

**TARIMSAL ATIKLARDAN
HIZLI PİROLİZ
YÖNTEMİYLE SENTETİK
SIVI YAKIT ELDESİNDE
PİROLİZ PARAMETRELERİNİN ETKİSİ**

Sibel ÖZTÜRK TOPHANECİOĞLU
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos 2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sibel Öztürk Tophanecioğlu'nun "Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroлиз Yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Eldesinde Piroлиз Parametrelerinin Etkisi" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 16.07.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı):	Yard. Doç. Dr. FUNDA ATEŞ
Üye	: Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN
Üye	: Prof. Dr. GÖZEN BEREKET

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TARIMSAL ATIKLARDAN HIZLI PİROLİZ YÖNTEMİYLE SENTETİK SIVI YAKIT ELDESİNDE PİROLİZ PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

Sibel ÖZTÜRK TOPHANECİOĞLU

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Yard. Doç. Dr. Funda ATEŞ

2009, 118 sayfa

Yapılan bu çalışmada, yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle örneği olarak seçilmiş, bu biyokütlelerin sabit yataklı ince borusal reaktörde hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; çalışmaların ilk aşamasında elde edilen piroliz ürün verimleri üzerine piroliz sıcaklığı (300, 400, 500, 600, 700, 800°C/dak), azot gazı akış hızı (50, 100, 200, 400 ve 800 cm³/dak) ve ısıtma hızlarının (100, 300, 500 ve 700°C/dak) etkileri incelenmiştir. Bu deneysel sonuçlara göre optimum sıvı ürün verimi için en uygun piroliz parametreleri; 600°C piroliz sıcaklığı, 200 cm³/ dak azot gazı akış hızı ve 700°C/dak ısıtma hızı olarak saptanmış olup bu parametrelerde ulaşılan optimum sıvı ürün verimleri yulaf samanı ve mısır koçanı için sırasıyla; %34,38 ve %37,85'dir. Orta sıcaklıklarda sıvı ürün verimi, yüksek sıcaklıklarda ise sıvı oluşan sıvı ürünlerin ikincil parçalanma tepkimeleri sonucu gaz ürün verimi maksimize edilmiştir. Çalışmada sıvı ürünlerin elementel analizi yapılmış, FTIR spektrumları alınmış ve elde edilen sıvı ürün bileşikleri GC-MS yardımıyla incelenmiştir. Bu sonuçlara göre sıvı ürün yapısını fenoller, karbonil grupları, aromatikler, azotlu bileşiklerin oluşturduğu saptanmış olup tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, yulaf samanı ve mısır koçanından elde edilen sıvı ürünün sentetik sıvı ürün yada kimyasal hammadde olarak kullanılabilceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Yulaf Samanı, Mısır Koçanı, Hızlı Piroliz, Sentetik Yakıt, Kimyasal Hammadde.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INFLUENCE OF PYROLYSIS PARAMETERS ON OBTAINING SYNTHETIC FUEL VIA FAST PYROLYSIS OF AGRICULTURAL WASTES

Sibel ÖZTÜRK TOPHANECİOĞLU

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Funda ATEŞ

2009, 118 pages

In this study, oat straw and corncob were chosen as biomass samples and the fast pyrolysis of these biomass samples were carried out in well-swept fixed-bed reactor. For his purpose, the effects of pyrolysis temperature (300, 400, 500, 600, 700, 800°C/min), sweeping flow rate (50, 100, 200, 400 ve 800 cm³/min) and heating rate (100, 300, 500 ve 700°C/min) on the yields of pyrolysis products were investigated. According to the experimental results, maximum bio-oil yield was obtained; at 600°C pyrolysis temperature, 200 cm³/min sweeping flow rate and 700°C/min heating rate. Maximum oil yields were obtained as %34,38 and %37,85 for oat straw and corncob biomass samples, respectively. The result of secondary fragmentation reaction increased the gas yield at high temperatures and oil yield at moderate temperatures. In this study, elemental analysis of oil yields, FTIR spectrum and GC-MS of oil yields obtained were determined. According to the this results; it was observed that, the structure of oil yield were composed of aromatic, phenols, carboxylic acids and nitrogenous compounds. When all the results evaluated, oat straw and corncob were determined that synthetic fuel product or chemical feedstock.

Keywords: Oat Straw, Corncob, Fast Pyrolysis Synthetic Product, Chemical Feedstock.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, bilgi ve birikimiyle her türlü konuda bana yardımını esirgemeyen ve her zaman destek olan değerli hocam sayın Yard. Doç. Dr. Funda ATEŞ' e,

Her zaman desteğini ve yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme,

Çalışmalarım süresince benden zamanını ve desteğini esirgemeyen sevgili eşim Melih TOPHANECİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sibel ÖZTÜRK TOPHANECİOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GİRİŞ	1
2.YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI	3
2.1. Biyokütle Enerjisi.....	6
2.2. Biyokütle Kaynakları	10
2.3. Türkiye ve Dünyada Biyokütle Adayı Yulaf ve Mısır.....	13
2.3.1. Yulaf.....	15
2.3.2. Mısır	17
3. BİYOKÜTLENİN ENERJİYE DÖNÜŞÜMÜ	21
3.1. Termokimyasal Dönüşüm	23
3.1.1. Yanma	23
3.1.2. Gazlaştırma.....	24
3.1.3. Sıvılaştırma.....	25
3.1.4. Piroliz	26
4. PİROLİZ	27
4.1. Biyokütlenin Pirolizi	28
4.1.1. Selülozun pirolizi	29
4.1.2. Hemiselülozun pirolizi	30
4.1.3. Ligninin piroliz.....	30
4.1.4. Odunun pirolizi	31
4.2. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler	31

4.2.1. Parçacık boyutu	32
4.2.2. Biyokütle bileşimi	32
4.2.3. Isıtma hızı	32
4.2.4. Sıcaklık	34
4.2.5. Basınç	36
4.2.6. Piroliz ortamı	36
4.2.7. Katalizör	37
4.3. Piroliz Yöntemleri	38
4.3.1. Karbonizasyon	40
4.3.2. Geleneksel piroliz	41
4.3.3. Flash piroliz	41
4.3.4. Hızlı piroliz	42
4.4. Piroliz Mekanizmaları	44
4.4.1. Piroliz sürecinde meydana gelen reaksiyonlar	44
4.4.2. Piroliz reaksiyonları sonucu oluşan ürünler	45
4.5. Piroliz Kinetiği	46
4.6. Piroliz Reaktörleri	47
4.6.1. Kabarcık akışkan yataklı reaktör	48
4.6.2. Dolaşımli akışkan yatak ve taşınmış yatak reaktörü	50
4.6.3. Ablative piroliz reaktörü	50
4.6.4. Döner konik reaktör	51
5. SIVI ÜRÜN (BIO-OIL)	52
5.1. Bio-oilin Fiziksel Özellikleri	53
5.2. Bio-oil Bileşimi	55
5.3. Bio-oil'in İyileştirilmesi	56
5.4. Biyokütle Pirolizi ile İlgili Problemler	58
5.4.1. Bio-oil değişkenliği	58
5.4.2. Faz ayırımı	58
5.4.3. Konteynerlerin korozyonu	59
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
6.1. Deneyde Kullanılan Biyokütle Adaylarının Özellikleri	61
6.1.1. Nem miktarı tayini	61

6.1.2. Kül miktarı tayini	61
6.1.3. Uçucu madde miktarı tayini	62
6.1.4. Ekstrakte edilenlerin miktar tayini	63
6.1.5. Hemiselüloz miktar tayini	63
6.1.6. Lignin miktarı tayini.....	64
6.1.7. Selüloz miktar tayini	64
6.1.8. Hammaddenin elementel analizi	64
6.1.9 Hammaddenin ısı değeri belirlenmesi.....	65
6.2. Biyokütlelerin Hızlı Pirolizi.....	65
6.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	67
6.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi	67
6.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları.....	68
6.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri	68
7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	69
7.1. Kullanılan Biyokütlelerin Özellikleri.....	69
7.2. Hızlı Piroliz Sonuçları.....	71
7.2.1. Sıcaklığın ürün verimlerine etkisi	71
7.2.2. Azot akış hızının ürün verimlerine etkisi	74
7.2.3. İstma hızının ürün verimlerine etkisi	77
7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	79
7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....	79
7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektrumları	81
7.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analiz sonuçları	82
8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR.....	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya enerji bütçesinde alternatif kaynaklarının oranı	5
2.2. Dünya biyokütle potansiyeli (% olarak).....	7
2.3. Dünya hububat üretimi (bin ton).....	14
2.4. Türkiye'deki toplam tarla ürünleri üretimi ve atık miktarları.....	15
2.5. Türkiye'de yıllara göre yulaf üretimi (1000 ton) ve toplam hububat üretimine göre yüzdesel payı.....	16
2.6. Türkiye'de yıllara göre mısır üretimi (1000 ton) ve toplam hububat üretime göre yüzdesel payı.....	18
2.7. Dünyada mısır ekilişi, üretim ve verimi.....	19
3.1. Biyokütle kaynaklarına uygulanan çevrim yöntemleri ve uygulama alanları	21
3.2. Dönüşüm prosesleri, teknik çözümleriyle son ürün oluşumu	23
4.1. Başlıca uygulanan piroliz teknolojileri	28
4.2. Piroliz yöntemlerine göre ürün dağılımı	38
7.1. Yulaf samanı ve mısır koçanı kısa analiz sonuçları	69
7.2. Yulaf samanı ve mısır koçanı bileşen analiz sonuçları	70
7.3. Yulaf samanı ve mısır koçanı elementel analizleri, H/C, O/C oranları ve kalorifik değerleri.....	71
7.4. Yulaf samanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde sıcaklığın etkisi.....	72
7.5. Mısır koçanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde sıcaklığın etkisi.....	73
7.6. Yulaf samanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde azot akış hızının etkisi	75
7.7. Mısır koçanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde azot akış hızının etkisi	75
7.8. Yulaf samanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde ısıtma hızının etkisi.....	77
7.9. Mısır koçanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde ısıtma hızının etkisi.....	78

7.10. Yulaf samanının farklı sıcaklıklarda hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün elementel analiz sonuçları	80
7.11. Mısır koçanının farklı sıcaklıklarda hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün elementel analiz sonuçları	80
7.12. Yulaf samanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi	83
7.13. Yulaf samanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi	86
7.14. Yulaf samanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi	88
7.15. Mısır koçanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi	91
7.16. Mısır koçanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi	93
7.17. Mısır koçanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi	96
7.18. Yulaf samanından elde edilen sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı	100
7.19. Mısır koçanından elde edilen sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı	101

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. Tüm yenilenebilir enerji türlerinde ülkeler bazında kapasiteler.....	4
2.2. Biyokütle kaynaklarının yüzdesel dağılımı.....	10
2.3. Enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
2.4. Yulafın genel görünümü.....	17
2.5. Mısırın genel görünümü.....	20
3.1. Odunun oksijensiz ortamda ısıl bozundurulması	24
3.2. Odunun oksijen ortamında ısıl bozundurulması	25
3.3. Odun içerisindeki nem miktarının gazın kalorifik değerine etkisi.....	25
4.1. Selülozun bozunması için mekanizma.....	29
4.2. Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri	40
4.3. Hızlı pirolizde oluşan reaksiyonlar	45
4.4. Iowa State University’de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü	49
4.5. BioTherm reaktörü	49
4.6. Ablative reaktörünün gösterimi	50
4.7. Konik piroliz reaktörünün gösterimi.....	51
5.1. Piroliz sıvısının genel görünümü.....	52
6.1. Hızlı piroliz deney düzeneği fotoğrafı	66
6.2. Deney düzeneği çizimi.....	67
7.1. Yulaf samanının piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi.....	73
7.2. Mısır koçanının piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi.....	74
7.3. Yulaf samanının piroliz ürün verimlerine azot akış hızının etkisi	76
7.4. Mısır koçanının piroliz ürün verimlerine azot akış hızının etkisi	76
7.5. Yulaf samanının piroliz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi.....	78
7.6. Mısır koçanının piroliz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi.....	79
7.7. Yulaf samanının 500°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu	81
7.8. Mısır koçanının 500°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu	82
7.9. Yulaf samanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	83
7.10. Yulaf samanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	85
7.11. Yulaf samanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	88

7.12. Mısır koçanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	91
7.13. Mısır koçanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	93
7.14. Mısır koçanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....	96

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
E	: Aktivasyon enerjisi
EJ	: Exa joule
FAO	: Food and Agriculture Organization
FTIR	: Fourier Transform İnfrared
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre
Gj	: Giga joule
ha	: Hektar alan
IEA	: International Energy Agency
IR	: İnfrared
Ko	: Frekans faktörü (ms^{-1})
Mj	: Megajoule
μm	: Mikro metre
MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
NREL	: Shihahed ve Hochgreb Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
SEM	: Scanning Electron Microscope
PJ	: Pera joule (10^{15} Joule)
Ppm	: Milyonda bir (parts per million)
R	: Gaz sabiti
T	: Sıcaklık
t	: Piroliz zamanı
TEP	: Ton eşdeğer petrol
TIC	: Toplam İyon Kromatografisi
Wt	: Reaksiyon Sonrası Parçacık Ağırlığı
W_{∞}	: En yüksek parçacık ağırlığı (g)
TGA	: Termogravimetrik Analizi

1. GİRİŞ

Son yıllarda enerji tüketimi oldukça artmaktadır. Bununla paralel olarak; artan nüfus ve ekonomik büyümelerle birlikte fosil yakıt rezervlerinin bir süre sonra yetmeyeceği öngörülmektedir. Enerji kaynaklarını yenileyebilmek ve sürdürülebilir gelişme güvenliğini yakalayabilmek için yenilenebilir enerji geniş çaplı araştırılmalıdır. Son yıllardaki enerji krizi ve yakıt sorunu; biyokütlenin sentetik sıvı ürüne dönüştürülmesi işleminin önemini arttırmakta ve alternatif çalışmalar geliştirilmektedir [1,2].

Biyokütlenin enerji sektörüne girişi özellikle dünya çapında birincil enerji tüketiminin %18'inden sorumlu olan ulaşım sektörü için önemlidir. Ekonomik-politik ilgisinin dışında petrol kaynaklı yakıtların ve CO₂ tutma ve depolama (CCS) sistemlerinin pahalı ve zor olmasından dolayı yüksek CO₂ yayan araçların değiştirilmesini de içermektedir [3,4]. Son 20 senede, biyokütle atıklarının ve yenilenebilir materyallerin bio-oil'e dönüştürülebilmesi için özel bir çaba harcanmıştır. Bio-oil yenilenebilir ve geri dönüşümlüdür. Bundan başka, atmosferdeki CO₂ oranındaki artışta bir etkisi yoktur, bu nedenle de sera etkisi de yoktur [5,6].

Biyokütle en kullanışlı ve kolay elde edilebilen yegane ana yenilenebilir enerji kaynağıdır [7,8]. Petrole benzer olarak kompleks bir yapıya sahiptir. Petrolden en önemli farkı; petrol bir kaynaktan elde edilir, oysa biyokütle çoğunlukla tarımsal ürünlerin ısıl dönüşüm işlemleriyle petrol benzeri ürünler verir [7].

