis of biomass*, Pyrolysis as a basic technology for large agro-energy project, E. Mattucci, G. Grassi and W. Palz (Eds.), Published by commission of the E.C., Luxembourg, 216-220.,1989.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

63. BLACKADDER, W.H. AND RENSFELT, E., *Synthesis gas from wood and peat-The Mino process*; Thermochemical processing of biomass, 1st E.C. Conference, A.V. Bridgwater (Edi.), Butterworths and Co, UK, 137-149, 1984.
64. MEIER, D. AND RUPP, M., *Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review*, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation, A.V. Bridgwater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176., 1991.
65. BRIDGWATER, A.V. AND BEENACKERS, A.A.C.M., *Research priorities in thermal conversion technology*, Energy from biomass, 3th E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 247-259, 1985.
66. SCOTT, D.S., PISKORZ, J. AND RADLEIN, D.A.G., , *Pyrolysis of agricultural and forest wastes*, Emerging technologies for materials and chemicals from biomass, R.M. Rowel, T.P. Schultz and R. Narayan (Eds.), ACS Symp. Series 476, Washington, D.C., 422-436, 1992.
67. BRIDGWATER, A.V. AND COTTAM, M.L., *Oppurtunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading*, Energy & Fuels, 6, 113-120., 1992.
68. LEMIEUX, R., ROY, C., CAUMIA, B.D. AND BLANCHETTE, D., *Preliminary engineering data for scale up of a biomass vacuum pyrolysis reactor*, Production, analysis and upgrading of oil from biomass, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 12-20, 1987.
69. LUCCHESI, A. AND MASCHIO, G., *Thermochemical conversion of biomass: a study on the pyrolysis of biomass*, Pyrolysis as a basic technology for large agro-energy project, E. Mattucci, G. Grassi and W. Palz (Eds.), Published by commission of the E.C., Luxembourg, 216-220.,1989.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

77. ELLIOTT, D.C., Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils, Pyrolysis oils from biomass producing, analyzing and upgrading, J. Soltes and T.A. Milne (Eds.), ACS Series 376, 55-65, 1987.
78. MARIATIS, K. AND BUEKENS, A., *Fast pyrolysis of biomass, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Arizona, 179-19, 1988.
79. LEWEILEN, P.C., PETERS, W.A. AND HOWARD, J.B., *16th Int. Symposium on Combustion*, Pitts., The Combustion Institute, 1471 p, 1976.
80. DEGLISE, X. AND MAGNE, P., *Pyrolysis and industrial charcoal, Biomass-regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 221-235, 1987.
- 81 .EKİNCİ, E. VE OKUTAN, H., *Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu*, Kömür, O.Kural (Ed.), İstanbul, 632-652, 1991.
82. BRİDGWATER, A.V., *Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass*, Catalysis Today, 29, 285-295, 1996.
- 83.SUNOL, Z.S.G. AND SUNOL, A.K., *Pyrolysis of coal*, Coal, resources, properties, utilization, O.Kural (Ed.), İstanbul, 337-351, 1994.
- 84.BEAUMONT, O. AND SCHWOB, Y., *Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 637-641, 1984.
- 85.ÇİTİROĞLU, M., MADRALI, Ş., PÜTÜN, A.E. VE EKİNCİ, E., *Çeşitli Türük bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi*, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3), Ankara, 387-402, 1990.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

86. RENAUD, M., GRANDMAISON, J.L., ROY, C.H. AND KALIAGUINE, S., *Conversion of vacuum pyrolytic oils from populus deltoides over HZSM-5, Production, analysis and upgrading of oil from biomass*, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., 32, 276-286, 1987.
87. DIEBOLD, J.P. AND SCAHILL, J.W., *Zeolite catalysts for producing hydrocarbon fuels from biomass*, Thermochemical conversion program annual meeting:proceedings, Golden, CO, USA, 21-32, 1988.
88. NEMETHY, E.K., OTVOS, J.W. AND CALVIN, M., *Hydrocarbons from Euphorbia lathyris*, Pure and App. Chem., 53, 1101-1108, 1981.
89. SCOTT, D.S., RADLEIN, D.A.G., PISKORZ, J. AND MASON, S.L., *The thermocatalytic pyrolysis of biomass*, Biomass for energy and industry, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 600-604, 1990.
90. LUCCHESI, A., GIUSEPPE, M., CASIMO, R. AND GIUSTO, S., *A pilot-plant for the study of the production of hydrogen rich synthesis gas by gasification of biomass*, The Int. Conf. on Research in Thermochemical Biomass Conversion, Arizona, 642-654, 1988.
91. EGE, Ö., *Sentetik sıvı yakıt üretimi için Euphorbia rigida pirolizi ve ürünlerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 141 s. (yayımlanmamış),1996.
92. PÜTÜN, A.E., KOÇKAR, Ö.M., YORGUN, S., GERÇEL, H.F., ANDRESEN, J., SNAPE, C.E. AND PÜTÜN, E., *Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of sunflower bagasse: Product yields and compositions*, Fuel Processing Technology, 46, 49-62, 1996a.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