Biyokütle (tarımsal artıklar, orman ürünleri, suda yaşayan bitkiler ve şehir atıkları) direkt yanma ve modern gazlaştırma ve ısıl bozundurma (piroliz) gibi değişik yöntemler sayesinde enerji üretiminde kullanılabilir. Biyokütleden maksimum enerji eldesi için etkin teknik ve ekonomik prosesin seçimi önemlidir. Direkt yanma ile biyokütlenin %10-15'inin ısıya dönüştürülmesi mümkündür. Bu nedenle günümüzde bu proses ekonomik olmayan bir ticari enerji üretim yöntemidir. Hızlı piroliz ve gazlaştırma, biyokütleyi yanıcı sıvı ürüne ve-veya gaz yakıtı yakmadan dönüştüren modern tekniklerdir [5, 9, 10].

Bu çalışmada yenilenebilir enerji kaynakları ve biyokütlenin enerjiye dönüşümü hakkında bilgi verilirken, Türkiye ve Dünya'da yetiştirilen biyokütle

adayları; yulaf samanı ve mısır koçanı incelenmiştir. Bu iki biyokütle adayından elde edilen piroliz ürün verimleri üzerine farklı piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızının etkileri incelenmiştir.

Hızlı piroliz deneyleri, sürükleyici gaz olarak azot gazı ve reaktör olarak, ince borusal sabit yatak reaktörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün verimleri belirlenerek en uygun hızlı piroliz koşulları araştırılmıştır. Hızlı piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri yapılmış, ısı değerleri belirlenmiş, Infrared Spektrumları alınmış, gaz kromatogramları alınarak oluşan bileşenler GC-MS yardımı ile incelenmiştir.

2.YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Enerji bir sistemin ısı ve iş verme yeteneğidir. Dünyadaki bütün yaşam alanları varlıklarını enerji dengesi ile sürdürebilmektedir [11].

Günümüzde enerjiye olan talep, nüfusun artması, konfora olan istek, materyal ihtiyacı, ulaşım ve iletişim gibi faktörlerden dolayı hızla artmaktadır. 1973'deki Orta Doğu Savaşından önce dünya nüfusu, endüstride kömür ve petrolü bolluk içinde ve ucuz olarak kullanılmaktaydı. Ama savaştan sonra yaşanan petrol krizi ve doğal kömür ve petrol kaynaklarındaki tükenme ve sera etkisi ile sürdürülebilir enerji üretimlerine büyük ilgi duyulmaya başlanmıştır [9,12]. Biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları enerji ve çevresel etkiler bakımından da büyük rol oynamaktadır [9].

Yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanan bileşik faydalar ve kaynakların önemi;

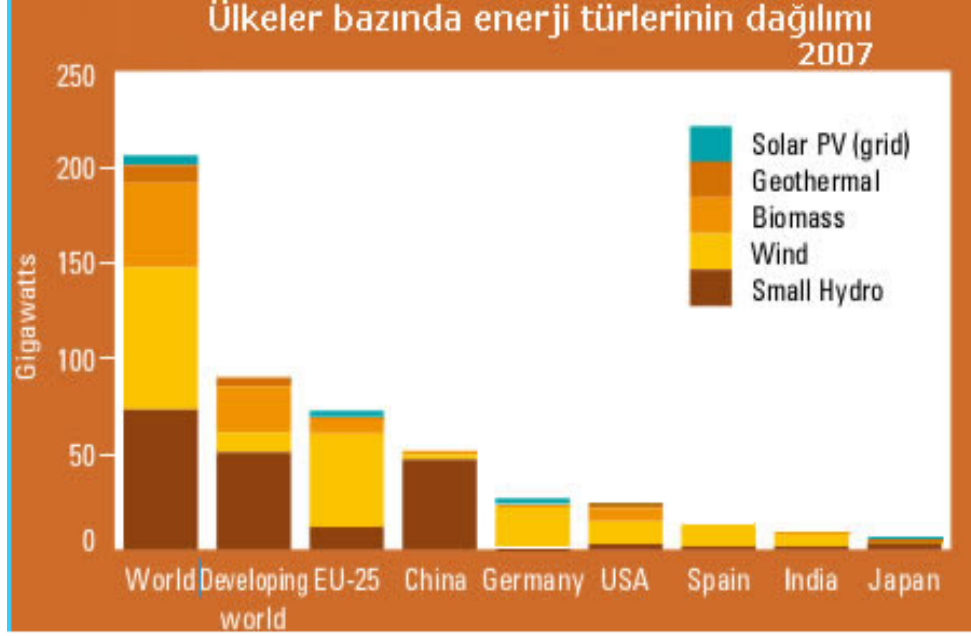
- Sera gazı emisyonlarında azalma sağlanması,
- Yerel iş imkânları ve gelirlerde olumlu etki yaratarak sosyal ve ekonomik bütünlemeye katkı sağlanması,
- Enerjide sürüm güvenliğine katkı sağlanması,
- Kaynak çeşitlendirmesine katkı sağlanması,
- Modüler, dağıtılmış ve daha küçük ölçekli teknolojiler yoluyla alt yapı ve esneklik sağlanması,
- Kaynak çeşitlendirmesine katkı sağlanması,
- Sınırlı olan fosil yakıt rezervlerinin korunması,
- Fosil yakıt arzında aksama meydana gelmesi ve buna bağlı fiyat istikrarsızlığı risklerinden sakınma,
- Elektrik ve diğer enerji kullanımlarından kaynaklanan kirliliğin azaltılması,
- Sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlama

olarak özetlenebilir [13].

Yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik enerji, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi olarak incelenebilir [14].

2007 yılı sonu verilerine göre dünya yenilenebilir raporu incelendiğinde, yenilenebilir enerji kaynaklarına yapılan yatırımın hızla arttığı

gözlenmektedir. 2007 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarına yapılan yatırımın eski yıllarla birlikte 100 milyon doları aştığı görülmektedir. Şekil 2.1’de tüm yenilenebilir enerji türlerinde ülkeler bazında kapasiteler gösterilmektedir [15].



Şekil 2.1. Tüm yenilenebilir enerji türlerinde ülkeler bazında kapasiteler

Dünya birincil enerji tüketiminin 2020 yılında 11,4 – 15,4 milyar TEP arasında olması beklenmektedir. 2020 yılında dünya genelinde alternatif enerji kaynaklardan yapılacak üretim 2,3 – 3,3 milyar TEP sınırlarında bulunacaktır. Bu payın içinde klasik biyokütle ve klasik hidrolik enerji yer aldığı gibi modern biyokütle ve diğer alternatif kaynaklarda yer almaktadır. Modern biyokütle enerjisinin olası payı, diğer alternatif kaynaklarla karşılaştırılmalı biçimde Çizelge 2.1.'de verilmiştir [16].

Çizelge 2.1. Dünya enerji bütçesinde alternatif kaynaklarının oranı

	2020 yılında minimum		2020 yılında maksimum	
	<i>MTEP</i>	Toplamın %si	<i>MTEP</i>	Toplamın %si
Modern Biyokütle	243	45	561	42
Güneş	109	20	355	26
Rüzgâr	85	15	215	16
Jeotermal	40	7	91	7
Küçük Hidrolik	48	9	69	5
Deniz enerjileri	14	4	54	4
TOPLAM	539	100	1345	100
Genel enerji talebinin %'si		3 - 4		8 - 12

Modern biyokütle; güneş, rüzgâr, jeotermal ve deniz enerjilerinden daha büyük bir yer kapsayacaktır. Ülkemiz alternatif enerji kaynakları açısından büyük bir potansiyel göstermesine karşın, alternatif enerji kaynaklarının genel enerji üretimindeki payı düşüktür [16].

Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları hidrolikgüç ve biyokütle tarafından sağlanmaktadır. Çevresel ilgi, biyokütle kullanımının azalmasına neden olmuştur. Yenilenebilir enerji sağlanması değişim göstererek, rüzgâr enerjisi Pazar payında talep görmeye başlamıştır [17].

2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle; biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanır [16].

Biyokütle azalan fosil kaynakların yerine yenilenebilir potansiyel bir enerji kaynağı olarak tanınır. Yerine geçebilir veya alternatif bir enerji kaynağı olarak biyokütle iki önemli noktaya dayandırılır. İlk olarak yenilenebilir yani sürekli olarak kullanılabilir ve tekrar üretilebilir. İkinci olarak biyokütle sera gazlarını artırmada fosil yakıtlara göre daha az etkiye sahip görünür ve bu da biyokütleyi küresel ısınmayla ilgili endişeleri yatıştırmada etkili bir seçenek yapmaktadır [10]. Alternatif enerji kaynağı olarak biyokütlenin enerji eşdeğeri 2880 Ej (65376 MTEP) olup bu değer 1997 dünya enerji tüketiminin yaklaşık 8 katına eşittir. Çizelge 2.2’de % olarak Dünya Biyokütle Potansiyeli verilmektedir. Günümüzde ise ancak %7’si kullanılabilir [16].

Çizelge 2.2. Dünya biyokütle potansiyeli (% olarak)*

	Alan (%)	Biyokütle Üretimi (%)
<i>Ormanlar</i>	11	44
<i>Koruluklar</i>	5	1
<i>Otlak- çayır</i>	5	9
<i>Tarıma Uygun Alanlar</i>	3	5
<i>Çöl</i>	5	0
<i>Göl ve nehirler</i>	1	3
<i>Okyanuslar</i>	70	38

(* Karasal alan 510 milyon km² - Biyokütle Üretimi 2880 Ej)

Biyokütle daha az karbon ve daha fazla oksijen ve düşük ısıtma değerine sahip olduğundan katı fosil yakıtlarla karşılaştırırken dikkat edilmelidir [12]. Karbon ve hidrojen petroldeki ana elementlerdir. Odundaki O/C molar oranı 0.3'ün üzerindeyken, petroldeki H/C molar oranı 1,5-2,0 aralığında ve O/C molar oranı 0.06'dan düşüktür [18]. Böylece petrol yerine geçebilen biyokütlenin sıvı ürünlere dönüşümünü gerçekleştirmek için O/C oranı azaltılırken H/C oranı arttırılmalıdır. Sıvı ürünler içerisindeki oksijenik bileşiklerin verimi minimuma azaltılmalı ve oksijen ise CO ve CO₂ formuna dönüştürülerek sıvı üründen uzaklaştırılmalıdır [14].

Türkiye'de klasik biyokütle, yani odun ve tezek, enerji üretiminde önemli bir orana sahiptir. 1995 yılı verilerine göre odun yaklaşık %30 ve tezek %10 oranında enerji üretimi içinde pay almakta idi. Ancak, son yıllarda azalan ormanlar ve hayvancılıkta görülen gerileme ile doğalgaz ve kömür gibi ithal ürünler bu kaynakların yerini almaktadır. Modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır. Birçok ülke kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynağı sağlama yoluna gitmektedir. Türkiye de bu potansiyelde ekolojik yapıya sahip ülkeler arasındadır.

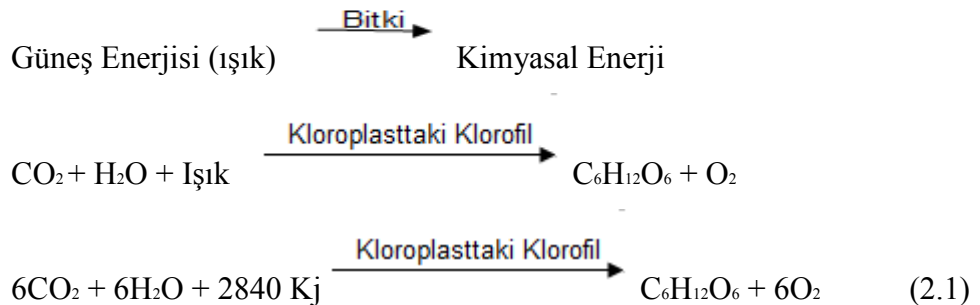
Enerji üretimine yönelik olarak, modern biyokütle çevrim teknolojilerinin de kullanıldığı çalışmalar küçük ölçekli olarak 1993 yıllarından sonra başlamıştır. Bunlara örnek olarak mischantus ve tatlı sorgum bitkileri üzerinde yapılan çalışmalar gösterilebilir. Etanolu, Brezilya örneğinde olduğu gibi Türkiye’de de taşıtlarda benzine seçenек olarak rahatlıkla kullanmak mümkündür. Ayrıca, hava kirliliğinden büyük ölçüde etkilenen birçok şehirde, biyokütle ve bunlardan elde edilen yakıtların kullanılması ile kükürt dioksit ve benzeri zararlı gazların büyük ölçüde azalacağı da açıktır [19].

Bitkilerin gelişmesi için kullandığı kaynaklar, genelde karbondioksit, su ve güneş ışığıdır. Bunların bitki tarafından birleştirilerek besin maddesi ve oksijene dönüşmesi, fotosentez olayı olarak adlandırılır. Besin maddelerinin oluşumu yakıt ve atmosferik oksijenin üretimi açısından tüm canlılar bu olayla yakından ilgilidir.

Güneşin dünyaya verdiği enerjinin yaklaşık $1,5 \times 10^{18}$ kWh/yıl olduğu ve bunun ise dünyada tüketilen toplam enerjiden 10000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0,1’i fotosentez olayıyla biyokütleyle dönüştürülerek depolanmaktadır. Bu ise yaklaşık olarak dünyada kullanılan toplam enerjiden 10 kat fazladır.

Temel olarak güneş enerjisinin kullanıldığı ve bu enerjinin havadaki karbondioksit ile suyu, karbonhidrat, lignin ve glikoz gibi çeşitli karbon bileşiklerini ile oksijene dönüştürdüğü fotosentez işlemi, birçok basamaktan oluşmaktadır [20].

Yeşil bitkiler Güneş enerjisini kullanarak fotosentezle $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ikilisini indirger ve kimyasal bileşikler açığa çıkar [21]



Biyokütleyi sentetik malzemelerden ayıran en önemli özellik, kendilerini yenileme özelliğinde olmalarıdır. Ayrıca doğal olarak yetişmeleri, bazı iklimsel dış etkenlerin kimyasal ve biyolojik özelliklerin farklı oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum sadece türler arasında değil, hatta aynı bitkisel materyalin değişik kısımlarında (dal, gövde, kök) bile oluşabilmektedir [22].

Biyokütle yapısında, selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktifler, lipitler, proteinler, basit şekerler, nişasta, su, hidrokarbonlar, kül ve diğer bileşenleri içerir. Ayrıca her türlü lignoselülozik yapıya biyokütle denilmektedir Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahip olup, %40–50 selüloz, %20–25 lignin ve geriye kalan kısım ise hemiselüloz ve ekstraktiflerden oluşmaktadır .

Selüloz, biyokütlenin yapısındaki en yaygın glikoz biyopolimeridir [8]. Selülozik fiberler odunun sağlamlığını artırır ve kuru odunun % 40-50'sini oluşturur. Selüloz yüksek molekül ağırlığa sahip C1 konfigürasyonu içinde glukopironiz birimlerinin lineer polimerleridir. Yapılan çalışmalar, yanıcı ve uçucu bileşenlerinin oluşmasına neden olan selülozun 325–400°C sıcaklık aralığında bozunduğunu gösterir [23].

Hemiselüloz; glikoz, galaktoz, mannoz, arabinoz gibi değişik polimerleşmiş monosakkaritlerin bir karışımıdır. Hemiselüloz, selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir ve daha kolay bozulan biyokütle bileşenidir. Hemiselüloz 200–260°C arasında bozularak, selüloza göre daha uçucu olduğundan daha az katı ürün ve katran oluşturmaktadır. Hemiselüloz kimyasal yapısında içerdiği birçok su molekülünden dolayı yapısında selüloza göre daha düşük yanma ısısına sahiptir.

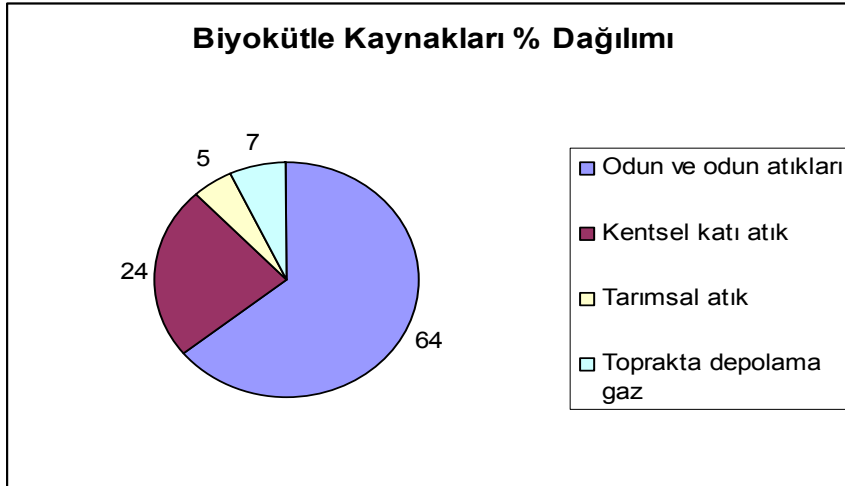
Lignin karmaşık bir polifenolik yapıdır. Lignin 280–500°C arasında bozunmaktadır. Ligninin dehidratasyonu selüloz ve yarı selüloza göre daha zordur. Ligninin bozunma reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur ve pik 225–450°C arasında görülür.

Ekstraktifler biyokütlenin yapısında bulunan ve uygun çözücüler yardımıyla alınan bileşenlerdir. Biyokütlenin yapısından polar ya da apolar çözücülerle ekstrakte edilebilir. Ekstraktiflere örnek olarak yağlar, parafinler, proteinler, fenolikler, reçineler gösterilmektedir [23].

2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları enerji üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu enerjinin kullanımı iki genel kategoriye ayrılabilir. Birincisi modern biyokütle kullanımı, diğeri geleneksel biyokütle kullanımınıdır. Modern biyokütle kullanımı oldukça geniş bir alana yayılmıştır. Geleneksel fosil enerji kaynaklarının yerine geçebileceği düşünülmektedir. Orman ağaçları, zirai atıklar, şehirsal atıklar, biyogaz ve enerji üretiminde kullanılan diğeri ürünler bu kapsamdadır. Geleneksel biyokütle daha çok gelişmekte olan ülkelerde küçük çapta kullanılmaktadır. Ağaç yakıtları, mangal kömürü, hayvansal gübre ve bazı bitki atıkları bu kapsam içerisinde yer almaktadır [24].

Biyokütle kaynakları, odun ve odun atıklarını, tarımsal ürünleri ve bu atıkların yan ürünlerini, kentsel katı atıkları, hayvansal atıkları, gıda prosesinin atıklarını, su bitkilerini ve algleri içerir. Biyokütle enerjisinin çoğunluğu odun ve odun atıklarından, kentsel katı atıklardan ve tarımsal atıklardan ve toprakta depolama gazlardan üretilmektedir. Şekil 2.2’de kaynak dağılımı %’sel olarak verilmektedir [25].



Şekil 2.2. Biyokütle kaynaklarının yüzdesel dağılımı

Biyokütle kaynakları üç kategoriye sınıflandırılabilir;

1- Atıklar

- Tarımsal atıklar,
- Kereste atıkları,
- Kentsel ve endüstriyel atıklar,
- Hayvansal atıklar.

2- Orman ürünleri

- Kereste,
- Ağaç, dal artıkları,
- Ormanda toplanan çöpler.

3- Enerji Bitkileri

- Kısa dönümlü kereste harmanı,
- Bitkisel harmanlar,
- Çim,
- Şeker pancarı gibi enerji verici bitkiler.

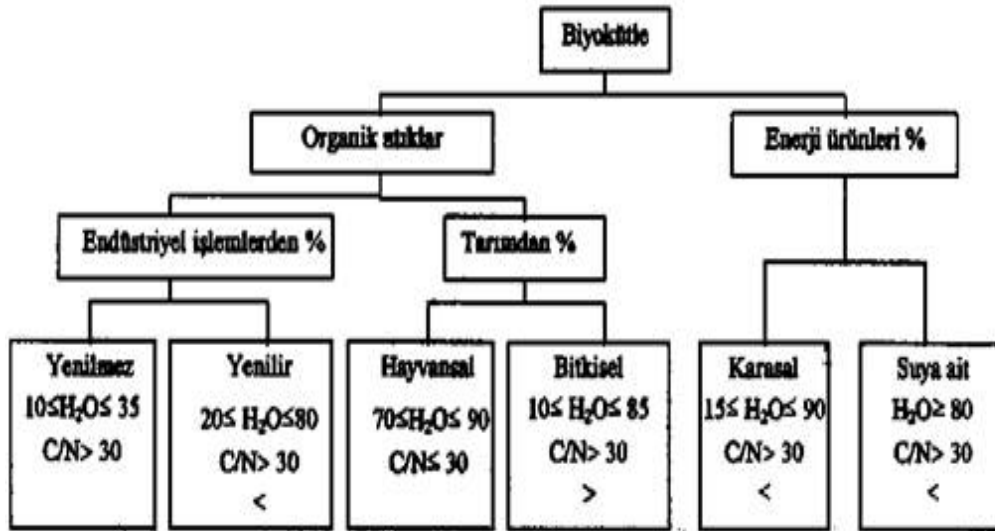
Tarımsal atıklar yakıt üretimi için en önemli potansiyel kaynaktır. Ayçiçeği, mısır, pamuk ve ekin sapları ile meyve budama artıkları temel tarımsal artıklar etanol üretimi için uygundur [24]. En yaygın yetiştirilen enerji ürünü şeker kamışı ve mısırdır. Brezilya'da 4 milyondan fazla araç bu ürünlerden üretilen saf etanolle çalışmaktadır. Ayrıca bu ürünler Amerika ve Avrupa'da sıvı biyoyakıt olarak kullanılmaktadır. Yüksek oranda yağ ihtiva eden çekirdek ürünleri ezilerek yağ eksakte edilir ve esterleştirme prosesinden sonra direkt dizel yakıtı yerine biyodizel olarak kullanılabilir. Biyodizel üretimi için yağlı çekirdekler ekilmektedir. Bunlardan en yaygın olanları kanola, ayçiçeği, soya çekirdeğidir. Biyodizel üretimi için ayrıca atık yağlar da kullanılmaktadır. Özellikle evsel atık yağlardan biyodizel üretimi gittikçe önem kazanmaktadır. Dünya'da yıllık 1,28 milyon ton biyodizel üreten 85 biyodizel fabrikası mevcuttur [24].

İnek, tavuk gibi hayvanların atıkları oldukça fazla açığa çıkan biyokütle kaynağıdır. Bu atıklar enerji üretimi için kullanılmaya başlanmıştır. Gübrenin havasız ortamda ısıtılması ile açığa çıkan gaz, evsel enerji ihtiyaçları, elektrik enerjisi üretimi ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılacak özelliklere sahiptir [25].

Geleneksel üretim yöntemlerinin uygulanmasıyla ağaç biyokütlesinin kökler, dallar ve yapraklardan oluşan büyük bir kısmı kesim artığı olarak ormanda bırakılmaktadır. Ağacın faydalanılan bölümü tüm biyokütlenin %60'ını oluşturmaktadır [24].

Yiyecek endüstrisi ve kentsel atıklar biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilir ürün açığa çıkarılır. Havasız ortamda fermantasyona uğratarak biyogaz, etanol üretilebilir yada enerji dönüşümü için ticari uygulamaları mevcuttur [25].

Teknolojide, biyokütlenin en uygun şekilde kullanılabilmesi için onun bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunlar, nem oranı (% olarak su miktarı) ve karbon/nitrojen oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleridir. Enerji dönüşümünde kullanılacak biyoküteller için bu değerlerin bilinmesi son derece önemli olmaktadır. Şekil 2.3'de enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri görülmektedir [26].



Şekil 2.3. Enerji amaçlı kullanılan biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

2.3. Türkiye ve Dünyada Biyokütle Adayı Yulaf ve Mısır

Beslenmede temel besin maddesi olan tahıllar, birçok gelişmekte olan ülkede ekolojik ve sosyo-ekonomik koşullar nedeniyle temel besin kaynağı grubundadır. Beslenmede çok önemli yere sahip olan, üreticinin yıllık gelirini sağlayan ve sanayilerin ana hammaddesini oluşturan serin iklim tahıllarının en önemlilerinden biri yulaftır. Taneleri doğrudan insan gıdası, hayvan yemi olarak kullanılan ve gıda sanayinde önemli yeri olan sıcak iklim tahıllarının en önemlilerinden biri ise mısırdır [26].

Ülkemiz hububat üretim potansiyeli yüksek olan ülkeler arasında yer almakta olup, hububat üretimi tarımsal üretimimizde büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde üretilen bitkisel ürünler içerisinde en fazla ekiliş alanlarına sahip olan ürün grubu, hububatlardır. Son yıllarda hububat üretimine tahsis edilen alanlar 13 milyon hektarın üzerine çıkmış olup, hububat ekiliş alanlarının %63'ünde buğday, %27'sinde arpa, %4'ünde de mısır tarımı yapılmaktadır. Diğer hububat ürünlerine tahsis edilen arazi miktarı ise toplamda %6'lık bir paya sahip bulunmaktadır [27].

Dünya mısır üretiminde en önemli ülkeler ABD, Çin, Brezilya, AB, Meksika, Arjantin ,Hindistan ve Kanada'dır. 2006 yılı verilerine göre Çin, ABD ve Hindistan en önemli hububat üreticisi ülkelerdir. Çin dünya hububat üretiminin %19,9'unu ABD %15,5'ini Hindistan ise %10,7'sini karşılamaktadır. Türkiye'nin dünya hububat üretimindeki payı ise %1,6'dır.

FAO verilerine göre 2006/2007 sezonunda dünya hububat ihracatı 256 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. En büyük hububat ihracatçısı ABD dünya toplam hububat ihracatının %26'sını, Fransa %9,7'sini Arjantin %7,9'unu, Kanada %5,9'unu ve Tayland ise %5,6'sını karşılamaktadır. Dünya hububat ithalatında yer alan başlıca ülkeler ise Japonya (%8,2), Meksika (%5,2), İspanya(%4,4), Çin (%4,4) ve Mısır(%3,9)'dır. Dünya toplam hububat ihracatında Türkiye'nin payı %1'in altında, dünya ithalatındaki payı ise yıllar itibariyle %12 arasında değişmektedir. Dünya hububat ihracatında Türkiye özellikle arpa ve bazı yıllarda buğday ihracatıyla yer almaktadır. Ülkemiz mısırdaki ise 2006 yılına kadar önemli bir ithalatçı ülke iken 2006 yılında net ihracatçı ülke pozisyonuna ulaşmış, ancak 2007 yılında tekrar önemli miktarlarda ithalat gerçekleştiren ülke

konumuna gelmiştir. [28] Çizelge 2.3’ de Dünya hububat üretimi verilmektedir. [29]

Çizelge 2.3. Dünya hububat üretimi (bin ton)

ÜLKELER	2002	2003	2004
<i>Çin</i>	402.001	376.123	422.599
<i>ABD</i>	298.745	348.897	387.398
<i>Hindistan</i>	60.881	232.785	226.330
<i>Rusya Fed.</i>	84.729	65.464	74.465
<i>Fransa</i>	69.158	51.914	69.676
<i>Endonezya</i>	60.881	62.989	6.459
<i>Kanada</i>	35.440	50.167	50.155
<i>Brezilya</i>	50.436	66.895	64.959
<i>Almanya</i>	43.391	39.358	50.811
<i>Bangladeş</i>	39.811	40.667	39.232
<i>Türkiye</i>	31.940	30.798	33.967
TOPLAM	2.029.386	2.079.281	2.252.017

Türkiye’deki tarla ürünlerinin yıllık toplam üretimi ve atık miktarları ise Çizelge 2.4.’de verilmiştir. Toplam ürün atıklarının miktarı tabloda teorik ve gerçek değerlere ayrılarak verilmiştir. Teorik değerler toplam üretim miktarlarıyla birlikte bazı kaynaklarda verilen katsayıların çarpımıyla hesaplanmıştır [30]. Gerçek değerlerin hesaplanması ise Tarım İl Müdürlüklerinden alınan ürünlerin toplam üretim miktarları ile katsayıların çarpımı ile yapılmıştır. Bundan başka kullanılabilir atık değerleri kaynaklardan alınan kullanılabilirlik yüzdesi ile gerçek atık değerlerinin çarpılmasıyla hesaplanır. Toplam ısıl değerler, bazı kaynaklardan [31, 32] ve stoichiometrik analiz sonuçlarından alınan seçilmiş tarımsal atıklar ve odunun ısıl değerleri ile kullanılabilir atık miktarlarının çarpımı ile hesaplanmıştır. Mısır ve yulafın toplam ısıl değeri yaklaşık olarak 77 PJ’dur. Türkiye’de toplam en fazla ısıl değere sahip tarla atığı mısıra aittir [28].

Çizelge 2.4. Türkiye'deki toplam tarla ürünleri üretimi ve atık miktarları [28]

ÜRÜNLER	ATIKLAR	ÜRETİM (ton)	ALAN (ha)	TOPLAM ATIKLAR (ton)		KULLANILABİLİR ATIK (ton)	KULLANILBİLİR LİK (%)	BİRİM ISIL DEĞERİ (Mj/kg)	TOPLAM ISIL DEĞERİ (Gj)
				Teorik	Gerçek				
<i>Yulaf</i>	Saman	322.830	150.459	419.678	321.236	14.185	15,0	17,4	838.425
<i>Mısır</i>	Sap	2.209.601	565.109	5.911.902	4.970.259	2.982.155	60,0	18,5	55.169.873
	Sömek			596.592	1.907.307	1.144.384	60,0	18,4	21.056.667

2.3.1. Yulaf

Yulaf, bol nişastalı taneleri (tohumları) için yetiştirilen bir tarım bitkisidir. Daha çok hayvan yemi olarak kullanılan bu tahıldan insanların beslenmesinde de yararlanılır. Sapçıkların ucunda bulunan başakçıkların her biri iki ya da üç tohum içerir. Dışları kılıfta (iç kavuz) örtülü olan bu tohumların ikisini (ya da üçünü) birden yeniden zarsı iki yaprak (dış kavuz) kuşatır.

Bol miktarda nişasta ile protein, vitamin ve mineraller de içeren yulaf taneleri en çok hayvan yemi olarak kullanılır. Ayrıca bitki tazeyken biçilerek yeşil yem ya da taneler hasat edildikten sonra kuru yem olarak hayvanlara yedirilir. Yulaf unundan hazırlanan hamur, buğday unu gibi kabarmadığından ekmek yapımında kullanılmaz. Bisküvi, bebek maması, yulaf unu, yulaf ezmesi gibi

insan beslenmesinde de kullanılmaktadır. Çizelge 2.5'da Türkiye'de yulaf üretimi(1000 ton) ve toplam hububat üretimine göre % payı verilmektedir [33].