93. ÖZCAN, A., *Üç farklı biyokütleinin pirolizi ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 182 s. (yayımlanmamış), 1997.
94. ONAY, Ö., *Fındık kabuklarının yenilenebilir enerji kaynağı olarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 133 s. (yayımlanmamış), 1996.
95. PÜTÜN, A.E., GERÇEL, H.F., KOÇKAR, Ö.M., EGE, Ö., SNAPE, C.E. and PÜTÜN, E., *Oil production from an arid-land plant: Fixed-bed pyrolysis and hydrolysis of Euphorbia rigida*, Fuel, 75, 1307-1312, 1996b.
96. HORNE, P.A. AND WILLIAMS, P.T., *Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass*, Fuel, 75, 1051-1059, 1996a.
97. WILLIAMS, P.T. AND BESLER, S., *The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of biomass*, Renewable Energy, 7, 233-250, 1996.
98. CZERNIK, S., SCAHILL, J. AND DIEBOLD, J., *The production of liquid fuel by fast pyrolysis of biomass*, J. Solar Energy Eng.-Transactions of the ASME, 117, 2-6, 1995.
99. PÜTÜN, E., KOÇKAR, M., GERÇEL, F., BROWN, S., ANDRESEN, J., MCRAE, C. AND SNAPE, C.E., *Assessment of the effects of hydrogen pressure on biomass pyrolysis-A study of Euphorbia rigida, sunflower oil, industrial-waste and pure cellulose*, World Renewable Energy Congress, 5, 816-818, 1994a.
100. PÜTÜN, E., KOÇKAR, O.M., GERÇEL, F., EKİNCİ, E., ANDRESEN, J., MAROTO-VALER, M.M. AND SNAPE, C.E., *Effects of mass transfer and hydrogen pressure on the fixed-bed pyrolysis of sunflower bagasse*, ACS Fuel Chemistry, Preprints August, Washington meeting, 1994b.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

101. YORGUN, S., KOÇKAR, Ö.M., GERÇEL, H.F., PÜTÜN, E. VE TÜLBENTÇİ, H.S., *Statik retordda ayçiçek pres küspesinin pirolizi*, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1), İzmir, 475-485, 1994.
102. MAGGİ, R. AND DELMON, B., *Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass*, Fuel, 73, 671-677, 1994.
103. GERÇEL, F., ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., PÜTÜN, E. AND EKİNCİ, E., *Beneficial effects of hydrogen pressure in the pyrolysis of biomass: A study of Euphorbia rigida*, Fuel Processing Tech., 36, 299-305, 1993
104. MASCHİO, G., KOUFOPANOS, C. AND LUCCHESÌ, A., *Pyrolysis a promising route for biomass utilization*, Bioresource Technology, 42, 219-231, 1992.
105. FRAGA, A.R., GAİNES, A.F. AND KANDİYOTİ, R., *Characterization of biomass pyrolysis tars produced in the relative absence of extraparticle secondary reactions*, Fuel, 70, 803-809, 1991.
106. WILLİAMS, E.A., BESLER, S. AND WILLİAMS, P.T., *Influence of process conditions on the pyrolysis of municipal solid waste*, Biomass for energy, environment, agriculture and industry, 8th E.C. Conference, Ph. Chartier, A.A.C.M. Beenackers and G. Grassi (Eds.), Elsevier Science Ltd., Vienna, Austria, Vol. 3, 1726-1733, 1995.
107. BONFİTTO, E. AND IACOBONİ, S., *Pyrolysis tests of ligno-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 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. dos Santos (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, Vol 2, 789-792, 1990

KAYNAKLAR(devam ediyor)