Çizelge 2.5. Türkiye'de yıllara göre yulaf üretimi (1000 ton) ve toplam hububat üretimine göre yüzdesel payı [28]

Yıllar	Yulaf Üretimi	% Toplam Üretime Göre
1995	250	0,89
1996	275	0,94
1997	280	0,94
1998	310	0,94
1999	290	1,00
2000	314	0,98
2001	265	0,90
2002	290	0,91
2003	270	0,88
2004	275	0,81
2005	270	0,74
2006	209	0,60
2007	189	0,65

Yulafın son on yıllık dönem içinde, dünyada ekiliş alanı 19,1-12,3 milyon hektar, üretimi 33,9-24,4 milyon ton, verimi 1659 -2144 kg/ha arasında değişmiştir. Aynı dönemde Türkiye yulaf ekiliş alanı 140-162 bin ha, üretimi 230-314 bin ton, verimi 1643-2044 kg/ha arasında değişmiştir. Yulaf ekiliş ve üretimi dünyada azalırken, Türkiye'de ekilişi aynı kalmakta, üretiminde ise hafif artışlar görülmektedir [33]. Şekil 2.4'de yulafın genel görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.4. Yulafın genel görünümü

2.3.2. Mısır

Mısır binlerce yıldan beri tarımı yapılan ender bitkilerdendir. Anavatanı Amerika kıtası olup buradan her yere yayıldığı bilinmektedir. Mısırın ülkemize girişi Kuzey Afrika üzerinden olmuştur [34]. Mısır, tarla ürünleri arasında ekiliş bakımından yedinci sırada, üretim miktarı bakımından üçüncü sırada yer alan bir üründür. Hemen hemen ülkemizin tüm bölgelerinde yetiştirilmesine rağmen ekonomik olarak Adana başta olmak üzere Akdeniz Bölgesi, Karadeniz Bölgesi ve Marmara Bölgesinde yetiştirilmektedir [26]. Çizelge 2.6’de Türkiye’de mısırın üretimi (1000 ton) ve toplam hububat üretimine göre % payı verilmektedir [33].

Çizelge 2.6. Türkiye’de yıllara göre mısır üretimi (1000 ton) ve toplam hububat üretime göre yüzdesel payı [29]

Yıllar	Mısır Üretimi	% Toplam Üretime Göre
1995	1900	6,77
1996	2000	6,82
1997	2080	7,01
1998	2300	6,96
1999	2297	7,99
2000	2300	7,16
2001	2200	7,47
2002	2500	7,86
2003	2800	9,13
2004	3000	8,81
2005	4200	11,55
2006	3811	13,03
2007	3535	0,65

2007 yılında kuraklığın etkisiyle mısır ve pirinç üretimimizde azalma görülmüş olmakla beraber, üretimi artırıcı tedbirler sayesinde mısır üretimimiz 2006 yılında 2002 yılına göre %100 artış göstermiştir [33].

Dünyada mısır ekilişi üretim ve verimi 2004 yılı verilerine göre Çizelge 2.7’de verilmiştir; [34]

Çizelge 2.7. Dünyada mısır ekilişi, üretim ve verimi

ÜLKELER	EKİLİŞ ALANI (Ha)	ÜRETİM (ton)	VERİM (Kg/da)
<i>ABD</i>	29.798.130	299.917.120	1.006,5
<i>Çin</i>	25.467.475	130.434.297	512,2
<i>Brezilya</i>	12.344.000	41.806.000	338,7
<i>Meksika</i>	8.000.000	22.000.000	275,0
<i>Hindistan</i>	7.000.000	14.000.000	200,0
<i>Arjantin</i>	2.331.000	15.000.000	643,5
<i>G.Afrika Cum.</i>	3.204.110	9.965.000	311,0
<i>Romanya</i>	3.099.130	14.541.564	469,2
<i>Nijerya</i>	4.466.000	4.779.000	107,0
<i>Endonezya</i>	3.356.914	11.225.243	334,4
<i>Türkiye</i>	700.000	3.000.000	428,6
<i>DÜNYA</i>	147.145.702	724.515.133	492,0

FAO'nun 2004 yılı rakamlarına göre; dünya ekiliş ve üretim rakamlarına göre karşılaştırıldığında Türkiye'nin dünya mısır tarımında %0.4'lük bir paya sahip olduğu görülür.

Mısır, insan beslenmesinde, hayvan yemi olarak kullanılmasında ve değişik sanayi kollarında hammadde olarak kullanılabilmesinden dolayı pek çok ülkede tarımsal ürün olarak yerini bulmuştur. Dünya'da üretilen mısırın yaklaşık %90'ı insan beslenmesinde ve hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Geri kalan %8-10'luk kısım ise sanayide kullanılmaktadır [34]. Mısırın genel görünümü Şekil 2.5.'de verilmektedir.



Şekil 2.5. Mısırın genel görünümü

Ülkemizde üretilen mısırlar değişik amaçlarla tüketilmektedir. Hayvan yemi olarak kullanılmasının yanında, sanayide de farklı amaçlarla kullanılmasından dolayı, bazı yıllarda mısır üretimimiz kendimize yetmemektedir ve yurt dışından ithal yoluna gidilmektedir. FAO'nun 2004 yılı verilerine göre, ülkemiz yurtdışından yaklaşık 1.049.744 ton mısır ithal etmiş ve karşılığında 190.477.000 Amerikan doları ödemiştir (FAO 2004). Yine FAO'nun 2003 verilerine göre, ülkemizin 2003 yılında ithal ettiği mısır miktarı 1.818.132 ton olmuş ve karşılığında 276,182,000 A.B.D doları döviz ödenmiştir. [34].

3. BİYOKÜTLENİN ENERJİYE DÖNÜŞÜMÜ

Biyokütlenin, enerjiye dönüşümünde katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyoetanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra; gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi birçok yakıt türü sayılabilir. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim yöntemleri, bu yöntemlerle elde edilen yakıtlar ile uygulama alanları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir [35].

Çizelge 3.1. Biyokütle kaynaklarına uygulanan çevrim yöntemleri ve uygulama alanları

<i>BİYOKÜTLE</i>	<i>ÇEVİRİM YÖNTEMLERİ</i>	<i>YAKITLAR</i>	<i>UYGULAMA ALANLARI</i>
Orman Artıkları	Havasız Çürütme	Biyogaz	Elektrik Üretimi
Tarım Artıkları	Piroliz	Etanol	Isınma
Enerji Bitkileri	Doğrudan Yakma	Hidrojen	Su Isıtma
Hayvansal Atıklar	Fermantasyon	Metan	Otomobiller
Çöpler (organik)	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz	Sentetik sıvı ürün	Roketler
Enerji Ormanları	Biyofotoliz	Dizel	Ürün Kurutma

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi için en avantajlı özelliklere sahip olan dönüşüm proseslerini içeren birçok şema oluşturulmuştur .

Biyokütle dönüşüm teknolojileri 2 kısma ayrılabilir;

1- Biyokimyasal

- Fermantasyon
- Anaerobik sindirim

2- Termokimyasal

- Yanma
- Gazlaştırma
- Sıvılaştırma
- Piroliz

Termokimyasal işlemler, biyokütlenin yüksek enerji değerli yada uygun ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Bu işlemler sonucu amaçlanan son ürüne göre gaz yada petrol benzeri sıvı yada katran açığa çıkar. Biyokimyasal işlemler hammaddenin biyokimyasal yada mikrobiyolojik organizmaların etkisiyle gaz ve sıvı yakıtlara örneğin; biyogaz, etanol ve metanole dönüşümünde kullanılmaktadır [36].

Pirolizden elde edilen sıvı ürün bio-oil olarak adlandırılır. Bio-oili küçük ölçekli işletmelerdeki fosil yakıtlı sistemlere göre kolay depolama ve taşımının yanında yüksek enerji verimliliği gibi avantajlara sahiptir [37].

Biyokütlenin sahip olduğu enerji miktarının yanında; nem içeriği, selüloz/lignin oranı ve kül içeriği önemli özelliklerindedir. Odun talaşları gibi kuru biyoküteller (nem içeriği $<50\%$) yanma ve gazlaştırma gibi termokimyasal proseslere daha uygun iken ; şeker kamışı gibi yüksek nem içerikli ($>50\%$) biyoküteller, fermantasyon ve anaerobik çürütme gibi ıslak dönüşüm proseslerine uygundur. Selüloz/lignin oranı söz konusu olduğunda, bu parametre sadece biyokimyasal dönüşüm proseslerini etkiler. Kül içeriği bakımından ise, düşük yüzdeler hem termokimyasal hemde biyokimyasal prosesler için tercih edilmektedir. Son enerji ürünlerinin türüne bağlı olarak uygulanabilecek dönüşüm prosesleri Çizelge 3.2’de verilmiştir [38].

Çizelge 3.2. Dönüşüm prosesleri, teknik çözümleriyle son ürün oluşumu

<i>Dönüşüm Prosesi</i>	<i>Teknik Çözümler</i>	<i>Son Ürünler</i>	
Termokimyasal Prosesler	- Yakma	Buhar	
		Proses Isısı	
		Elektrik Enerjisi	
	— Gazlaştırma	Buhar	
		Proses Isısı	
		Elektrik Enerjisi	
	- Piroliz	Yakıt Gazı Metan	
		Odun Kömürü	
		Biyokömür	
		Yakıt Gazı	
	Biyokimyasal Prosesler	- Fermantasyon - Anaerobik Çürüme	Etanol
			Sulama Suyu
Kompost			
Biyogaz			

3.1. Termokimyasal Dönüşüm

3.1.1. Yanma

Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde binlerce yıldır uygulanan en eski yöntem, ısı üretmek için kolaylıkla yakılmasıdır. Yanma biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüştürmede kullanılır. Net dönüştürme verimleri %20-40 arasında değişmektedir [36].

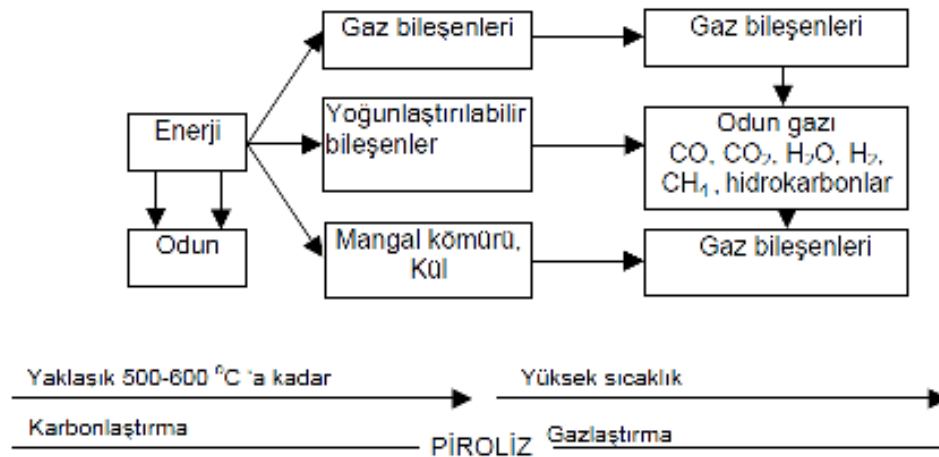
Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakmak mümkündür. Ancak nem oranı yükseldikçe elde edilen ısıl değeri azalır. Yanma, biyokütle içindeki yanabilir maddelerin oksijenle hızlı kimyasal tepkimesi olarak tanımlanır.

Örneğin; mısır, ayçiçeği sapları gibi tarım atıkları içindeki yanabilir maddeler, karbon, hidrojen ve potasyum gibi bazı metalik elementlerdir. Bu kimyasal reaksiyon sonucunda ortaya çıkan atık maddeler ise, su buharı ve bazı metal oksitlerdir. Bu ısı veren bir tepkime olup, yakılan karbondan kilogram başına yaklaşık 7800, hidrojenden ise 3500 kilokalori ısı açığa çıkar [35].

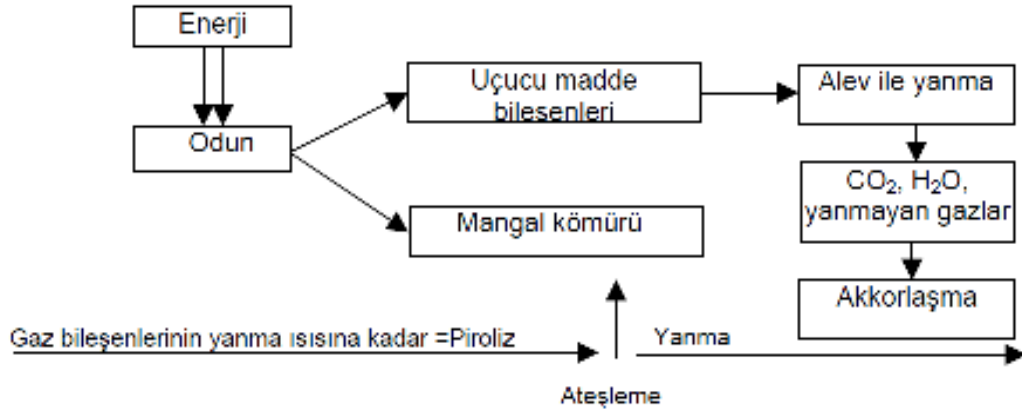
3.1.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma hammaddeyi gaz ürüne dönüştürmek için yüksek sıcaklarda yapılan, pirolizin bir formudur. Biyokütleyi karbonmonoksit, hidrojen ve metandan oluşan yanabilir bir gaz karışımına dönüştürür [39]. Pirolizden en büyük farkı, işlem sırasında sisteme oksijen verilmesidir. Gazlaştırma sonucunda elde edilen ve bazen jeneratör gazı adı da verilen yanabilir ürün de piroliz sonucu çıkan gazdan farklıdır [35].

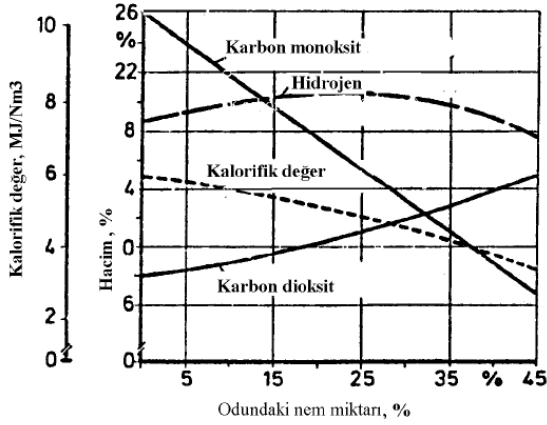
Hammaddedeki değişken oksijen oranına bağlı olarak gazlaştırma işlemi için ilave oksijen girdisi gerekemeyebilir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de iki farklı oksijen ortamında odunun ısıl bozundurulması görülmektedir. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem oranının % 30'u geçmemesidir. Şekil 3.3'de ise odun içerisindeki nem miktarının gazın kalorifik değerine ve gaz bileşenlerinin hacimsel değişimine etkisi görülmektedir. Nem oranı arttıkça gazın kalorifik değeri düşmektedir. Ayrıca hacimsel olarak yanabilir gaz olan CO miktarı düşerken, CO₂ miktarı da artmaktadır [39].



Şekil 3.1. Odunun oksijensiz ortamda ısıl bozundurulması



Şekil 3.2. Odunun oksijen ortamında ısıl bozundurulması



Şekil 3.3. Odun içerisindeki nem miktarının gazın kalorifik değerine etkisi

3.1.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek basınç altında, katalizör varlığında gerçekleştirilen termokimyasal dönüşüm sürecidir. Hidrojen ilavesiyle gerçekleştirilen bu yöntemle, pazarlanabilir sıvı ürün üretilir [36]. Sıvılaştırma ile biyokütleden, basınç, sıcaklık, sulu ortam ve katalizörün en uygun olduğu durumlarda %2-10 gaz, %50-80 sıvı ürün, %5-10 katı ürün elde edilebileceği belirtilmiştir [40].

Termokimyasal açıdan biyokütlenin sıvılaştırılması, yakıt üretimi için son yirmi yıldır çalışılan bir prosestir [41]. Sıvılaştırma prosesinde genel amaç; reaksiyon hızını ve mekanizmasını kontrol ederek sıvı ürünün oksijen içeriğini

minimize ederek, verimini maksimize etmektir. Doğalgaz ve fuel oil yerine kullanılabilen ürünler oluşturulabilmektedir [36]. Hammaddenin kurutulmasına gerek kalmadan sıvılaştırma işlemi ile elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlere göre daha kararlıdır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur [42]. Örnek olarak, piroliz ile oluşan sıvı ürünün oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 35 ve ısı değeri 20-25 Mj/kg iken, sıvılaştırma ile oluşan sıvı ürünün oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 15 ve ısı değeri 35-40 Mj/kg'dır [36]. Sıvılaştırma işleminin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Yüksek basıncın maliyeti artırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı üründen ayrılmasındaki zorluk sıvılaştırma yönteminin olumsuz yönleridir [42].

Biyokütleden elde edilen sıvı yakıtlar, endüstrileşmiş ülkelerin geleceğinde büyük bir rol oynayacağından araştırmalar sürdürülmektedir. Sıvı hidrokarbon ürünleri, ham petrolden üretilen hidrokarbon yakıtlarının yerini alabilmektedir. Oksijen uzaklaştırılması, sıvılaştırma ve saflaştırma basamaklarında H/C oranının ayarlanması sonucunda diğer yakıtların yerini alabilecektir [43].

3.1.4. Piroliz

Biyokütle gibi katı atıklar, endüstriyel ve kentsel katı atıkların yok edilmesi dünyanın temel sorunlarından biridir ve faydalı ürünler elde etmek için bir potansiyel olan hammaddelerin yeniden kullanımı için yeni yollar keşfedilmiştir. Piroliz, piroliz şartlarına bağlı olarak biyokütleyi katı (char), sıvı ürün ve gaz ürünlere ve değerli kimyasallara dönüştürmek için kullanılan başlıca termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biridir [44, 45].

Atık dokumalar [46], kullanılmış otomobil yağlama yağları [47], atık pamuklular [48], orman ve tarımsal atıklar [49, 50] gibi atık biyokütle malzemelerinden yarar sağlamak için pirolizden geniş ölçüde yararlanılmaktadır [51].

4. PİROLİZ

Piroliz, biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan en eski ve basit bir yöntemdir. Isıl değeri yüksek metan ve hidrojen elde edilen gazlar arasında yer alırken, oluşan organik maddeler petrol ve türevlerine benzer bir yapı gösterir [21].

Piroliz işlemi boyunca parçalanma, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatikleşme, koklaşma gibi reaksiyonlar oluşmakta ve H₂O, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ gibi gaz ürünler, bazı organik bileşikler, sıvılar ve char açığa çıkmaktadır [52, 53]. Katı ürün (char) yüksek bir kalorifik değere sahip olduğundan yakıt olarak, doğrudan biriket olarak, char-oil ya da charwater bulamacı olarak ya da aktive edilmiş karbon hazırlamak için besleme hammaddesi olarak kullanılabilir [54, 55]. Sıvı ürün, elementel kompozisyonda biyokütleye benzer ve oksitlenmiş hidrokarbonların karmaşık bir karışımdan meydana gelmiştir. Bu sıvı ürün yakıt için elverişli, petrol rafineri besleme hammaddesine katılabilir ya da katalizörle iyileştirilerek Rafine yakıtlar üretmek için ya da kimyasal besleme hammaddesi olarak potansiyel bir kullanıma sahiptir. Bio-oiller yüksek kalorifik değerleri, taşıma ve depolama kolaylığı, düşük azot ve kükürt içeriği ve kimyasallara dönüştürülme olanağı gibi nedenlerden dolayı genellikle tercih edilen üründür. Yüksek bir kalorifik değere sahip olan üçüncü ürün olan gaz da yakıt olarak kullanılabilir.

Piroliz yöntemi kullanılarak bio-oil ve kimyasallar üretmek amacıyla pek çok proses araştırılarak geliştirilmiştir. Uygulanan başlıca teknolojiler ve kullanılan reaktörlerle ilgili örnekler Çizelge 4.1'de verilmiştir [51].

Çizelge 4.1. Başlıca uygulanan piroliz teknolojileri

<i>Reaktör, Piroliz Teknolojisi</i>	<i>Ana Ürün</i>	<i>Organizasyon, Ülke</i>
Karıştırmalı yatak, klasik	Sıvı	Alten (KT+Itallenergia), İtalya
Siklonik	Sıvı, gaz	Ensyn Engineering, Kanada
Sürüklenmeli akış	Sıvı	Georgia Inst. Tech., ABD
Yukarı akış, vakum	Sıvı, kimyasallar	Laval University, Kanada
Çok kamaralı, ablative	Sıvı, kimyasallar	Solar Energy Research Inst., ABD
Vortex, düşük sıcaklık	Sıvı, aktif karbon	Tübingen Univ., Batı Almanya
Akışkan yatak, hızlı	Sıvı	Waterloo Univ., Kanada
Düşey akış, klasik	Sıvı, aktif karbon	Bio- Alternative SA, İsviçre
Sürüklemeli akış, metan pirolizi	Gaz, kimyasallar	Brookhaven National Lab., ABD
Otoklav, hidrojen pirolizi	Gaz, hidrokarbonlar	Toronto Univ., Kanada
Çift akışkan yatak, hızlı	Gaz, sıvı	TNEE, Fransa
Akışkan yatak	Gaz, sıvı	Univ. Of Zaragosa, İspanya

Mohan ve arkadaşları, bio-oiller için odun/biyokütle pirolizini yeniden gözden geçirmiştir. Bio-oilin çevresel açıdan fosil yakıtlar üzerinde çeşitli avantajlara sahip olduğunu saptamışlardır [56].

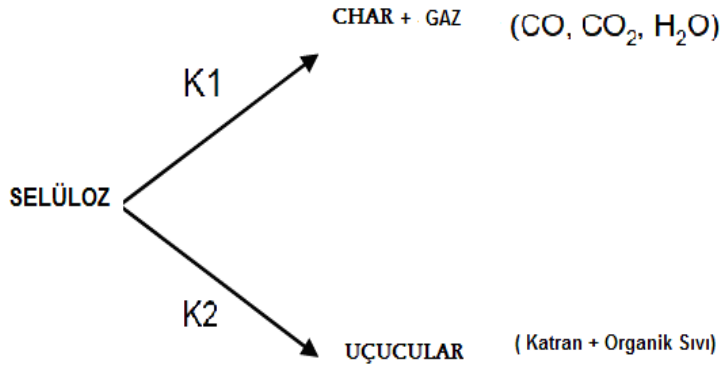
4.1. Biyokütlenin Pirolizi

Biyokütlenin temel bileşenleri; selüloz, hemiselüloz ve ligninin farklı kinetik reaksiyonları vardır. Hemiselüloz en reaktif, lignin ise en az reaktif bileşendir. Biyokütle pirolizinin tamamı bu bileşenlerin davranışı ile açıklanabilir. Reaksiyon hızları, ürünler ve biyokütle pirolizinin diğer ısıl davranışları bu ana bileşenlerinin davranışının birleşimidir [57].

4.1.1. Selülozun pirolizi

Biyokütlenin ana bileşeni selüloz; üzerinde en geniş ölçüde çalışılmıştır. Çünkü çoğu biyokütlenin ana bileşendir (%43). Ayrıca en az karışık ve en iyi açıklanmış biyokütle bileşenidir. Selüloz, yanabilen uçucuların ana kaynağıdır. Ayrıca selüloz saf halde doğal olarak da bulunabilir (örneğin pamuk).

Değişik şartlar altında selülozun çeşitli pirolitik ısıl bozundurma çalışmaları rapor edilmiş ve genel olarak iki yöllü bozunma mekanizması kabul edilmiştir. Şekil 4.1’de mekanizma gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Selülozun bozunması için mekanizma [57]

Reaksiyon 2 yüksek sıcaklıkta baskın iken, reaksiyon 1 düşük sıcaklıkta etkindir. Bu iki metodun varlığı azot ortamında selülozün ağırlık kaybetme hızı çalışmaları ile kanıtlanmıştır, dönüşümün yaklaşık 300°C’de olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklık altında şu kimyasal reaksiyonlar meydana gelir; moleküler ağırlığın azalması, serbest radikallerin oluşması, oksidasyon, dehidratasyon, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon. Başlıca ürünler; CO, CO₂, H₂O ve char kalıntısıdır.

İkinci yol 300°C üzerinde gerçekleşir, burada selüloz, levoglukosanın ana bileşen olduğu (%22-50) katransı yapıya dönüşür, daha sonra artan sıcaklık ile buharlaşır ve bozunur. Sıcaklığın 330 den 500°C’ ye yükseltilmesi ile katransı ürünlerin miktarı artar iken char azalır ve levoglükosan sabit kalır [57].

500°C sıcaklığın altında selüloz pirolizinin ana ürünleri; char, katran (levoglükosan), su, CO ve CO₂’dir [58]. Hafif hidrokarbonların verimi (C1-C4)

500°C'nin altındaki sıcaklıklarda göz ardı edilebilir, ancak yüksek ısılarda önem kazanır [59]. Toplam gaz ürün verimindeki hızlı artış katran veriminin düşmeye başladığı sıcaklıkla aynıdır. Bu da birincil katranın parçalanmasının orta sıcaklıklarda toplam gaz üretimine öncülük eder [60].

4.1.2. Hemiselülozun pirolizi

Xylanlar sert odunun en önemli hemiselüloz bileşenleridir ve glucomannan ise yumuşak odunlarda baskındır. Xylan hemiselüloz pirolizinin modellenmesi için çeşitli çalışmalarda kullanılmıştır. Hemiselülozlar, odunun 200-260°C sıcaklık aralığında bozunduğu en reaktif ana bileşenlerdir. Hemiselülozun temel istikrarsızlığı muhtemelen kristalize olmaması yüzündendir. Pirolitik koşullar altında hemiselülozun bozunması iki adımda meydana gelir [61]. İlk olarak polimer suda çözünen fragmentlere parçalanır, daha sonra monomerik birimlere dönüşür ve son olarak bu birimler uçuculara dönüşür. Hemiselüloz, selüloza göre daha fazla gaz ve daha az katran üretir, levoglukosan üretmez. Ayrıca selüloza göre daha fazla metanol ve asetik asit üretir [57].

4.1.3. Ligninin piroliz

Odunsu biyokütlelerin üçüncü büyük bileşeni olan lignin oldukça fazla bağa sahip (3D ağ polimer), amorf ve yüksek molekül ağırlıklı fenolik bir bileşiktir. Lignin odun lifleri arasında çimento görevi görür ve destek aracıdır. Lignin, biyokütlenin en az reaktif olan bileşenidir. Ligninin pekçoğunun pirolizlenmesi için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Ligninin termal bozunma sıcaklık aralığı, 280-500°C'dir. Buna rağmen, bazı kimyasal ve/veya fiziksel değişiklikler (depolymerizasyon, metanolün bir kısmının yok olması) düşük sıcaklıklarda oluşabilir [57]. Wenzel, yavaş ısıtma hızlarında, piroliz işlemi 800°C'de bittiğinde lignin, ağırlığının sadece %50'sini kaybettiğini gözlemlemiştir [62]. Lignin pirolizi, selüloza göre daha fazla char ve katran üretir. Soltes ve Elder, %51-66 char, %14-15 katran, %13-28 pirolignoz asit ve %12 gaz ürünlerin (CO, CH₄ ve C₂H₆ içeren) olduğu ürün bileşimini saptamışlardır. Katran kalıntısı

fenolik bileşiklerin karışımını içerirken, sulu distilat su, metanol, asetik asit ve aseton gibi bileşikler içermektedir [61].

4.1.4. Odunun pirolizi

Herbir odun bileşenlerinin pirolitik davranışı çalışmaları, tüm odun pirolizinin farklı adımlarını açıklamaya yardımcı olmaktadır. Odun pirolizi kinetik çalışmaları iki bozunma sistemi açıklar.

Odunun ısıl bozundurma başlangıcının alt sınırını belirlemek mümkün değildir, ancak aşağıdaki birbirini takip eden olaylar düşük ısıtma hızlarında gerçekleşir:

200°C sıcaklığa kadar: Nemin uzaklaştırılması ile birlikte, asetik asit ve formik asit gibi diğer uçucu bileşenler ayrılır. CO ve CO₂ gibi yoğunlaşamayan gazlar açığa çıkar.

200–280°C sıcaklık aralığı: Char+odun kalıntısının daha fazla bozunması; proligmus asit, su ve yoğunlaşmayan gazların (CO ve CO₂) salınması ile bozunma daha güçlü hal alır.

280-500°C sıcaklık aralığı: CO, CH₄, H₂ gibi yanabilir uçucu bileşenler salınır iken, formaldehit, formik asit, metanol, asetik asit gibi ürünler oluşur. Char oluşumu miktarca azalır, fakat karbon içeriği artar. Yoğuşabilir katran salınımı devam eder.

500°C sıcaklığın üzeri: Karbonlaşma biter. Eğer reaksiyon ürünleri reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılmaz ise, oluştukları anda ikincil tepkimeler başlar ve char-gaz reaksiyonları başlar [57].

4.2. Biyokütle Pirolizine Etki Eden Faktörler

Piroliz reaksiyonunun mekanizma ve kinetiğini etkileyen değişik etkenler vardır. Bu etkenler; biyokütle bileşimi, parçacık boyutu, ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, piroliz ortamı ve katalizördür. Diğerleri arasında bu etkenler, reaksiyon kinetiği ve reaksiyon sırası ve oluşan ürün verimleri üzerinde en etkin olanlarıdır. Bu değişkenlerin proses üzerinde etkilerinin anlaşılması ile piroliz koşulları

anlaşılabilir. Bu koşullar kontrol edilebilir, böylece istenmeyen ürünler azaltılmış olur ve istenilen ürünlerin oluşumu artırılır [57].

4.2.1. Parçacık boyutu

Isıtma hızına bağlı olarak büyük parçalar çok daha yavaş ısınmakta ve ortalama partikül boyutunun sıcaklıkları düşük olmaktadır. Partikül boyutları yeterli derecede küçük olduğunda, düzgün bir sıcaklık dağılımı görülecektir [1].