108. MINKOVA, V., RAZVIGOROVA, M., GORONOVA, M., LJUTZKANOV, L AND ANGELOVA, G., , *Effect of water vapour on pyrolysis of solid fuels*, Fuel, 70, 713-719, 1991.
109. ÖZBAY, N., *Pamuk çiğidi küspesinin pirolizi ve sıvı ürünlerinin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , 161s. (yayımlanmamış), 1998.
110. KOÇKAR, Ö.M., PÜTÜN, A.E., ÖZBAY, N., Ö, ONAY., PÜTÜN, E., *Pamuk tohumu küspesinin hidrojen pirolizi*, Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (3), 1-4 Eylül, Erzurum, 1269-1276, 1998.
111. PÜTÜN, A.E., ÖZBAY, N., KOÇKAR, Ö.M., PÜTÜN, E., *Fixed-bed prolysis of cotton seed cake: product yields and composition* Energy source, 19(9)49-62, 1997.
112. BAO, M., LOPEZ, M.J AND E. MACHOA., *Fast pyrolysis of different plants and woods, biomass for energy and industry*, 5th E.C. Conference , G. grassi, G. gosse and G. dos santos (Eds), Elsevier Applied Science, London and Newyork, vol 2, 489-496, 1990.
113. ZANZİ, R., SJOSTROM, K. AND BJORNBOM, E., *Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor*, Fuel, 75, 545-550 ,1996.
114. SCOTT, D.S., PIŠKORZ, J., RADLEİN, D. AND CZERNİK, S., *Sugars from cellulose by the Waterloo fast pyrolysis process*, *Pyrolysis and gasification*, G.L. Ferrero, K. Maniatis, A. Buekens and A.V. Bridgwater (Eds.), Elsevier Science Publishers Ltd., London and New York, 201-208, 1989a.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

115. GERÇEL, F., *euforbia rigida ve ayçiçek küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 172s. (yayımlanmamış), 1997.
116. BÜYÜK LAROUSSE SÖZLÜK VE ANSİKLOPEDİSİ, Milliyet Yayınları, İstanbul, 23.Cilt, 1993.
117. İLTER,M., *Keşfinden Bugüne Tütünün Tarihçesi*, Tekel Dergisi, C.I, 20-21, 1993.
118. TEKEL, *Türkiye Tütüncülüğü ve Geleceği Sempozyumu*, Yayın No:366, 17-23.
119. Ege İhracatçı Birlikleri, Tütün yılığı, İzmir, 38-41, 1991.
120. TEKEL, *Tütün Enformasyon Bülteni*, Tekel Genel Müdürlüğü, İstanbul, 78-81, 1994.
121. DPT- VI. BYKP- *Tütün ve Tütün Mamülleri Sanayii Özel İhtisas Kom. Rap.*, Yayın No:2216, Ankara, 35-47.
122. BARTLE, K.D., JONES, D.W. AND PAKDEL, H., *Separation and spectroscopy of paraffinic hydrocarbons from coal*, Analytical methods for coal and coal products, C.Karr (Edi.), Vol. 2, Academic Press, New York, 210-262, 1978
123. ÇİTİROĞLU, M., *Pyrolysis processes and characterisation studies on three solid fuels*, Ph.D. Thesis, I.T.U., 141 p, 1993.
124. HYVER, K.J., *High resolution gas chromatography*, Hewlett-Packard Co, USA, 299 p, 1989.
125. ERDİK, E., 1993, *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Ankara 470.
126. LEE, M.L., YANG, F.J. AND BARTLE, K.D., *Open tubular column gas chromatography*, John Wiley and Sons Inc., New York, 445 p, 1984.

KAYNAKLAR(devam ediyor)

127. SİLERSTEİN, R.M., BASSLER, G.C. AND MORRİLL, T.C., *Spectrometric identification of organic compounds*, 3th Edi., John Wiley and Sons Inc., New York, 340 p, 1974.
128. GOODLEY, P., *Hyphenated techniques, high resolution gas chromatography*, 3th Edi., K.J. Hyver (Edi.), Hewlett-Packard Co., USA, Chapter 5, 13-35, 1989.
129. İKİZLER, A.A., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 3. Bölüm, 1988.
130. ÖZDEN, T., *Infrared spektroskopisi*, Spektroskopi 88 Yaz Okulu, S. Özden (Edi.), K.T.Ü., Trabzon, 8. Bölüm, 1988.
131. CHURİN, E., MAGGİ, R. AND DELMON, B., *Characterization and composition of bio-oils obtained by pyrolysis*, *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse, and G. Santos (Eds.), Elsevier App. Sci., London and New York, Vol. 2, 2621-2626, 1989.
132. ASTM, *Standard test method for moisture content of wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D 2016-74, 1983.
133. ASTM, *Standard test method for ash in wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standards, Easton, M.D., USA, D-1102-84, 1983.
134. ASTM, *Standard test method 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, 1983.
135. TS., *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 324, 1.Baskı, 1981.
136. TS., *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, TS 769 1.Baskı, 1981.