4.2.2. Biyokütle bileşimi

Genel olarak biyokütle; yaşayan ve ölü bitki hücrelerinin farklı türlerinden türeyen kompleks ve heterojen hammaddedir. Biyokütle yapısı ve derişimi biyokütlenin türediğı bitkiye göre değişir. Odunsular %30-40 selüloz, %25-30 hemiselüloz, ve %12-30 lignin içerirler. Biyokütlenin pirolizi sırasında oluşan ürünlerin çeşitliliğı ve karmaşıklığından bu bileşenler sorumludur. 300°C'nin üzerinde selüloz ve hemiselüloz hafif şeker türevleri içeren katransı piroliz ürününe ve küçük miktar char üretmek üzere kırılır iken lignin karbonsu chara kondense olur ve fenolik bileşikler içeren küçük miktarda piroliz ürünleri verir. Buna rağmen biyokütlenin heterojenliğı kimyasal olarak değerlendirilmesinde en büyük engeldir, çünkü her bir bileşenin verimi düşüktür. Bu aynı zamanda charcoal verimini ve biyokütle pirolizinin ürünleri olan sıvı yakıtın diğer tiplerini de etkiler [57].

4.2.3. Isıtma hızı

Isıtma süresinin uzunluğu ve yoğunluğu, hızı piroliz reaksiyonlarını, bu reaksiyonların sırasını ve son ürünlerin bileşimini etkiler. Piroliz reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında oluşur. Böylece oluşan ürünler bir an önce daha ileri taşınım ve bir seri ardı ardına bozunma reaksiyonlarına girerler. Bunun da ötesinde başlangıçta oluşan ürünlerin sürekli ısıtılmasıyla ikincil ürünler olarak tabir edilen çeşitli ürünler oluşur. Hızlı ısıtma bu ikincil reaksiyonların azalmasına

izin verip, önceden oluşmuş ürünlerin de azalmasına yol açar iken uzun ısıtma süreleri bu reaksiyonların ardı ardına gerçekleşmesine izin verir.

Eğer flash piroliz sırasında ısı yeterince hızlı sağlanır ise çok az ya da hiç char üretilmez ve ardı ardına prosesler büyük ölçüde basitleşir .

Reaktör sıcaklığı ve biyokütle sıcaklığı arasında önemli bir fark olabilir. Dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklarda, reaksiyonun hızı reaksiyon kinetiğinden ziyade ısı transfer hızı ile kontrol edilebilir.

Biyokütle pirolizinin başlıca ürünleri; char, katran, pirolignoz asit ve gazdır. Düşük sıcaklıklarda, char en baskın üründür, onu su izler. Sert odunlar yumuşak odunlara göre daha az char daha fazla asit üretirler. Uçucu ürünlerin verimi (gaz ve sıvılar), katı kalıntı azalırken ısıtma hızının artmasıyla artar. Isıtma hızının etkisi, alıkonma zamanı ve sıcaklığın etkisi olarak incelenebilir. Isıtma hızı arttırıldığında, uçucuların düşük ya da orta sıcaklıkta alıkonma zamanı azalır. Birçok reaksiyon, yüksek sıcaklıklarda katranın gaza dönüşümünü gösterir. Düşük ısıtma hızlarında, uçucuların önemli kırılma oluşumundan önce reaksiyon bölgesinden kaçması için yeterli zamanları vardır. Isıtma hızı, hammadde boyutu ve piroliz ekipman tipinin fonksiyonudur. Bir parçacığın ısıl difüzyon hızı, parçacık boyutunun artmasıyla azalır; bu da düşük ısıtma hızlarına neden olur. Düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıklarda büyük parçacıkların pirolizlenmesi ile char maksimize olurken, yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıklarda, ufak parçacıkların pirolizlenmesi sıvı ürünler açığa çıkar [57].

Scott ve arkadaşları (1988), akça ağacın (120 µm) hızlı pirolizinde 600°C'den düşük sıcaklıkta, ağırlıkça %60'ın üzerinde sıvı ürün ve %10 char oluşumunu tespit etmişlerdir [59]. Aarsen ve arkadaşları (1985), akışkan yataklı reaktörde 800°C sıcaklıkta 1 µm odunun pirolizlenmesinin yaklaşık olarak 2 sn' de tamamlandığını tespit etmişlerdir. Isıtma hızının 500°C/sn olduğunu belirlemişlerdir. Küçük miktarlarda (<10%) char üretmişlerdir [63].

Hızlı (1000°C/sn) ve flash (10000°C/sn) pirolizi biyokütleden sıvı ve gaz ürünleri maksimize etmek için kullanılır. Ayllon (2006) et ve kemikli etlerin pirolizini sabit yataklı reaktörde, 300–900°C piroliz sıcaklığında ve 2–14°C/dak düşük ısıtma hızında çalışmışlardır. Son piroliz sıcaklığının etkisinin ısıtma hızının etkisinden çok daha önemli olduğu bulunmuş ve elde edilen katranda 120 civarında bileşik saptanmıştır [64].

Piroliz ürün dağılımı, herhangi bir sıcaklık ve ısıtma hızında elde edilen ana ürünlerin, bio-oil ve char olduğunu göstermiştir. Pek çok bozunma reaksiyonu 500°C'den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiş, 750°C'nin üzerinde başka önemli bozunma gerçekleşmemiştir. Char, 45 m²/g'den daha düşük yüzey alanına sahiptir. Elde edilen bio-oil; %60'dan fazlaca azotlu alifatik bileşikler (örneğin, nitriller, amidler ve siklik bileşikler), %15 alifatik hidrokarbonlar (çoğunlukla alken ve alkanlar), %10 oksijenlenmiş alifatik bileşikler (çoğunlukla karboksilik asit) ve %8 oksijenlenmiş aromatik bileşiklerden (genellikle fenoller) oluşur [57].

4.2.4. Sıcaklık

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktarını ve bileşimini etkileyen en önemli parametredir. Sıcaklıkla; sıvı, gaz, katı ürün miktarları değişmekte ve kimyasal bileşimlerinde farklılıklar meydana gelmektedir [1].

Sıcaklıkla artan biyokütle piroliz hızı; ağırlık kaybı, birincil uçucu ürünlerin oluşum hızı ya da pirolizlenmiş katıdaki sıcaklık profili ve yoğunluğun eş zamanlı ölçümü ile belirlenir. Kesin dönüşüm mertebelerini belirlemek için gerekli zaman artan sıcaklıkla azalır [57]. Koufapanos ve arkadaşları (1989), 500°C sıcaklıkta odun talaşını pirolizlenmesi ile yaklaşık %90 dönüşümün olduğunu rapor etmişlerdir. Piroliz sıcaklığındaki artış, gaz ürün verimi artırmış ve artık char üretimini azaltmıştır [65].

Pirolizde reaksiyon sıcaklığı ve reaktör sıcaklığını ayırt etmek önemli bir etkidir. Reaktör sıcaklığının yüksek olması ısı transferini sağlayan sıcaklık değişiminin olması için gereklidir. Odunun hızlı pirolizinde, düşük reaksiyon sürelerinde, sıvı ürün veriminin en az %50 olması için en düşük ortalama sıcaklık 435°C'dir. Odunsu biyokütle için sıcaklığın maksimum üretilen ürün üzerine etkisi en iyi 500-520°C'de yapılan çalışmalarla görülmüştür. Sıcaklık etkisinin üretilen sıvı yakıtın kalitesi üzerine etkileri tam olarak anlaşılmamıştır. Waterloo Üniversitesi tarafından kimyasal ürünler üzerine yapılan çalışma, kül, polimerizasyon derecesi, ısıtma hızı ve reaktör sıcaklığının etkisini göstermektedir. 1 saniyeden fazla uzatılan alıkonma zamanlarında biyokütle yapısında olan ligninden oluşmuş fraksiyonlar daha homojen sıvı üretebilmek

için, daha hızlı depolimerize olabilirler. Ayrıca sıvı yakıtın kalitesi reaktör tasarımı ile ilgili durumdur [66].

Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, düşük sıcaklıkta biyokütlenin bio-petrole direkt dönüşümü için, pirinç kabuğunu, basit kapalı reaktörde pirolizlemişlerdir. Piroliz sıcaklığının ürün verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Piroliz işlemi 553 ve 773 K piroliz sıcaklık aralığında 10 K/dak ısıtma hızlarıyla gerçekleştirilmiştir. Sistem basıncı artan sıcaklıkla artmıştır. 693 K'de H/C molar oranı 1,65 ve O/C molar oranı 0,058 olan maximum sıvı ürün verimi elde edilmiş ve böylece sıvı ürün biyo-petrol olarak tanımlanmıştır. Alkanlar, alkoller ve aromatik bileşiklerin varlığını doğrulayan ¹H-NMR ve FT-IR sonuçları, sıvı ürün içinde büyük miktarda bu grupların varlığını göstermiştir. Bu sonuçlar GC/MS sonuçları ile de tutarlı olduğu görülmüştür [19].

Scott ve arkadaşları (1988), 450-550°C sıcaklık aralığında CO₂ yatağında yapılan hızlı piroliz reaktörü ile, CO verimi çalışılan sıcaklık aralığı üzerine çıkıldığında (400-800°C) sıcaklık ile arttığını kaydetmişlerdir [59]. Odunun hızlı pirolizinde Nunn ve arkadaşları, CO₂'nin 680°C'ye kadar, CO'nin ise 930°C'ye kadar görüldüğünü saptamışlardır. Bu davranış, gaz-faz reaksiyonlarının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini göstermektedir. En olası tepkime, su-gaz değişim reaksiyonlarıdır [67]. Utioh ve arkadaşları, buğday tahılı ile yaptıkları pirolizde, sıcaklıkla hidrokarbon gazlarının verimlerinin arttığını saptamışlardır. C₂H₆, C₃H₆ ve diğer ağır hidrokarbonlar yaklaşık 660°C'de maksimuma ulaşmıştır ve daha sonra artan sıcaklık ile azalmıştır [68]. Selülozun pirolizi ile, benzer çalışmalar Nunn ve arkadaşları(1985) tarafından bildirilmiştir. Bu davranış, yüksek sıcaklıklarda ağır hidrokarbonların ısıl parçalanma veya reforming oluşumunu göstermektedir [67].

Bozundurma tamamen tamamlandığında char verimi 650°C'nin üzerinde sıcaklıkla sabit bir değere kadar kararlı bir azalma gösterir [59]. Charın karbon içeriği buna rağmen artan sıcaklık ile keskin biçimde artar iken H ve O azalır.

Yüksek sıcaklıklarda (>700°C) H₂, CO, CH₄ gibi gazlar elde edilmektedir. Piroliz sıcaklığı piroliz sonunda elde edilecek ürüne göre değişiklik gösterir. Sıvı ürün eldesi amaçlanmış olan sistemde biyokütle için genellikle kullanılan hammaddeye bağlı olarak değişiklik göstererek piroliz sıcaklığı 400-600°C arasında seçilmelidir. Katı ürün 400°C altındaki piroliz sıcaklığında oluşur. Sıcaklık artışı ile gaz ürün verimi artarken, 650°C üzerindeki piroliz

sıcaklıklarında ana ürün gaz olmaktadır [57]. Uçuculuk tamamlanırken, yaklaşık 650°C sabit sıcaklıkta, char verimi giderek düşer [59]. Charın karbon bileşimi, H ve O düştüğünde sıcaklık yükselişyle birlikte yükselir [1].

4.2.5. Basınç

Biyokütle pirolizi üzerinde basıncın önemli etkisi vardır. Piroliz ürünleri üzerinde basıncın etkisi uçucu ürünlerin alıkonma zamanı ile ilişkilendirilebilir. 300°C sıcaklıkta parçalanmamış kiraz odunu, 1 atm'deki ağırlık kaybının 4×10^4 atm'dekinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 50 dk'lık reaksiyon zamanından sonra 1 atm ve 4×10^4 lik basınç altındaki kayıp yaklaşık sırasıyla %55 ile %40'tır [69]. Blackadder ve Rensfelt, odun, lignin ve selülozün basınçlı termobalansta pirolizlemişler ve verilen bir sıcaklıkta char kalıntısının basınçla arttığını bulmuşlardır. Buna rağmen basınca en bağımlı ürün selüloz iken lignin en az bağımlı olarak saptanmıştır [70]. Basıncın etkisi, piroliz sıcaklığı yaklaşık 350°C'nin üzerinde iken gözlemlenebilir. Daha yüksek basınçlar, reaksiyon bölgesinde uçucuların alıkonma zamanını arttırır, böylece kırılma reaksiyonları nedeni ile sıvı ürünler azalır, düşük molekül ağırlıklı gaz ürün verimi artar. Ayrıca yüksek sıcaklıklar, gaz-katı reaksiyonlarını oluşturur. Düşük basınç ve düşük alıkonma zamanında, katran molekülleri ve ağır sıvı ürünler daha ileri bozunma tepkimelerine girmeden ortamdan uzaklaşır. Ürün gazları katı kalıntı (char) ile tepkimeye girmeden önce uzaklaşır [57].

4.2.6. Piroliz ortamı

Piroliz ortamı ısı transferini ve ikincil reaksiyonların doğasını etkiler. Vakum, inert ortam yada reaktif bir bileşenli ortamda piroliz gerçekleşebilir.

Vakum pirolizde birincil ürünler hızla uzaklaştırılır yada gaz fazına gönderilir, böylece daha ileri bozunma reaksiyonlarının önüne geçilmiş olur.

Su buharının bulunması biyokütlenin hidrolizi yada ara ürünlerin yeniden düzenlenmesi ile moleküllerin parçalanmasını hızlandırdığı bilinmektedir. Bu hidrotermoliz olayı asit yada alkali bir aracı ile katalizlenebilir.

Pirolizin gerekleŖtiđi ortam ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir parametredir. Piroliz; normal, sürükleyici gaz (H_2 , He gibi) , hidrojen ve su buharı gibi ortamlarda gerekleŖtirilebilir. Sıvı rn veriminin normal piroliz ortamına oranla sürükleyici gaz ortamında daha fazla olduğu gzlenmiŖtir. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluŖan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaŖtırıp, ikincil tepkimeleri önlemesi ve kütle aktarım sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır [71].

Su buharı ortamında gerekleŖtirilen pirolizde, sıvı ürün verimi artışı belirgin Ŗekilde gözlenmektedir. Su buharı hidrojen bağlarını kırarak, polimerleŖmeyi önler. Sıvı rn miktarı uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırdığından dolayı artar [72].

4.2.7. Katalizör

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanarak ikincil ürünlere daha rahat olarak dnŖebilmektedir [73]. Katkı maddeleri veya doğal kl içeriği olan inorganik maddelerin varlığı biyokütlenin pirolizini oldukça etkilemektedir; alkali bileŖikler ve asitli reaktifler ile etkisi daha fazladır. Doğal safsızlıklar ve kl içeriği önemli etkiler yaratabilse bile proses sıcaklığının dŖrlmesi ve char oluŖumunun artmasıyla daha netleŖir. Bu değerlendirme için, termogravimetri (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) gibi termal analiz metodları kullanılabilir. Ayrıca bu metodlar, reaksiyon ve buharlaŖma ısılarını da gösterir [57].

Az miktardaki asit katalizörleri transglikozilasyon reaksiyonlarını katalizlerler. Daha yüksek miktarlarda kullanıldıklarında, hidroliz ile birlikte susuz Ŗekerlerin katalitik dehidratasyon ve yeniden dzenlenmiŖ reaksiyonlar dehidratasyon ürünlerini oluŖturur. Asidik katalizörler aynı zamanda ara ürünlerin kondenzasyonunu hızlandırır ve charın özelliklerini etkiler. En fazla char oksidasyonunun doğası etkilenir. Buna rağmen katalizörlerin etkisi selüloz odun pirolizi sırasında büyüktür, fakat lignin pirolizinde ihmal edilebilir.

Doğal katalizör kullanımı ile yüksek verimli kimyasal ürünler elde edilmiŖtir. Doğal katalizörlerin olumsuz yanı, ortamdan uzaklaŖtırılması ürün verimini ve bileŖimini negatif yönde etkilemesidir. Bu katalizörlerin yerine zeolit

katalizörler kullanılarak benzin ve dizel yakıt hidrokarbon aralığında hidrokarbon ürünler elde edilebilir. En yaygın olarak kullanılan katalizörler, alkali metal karbonatları ve boraktır. [73]

Pütün ve arkadaşları uzun yıllık çalışmaları, *Eupharbia rigida*, ısı dönüşümlerini katalizörlü inert ve buhar atmosferinde incelemiştir. Deneyler iyi sürüklemeli sabit yataklı reaktörde 7°C/dk.'lık ısıtma hızı ve 550°C' piroliz sıcaklığında ve 0,55 mm parçacık boyutunda yapılmıştır. Çeşitli katalizör oranları ve atmosfer ortamlarının piroliz verimine ve bileşimine etkileri incelenmiştir. Katalizör oranları; 50, 100, 200 ve 400 cm³/dk akış hızındaki azot ortamında ve 12, 25 ve 52 cm³/dk akış hızındaki buhar atmosferinde %5, %10, %20 oranlarındadır. Optimum sıvı ürün verimi 200cm³/dk'lık azot ortamında %32,1 olarak elde edilmiştir. Bu %10 katalizörlü ve 25 cm³/dk'lık akış hızlı buhar ortamında %38,6 olarak elde edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi buhar atmosferinde gözlenmiştir. Sıvı ürün yapısı IR ve GC-MS'te analiz edilmiştir. Sıvı ürünler kolon kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bio-oil'ler her iki atmosferde de başlıca n-alkan ve alken, aromatik bileşikler, başlıca benzen ve türevleri ve PAHs, azotlu bileşikler ve ketonlar, karboksilik asitler, aldehitler, fenoller ve triterpenoid bileşikler içermektedir. Buhar ortamında daha fazla oksijenlenmiş bileşikler ve daha az alkan ve alkenler elde edilmiştir. Deneysel ve kimyasal karakterizasyon sonuçları, *Eupharbia rigida*'dan elde edilen bio-oil'in potansiyel yenilenebilir yakıt kaynağı olarak ve kimyasal hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir [74].

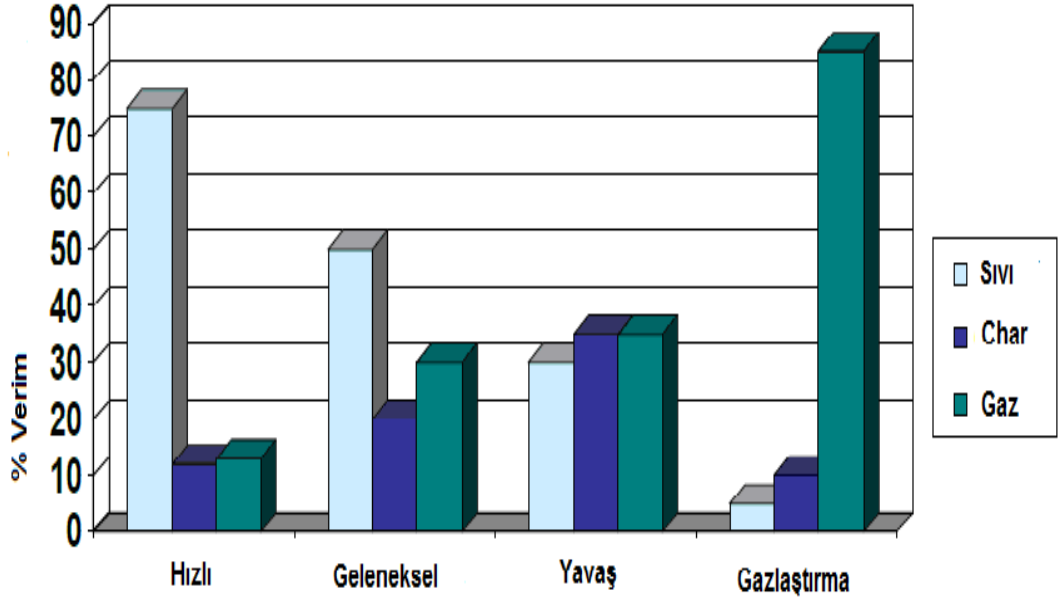
4.3. Piroliz Yöntemleri

Piroliz, oksijensiz ortamda katı (char), sıvı ürün ve gaz üretimi için biyokütlenin ısı bozundurulmasıdır. Farklı piroliz yöntemlerine göre ürün dağılım Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Piroliz yöntemlerine göre ürün dağılımı

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

Uygun sıcaklık ve alıkonma zamanı ile gerçekleşen piroliz yöntemi ile istenilen ürün elde edilir. Şekil 4.2.' de farklı piroliz türlerinin son ürün verim karşılaştırmaları %'sel verilmiştir [75].



Şekil 4.2. Piroliz yöntemlerinin son ürünlerinin kuru temelde % verimleri

4.3.1. Karbonizasyon

Karbonizasyonda odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda farklı sıcaklık bölgelerinde parçalanmaya uğrarlar. 170°C’de suyun buharlaşması tamamlanarak, 180°C’den yüksek sıcaklıklarda odun polimerinin parçalanma tepkimeleri açığa çıkmaya başlar. 200-350°C sıcaklık aralığında metanol, asetik asit, katran, CO, su açığa çıkararak ekzotermik tepkime meydana gelir. 500°C’den yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon tepkimeleri oluşur. Odun kömürü verimi kuru odun temelinde yaklaşık olarak % 28-38 arasında değişir. Bu verim aralığı odun tipine ve karbonlaştırma işleminin son sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterir. Karbonizasyon işlemi sonucunda açığa çıkan gaz bileşenleri %50 CO₂, %35 CO, %10 CH₄ ve %5 diğer hidrokarbon ve H₂’dir. Odun kömürünün kalorifik değeri 30 kJ/kg, gaz karışımının ise 8,9 MJ/m³’tür. Odunun karbonlaştırılmasındaki sıvı ürünler sulu faz ve katrandır [76].

4.3.2. Geleneksel piroliz

Düşük sıcaklıklarda biyokütlenin ısıtılması, uzun gaz ve katı alıkonma zamanı, yavaş ya da geleneksel piroliz olarak adlandırılmaktadır. Sisteme bağlı olarak, ısıtma hızı saniyede 0,1 – 2°C aralığında ve yaygın olarak piroliz sıcaklığı yaklaşık 500°C'dir. Gazın alıkonma zamanı biyokütleye göre 5 saniyeden, dakika ya da günlere kadar değişebilir [77]. Geleneksel piroliz ile yaklaşık eşit miktarlarda gaz, sıvı ve katı ürün elde edilmektedir. Gaz ürün için 650°C'nin üzerinde sıcaklıklar kullanılır. Sıvı ürün için ise daha düşük sıcaklıklar tercih edilmektedir [78].

Geleneksel piroliz sırasında, biyokütle yavaş pirolizlendiğinden dolayı ana ürünler katran ve chardır. Birincil tepkime oluşuktan sonra, yeniden polimerleşme ya da birleşme reaksiyonları oluşumuna izin verilir [57].

Pütün ve arkadaşları, fıstık kabuğunu sabit yatak reaktörde, atmosfer basıncında, 300, 400, 500, 550, 700 °C' lerde yavaş piroliz yöntemiyle incelemişler, sıcaklığın ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimine 500-550°C sıcaklıkta %20,5 ile ulaşılmıştır. Sıvı ürün bu sıcaklık altında, katı ürünler ise tanımlanan tüm sıcaklıklarda analiz edilmiştir. Karakterizasyon amacı ile elementel analiz, ayrıca sütun kromatografisi, FT-IR, GC/MS ve SEM yöntemleri kullanılmıştır. Sonuç olarak, fıstık kabuğundan elde edilen sıvı ve katı ürünlerin yüksek değerli geleneksel yakıtlarla benzerliklerini ortaya koymuştur [79].

Biyokütle yavaş olarak piroliz edildiğinde genellikle eşit miktarlarda ürünler oluşur. Bir gıda endüstrisi atığı olan kayısı küspesi, Özbay ve arkadaşları tarafından 5°C/dak ısıtma hızıyla ve 550°C piroliz sıcaklığıyla sabit yatak reaktörde sürükleyici gaz olarak N₂ kullanılarak piroliz edilmiş ve bio-oil verimi %23.2 ile maksimum verime ulaşmıştır [80].

4.3.3. Flash piroliz

Flash piroliz, orta sıcaklıklar (400-600°C) ve yüksek ısıtma hızları (>2°C/sn) ile karakterize edilir. Buharın alıkonma zamanı genellikle 2 saniyeden azdır. Geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı ürün en yüksek seviyededir [57].

4.3.4. Hızlı piroliz

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

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasında bir ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir [40]. Birkaç saniye yada daha kısa sürede gerçekleşir. Bu nedenle kimyasal reaksiyon kinetiğinin yanında ısı ve kütle aktarım prosesleri ile faz aktarımları da önemli rol oynar .

Isıtma hızı 200 ve 10^5 °C/sn aralığında ve piroliz sıcaklığı ise genellikle 550°C'den daha yüksektir. Buharın kısa alıkonma zamanından dolayı ürünler yüksek kalitelidir. Bu proseste char oluşumu oldukça düşüktür. Kısa buhar alıkonma zamanı nedeniyle, alkol ve benzin üretmek için kullanılabilir. Bu proseste katran ve char oluşumu daha azdır [57].

Hızlı piroliz sonucu elde edilen sıvı, biyokütlenin yaklaşık olarak %70-80'ini oluşturur. Bu sonuçlar ileriye dönük olarak fosil yakıtlara alternatif oluşturacağını göstergesidir. Biyokütlenin fizikokimyasal özellikleri üzerinde yapılan araştırmalar incelenmiş ve gelecekte uygulanabilmesi için yeni önerilerde bulunulmuştur [77].

Zheng Ji-Lu, mısır sapını akışkan yatakta 420-580°C arasında pirolizlemiş ve ana ürün olarak bio-oil elde edilmiştir. Deneysel sonuçlara göre en yüksek verim ağırlıkça %66 olarak 500°C'de elde edilmiştir. Bio-oil'in kimyasal bileşimleri GC-MS'te analiz edilmiş ve ısıl değeri, kararlılığı, karışabilirliği ve korozyon karakteristikleri tespit edilmiştir. Bu sonuçlar bu bio-oil'in kazanlarda ve ocaklarda kalitesini yükseltmeye gerek kalmadan direkt olarak fuel-oil gibi kullanılabileceğini göstermiştir [9].

Ateş ve arkadaşları susam sapının hızlı pirolizini sürüklemeli ince borsal reaktörde çalışmışlar ve en yüksek sıvı ürün verimine %37,2 ile 550°C piroliz sıcaklığı, 500°C/dak ısıtma hızı ve 200 cm³/dak azot gazı akış hızında ulaşımlardır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen sıvı ürünün sentetik sıvı yakıt olarak kullanılabileceği saptanmıştır [81].

Onay, maksimum bio-oil eldesi için bittim tohumunun pirolizini; ürün dağılımı, kimyasal bileşimleri ve optimum üretim şartlarını belirlemek için

araştırmıştır. Biyokütle örneğinin hızlı ve katalitik pirolizi seçilen iki ticari katalizör ile (BP 3189 ve Criterion-424) azot atmosferi altında sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katalitik piroliz şartlarında maksimum bio-oil verimi Criterion-424 kullanılarak %66.5, BP3189 kullanılarak %69.2 elde edilmiştir. Katalizörsüz bu rakam sadece %57.6 dır. Bio-oil'ler kromatografik ve spektroskopik teknikler kullanılarak incelenmiştir [82].

Tsai ve arkadaşları, dıştan ısıtılmalı bir sabit yatak reaktörde pirinç samanı, şeker kamışı küspesi ve Hindistan cevizi kabuğundan değerli ürünlerin üretimi için hızlı piroliz yöntemi uygulanmıştır. Piroliz ürünlerinin verimleri ve kimyasal bileşimleri üzerinde piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı ve alıkonma zamanı gibi piroliz parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Maksimum %50 verim elde edilebildiği saptanmıştır. Elementel (CHNO) analiz, kalorifik değer, Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi ve gaz kromatografi/kütle spektrometresi (GC-MS) ile yapılan kimyasal karakterizasyon, bu sıvı piroliz ürünlerin büyük miktarda su (>%65 kütlece) içerdiğini ve sonuçta düşük pH ve ısıtma değerlerinde, karbonil gruplarından oluşan daha az oksijenlenmiş hidrokarbon içeriğine sahip olduğunu göstermiştir [83].

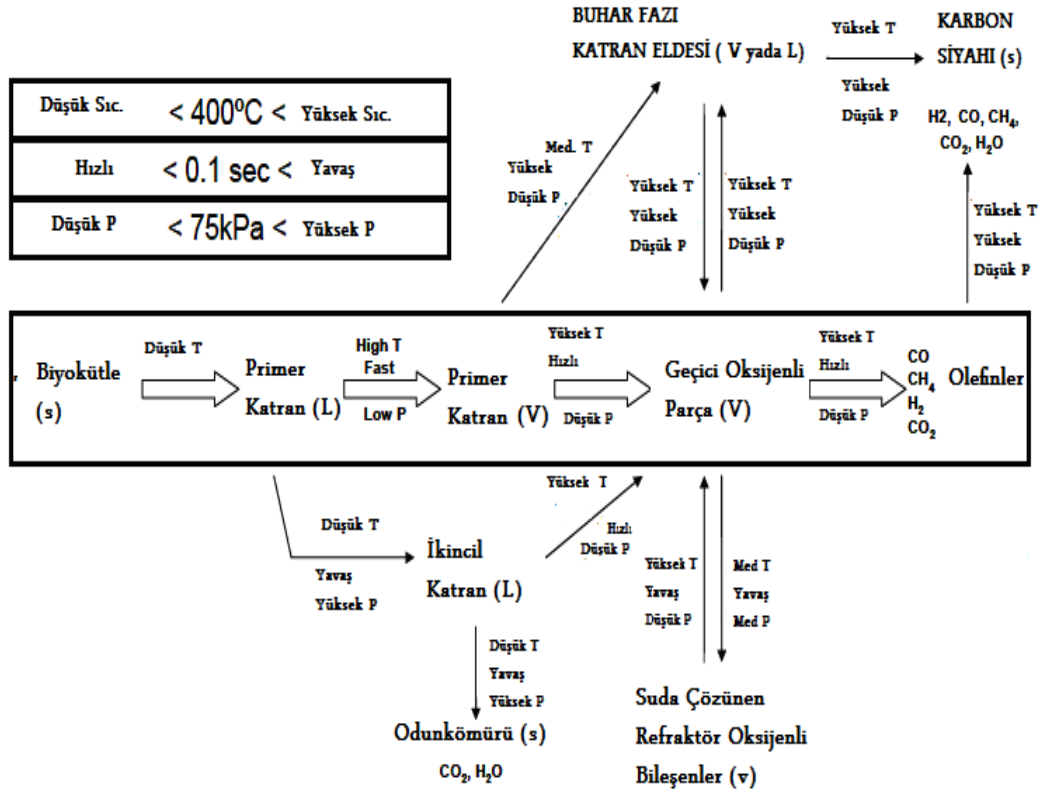
Park ve arkadaşları, Japon karaçamının piroliz işleminde, Japon karaçamu piroliz kinetiği TGA kullanılarak çalışılmış ve değişik reaksiyon koşulları altında iki-kademeli char uzaklaştırma sistemli kabarcıklı akışkan yatak reaktörü kullanmışlardır. Ayrıca reaksiyon koşullarının bio-oil'in fiziksel ve kimyasal karakteristiği üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Japon karaçamu 250'den 380 °C'ye değişen sıcaklıklarda bozundurulmuştur. Pirolitik dönüşüm %5 'den %95'e arttırıldığında görünen aktivasyon enerjisi 220'den 1009 KJ/mol'e yükselmiştir. Bio-oil üretimi için en uygun reaksiyon sıcaklığı 450°C'dir. Bio-oil verimi aşırı ısınma yüzünden hammadde partikül boyutunun küçülmesiyle azalmıştır. Bio-oil verimleri besleme hızı ve artan akış hızı ile kademeli olarak artmıştır fakat bu artışlar önemli değildir. Bunun yanında kütlece %0,005 den daha az katı içeren, kül içermeyen ve düşük alkali ve toprak alkali metal konsantrasyona sahip yüksek kaliteli bio-oil, iki kademeli char uzaklaştırma sistemi kullanarak üretilmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları ve kısmi oksidasyonun dışında diğer piroliz koşulları bio-oil fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli biçimde etkilememiştir [84].

4.4. Piroliz Mekanizmaları

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

4.4.1. Piroliz sürecinde meydana gelen reaksiyonlar

Tüm kimyasal piroliz mekanizması Şekil 3.5'te verilmektedir. Biyokütle piroliz reaksiyonlarından doğrudan, süreç ilerledikçe etkilenmektedir. Örneğin, biyokütlenin rengi beyazdan kahverengiye sonra da siyaha değişmektedir. Esnekliği ve mekanik güç kaybaldığı sırada, şekil ve ağırlığı azalır. Sıcaklık 350°C civarında %80 ağırlık kaybı oluşur ve geri kalan biyokütle chara dönüşür. Uzun süreli ısıtıldığında yada yaklaşık 600°C sıcaklığa maruz kaldığında orijinal biyokütle ağırlığınca %9 char fraksiyonuna dönüşür. Birincil piroliz tepkimeleri dehidratasyon ya da parçalanma tepkimeleridir. Daha sonra çeşitli ürünlerin oluşması kaçınılmazdır.



Şekil 4.3. Hızlı pirolizde oluşan reaksiyonlar [57]

Dehidratasyon basamağı düşük sıcaklığın hakim olduğu, yavaş piroliz sırasında gerçekleşen 2 tepkimenin birinci basamağıdır. Bu tepkimeler 300°C'nin altında gerçekleşir ve biyokütlenin molekül ağırlığının azalması sonucunda su, CO, CO₂ ve char oluşur.

Parçalanma basamağı 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşur. Biyokütlenin parçalanmasıyla susuz glikoz bileşenlerine ve diğer hafif yanıcı uçucu bileşiklere dönüşür. Sıcaklık aralığından dolayı, parçalanma flash ve hızlı piroliz süreçleriyle daha fazla ilgilidir [57].

4.4.2. Piroliz reaksiyonları sonucu oluşan ürünler

Biyokütle karmaşık ve heterojendir. Son ürünler, kullanılan örneklerle sınırlıdır ve bu ürünler piroliz mekanizmalarına bağlıdır. Son ürünler üç kategoriye ayrılmaktadır; CO, CO₂, H₂O, furfural, acetol ve doymamış aldehytler gibi molekül ağırlığı 105 olan uçucu ürünler, yüksek molekül ağırlıklı katranlar ve char.

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

Uzun buhar alıkonma zamanları, orta sıcaklıklar ve yüksek basınçlar birincil ürünlerin yeniden birleşmesi ve kararlı ikincil ürünleri oluşturur. Bu ayrışmalar buhar aşamasında meydana gelmektedir. Ancak unutulmamalıdır ki, düşük sıcaklıklar ve uzun alıkonma zamanlarında, char, su, CO, CO₂ oluşumu ikincil ürünlerden kaynaklanır, yüksek sıcaklıklarda ikincil ürünler hidrokarbonlara, H₂, CO, CO₂ ve karbon siyahına dönüşmektedir.

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

Isıl işlem sıcaklığının artırılması char verimini azaltır, ve asitlerin aromatik karbon içeriğinin ölçülmesi gibi charın aromatikleşmesini yükseltir. Aromatikleşme; 300–400 °C sıcaklık aralığında izole edilmiş aromatik yapılarının gelişimi ve çekirdekleşme süreçlerini içerir. Sıcaklık 400°C'yi aştığında aromatikler, asitlik sabit kalmak üzere buharlaşırlar, fakat aromatikleşme kondenzasyon sırasında devam eder, ve aromatiklerin gruplaşması artar, sonuçta daha düşük H/C oranları verir [57].

4.5. Piroliz Kinetiği

Farklı ısıtma hızları ile karakterize edilen piroliz yöntemlerine göz atılırsa süreçler arasında elementlerin hareketleri farklı olacaktır. Dolayısıyla, ilgili hareketlerin kinetiğinde aynı olmayacaktır. Bununla birlikte flash ve hızlı piroliz arasındaki ufak benzerlikten dolayı, ortak bir sunuş kabul edilebilir.

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

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

$$\frac{dW_t}{dt} = K_0 (W_\infty - W_t) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (4.1)$$

Wt: Reaksiyon sonrası parçacık ağırlığı (g)

t: Piroliz zamanı (s)

Ko : Frekans faktörü (ms⁻¹)

W∞ : En son parçacık ağırlığı (g)

R : Gaz sabiti

E : Aktivasyon enerjisi

T : Sıcaklık (K)

Buna rağmen, yüksek ısıtma hızlarında, parçacık içerisinde daha fazla reaksiyon için uçucu maddelerin alıkonma zamanı yetersizdir. Bu nedenle reaksiyon endotermik olarak görünmektedir. Biyokütlenin; yoğunluk, spesifik ısı, termal iletkenlik gibi özellikleri dönüşüm hızını ve sıcaklığı etkiler. Bu gibi etkilerde deneyin dönüşüm aralığında olan bir ortalama değerin üzerinde alınabilir [57].

Aktivasyon enerjisi (E) ve e üslü faktörde alınan veriler (A) geniş çapta değişebilir. (E); 40–250 kJ/ mole arasında ve (A) 10⁴ –10²⁰ sn⁻¹ arasında değişebilir. Ölçülen kinetik verileri; ısıtma hızı gibi işletme koşulları ve, malzemenin tipine bağlıdır. Raman ve arkadaşları, gübrenin bozundurulması için, (E) değerinin 175 kJ/ mole ve (A) değerinin 1,67x10¹³ sn⁻¹ olduğunu belirlemişlerdir [85].

4.6. Piroliz Reaktörleri

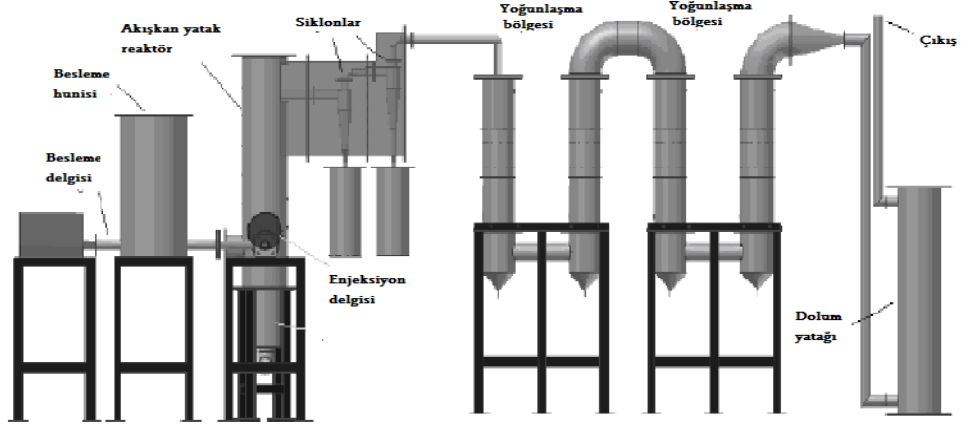
1970'lerin ortalarında petrol krizinden bu yana lignoselülozik biyokütleden sıvı ürün üretimini geliştirilmesi üzerine dikkatler toplanmıştır. Bu olay bazı hızlı piroliz tekniklerinin gelişmesine yol açmıştır. Tasarlanan bazı reaktör konfigürasyonları sıvı ürün veriminin kuru biyokütle temelinde %70-80'lerde olduğu görülmüştür. Bu tür reaktörler hava kabarcıklı akışkan yataklar, dolaşimli akışkan yataklar, konik reaktörler ve ablative reaktörlerdir.

1990’larda bazı hızlı piroliz teknolojileri ticari bir statüye kavuşmuştur. 50ton/gün kapasiteli 6 sirkülasyonlu akışkan yataklı tesisler Ensyn Technologies tarafından Red Arrow Products Co., Inc. İşletmesi adı altında Wisconsin eyaletinde kurulmuştur. DynaMotive /Vancouver, Kanada) hava kabarcıklı akışkan yataklı 10ton/gün kapasiteli tesisini kurmuş ve Haziran 2004’te Ontario’da 100ton/gün kapasiteli tesisi açmıştır. BTG (Hollanda) 5ton/gün kapasiteli dönen konik reaktör sistemini kurmuş ve aynı sistemi uzak doğuda 50ton/gün’e çıkarmak için kurmuştur. Fortum 2003’e kadar işleteceği 12ton/gün kapasiteli tesisini Finlandiya’da açmıştır. ENEL Bastardo’daki 15ton/gün kapasiteli pilot tesisini aralıklarla çalıştırmaktadır. Wellman 6ton/gün kapasiteli pilot tesisi hala beklemektedir [86].

4.6.1. Kabarcık akışkan yataklı reaktör

Diğer reaktörlerle karşılaştırıldığında, akışkan yataklı reaktörlerin tasarımı ve yapımı daha basittir. İyi gaz katı teması, mükemmel ısı transfer özellikleri, daha iyi sıcaklık kontrolü ve büyük ısı depolama kapasitesi gibi pek çok avantajı vardır. Akışkan yatak pirolizi kuru besleme temelinde odundan, genellikle ağırlıkça %60-75 yüksek sıvı ürün verimliliği ile iyi ve tutarlı performans sunar. 2-3 mm’den küçük biyokütle parçacık boyutlarının yüksek biyokütle ısıtma hızlarını gerektirir. Daha önce belirttiğimiz gibi, parçacık ısıtma hızı, genel olarak sınırlayıcı bileşendir. Iowa State Üniversitesi’nde geliştirilen akışkan yatak reaktörü Şekil 4.4’ de verilmektedir.

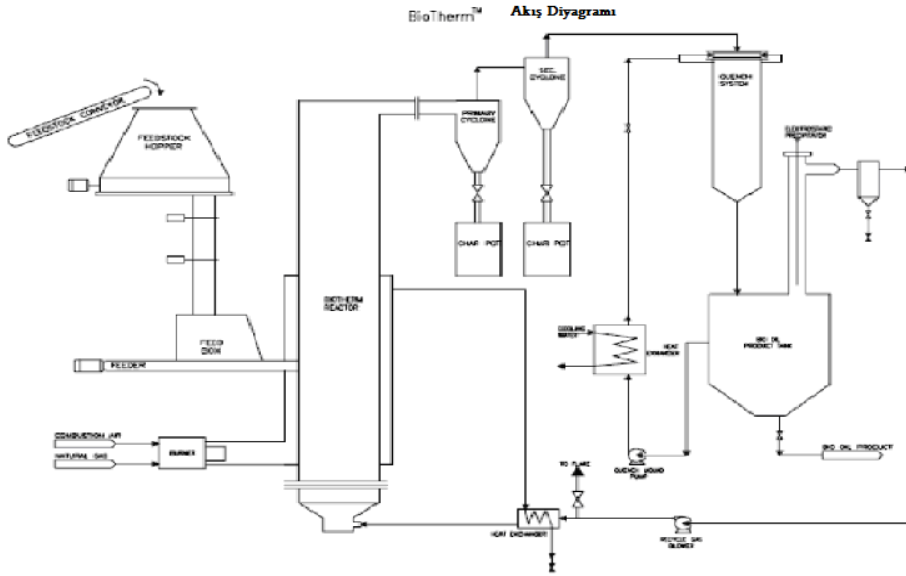
Piroliz süreci endotermik olduğundan dolayı dışarıdan ısıtma gereklidir. Akışkan gaz akış hızı, katıların ve buharın alıkonma zamanını kontrol eder. Char bir katalizör gibi davranarak piroliz reaksiyonu esnasında, buharın parçalanmasını sağlar.



Şekil 4.4. Iowa State University’de yapılan akışkan yatak piroliz reaktörü

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

BioTherm reaktöründe (Şekil 4.5), akışkan kum oksijensiz ortamda beslemeyi hızla 450°C’ye ısıtmak için kullanılmaktadır. Biyokütle katı char, gaz, buhar ve aerosole bozunur. Geri döndürülen piroliz gazı, yatak malzemelerini akışkanlaştırmak ve reaktörde yeni oluşan piroliz buharlarını uzaklaştırmak için kullanılır [57].



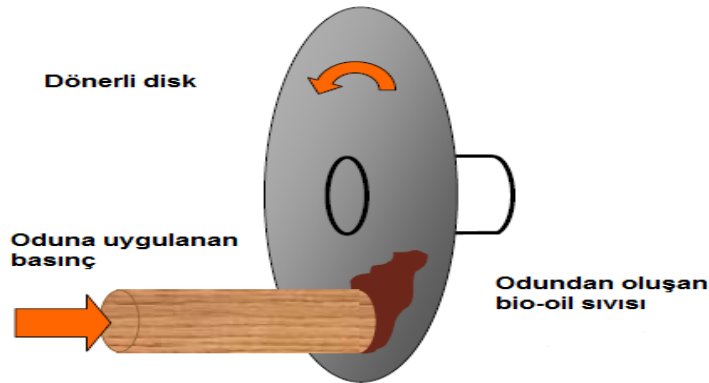
Şekil 4.5. BioTherm reaktörü

4.6.2. Dolaşımli akışkan yatak ve taşınmış yatak reaktörü

Dolaşımli akışkan yatak piroliz reaktörleri, kabarcıklı piroliz reaktörleri gibi benzer özelliklere sahiptir, fakat char ve buharın alıkonma süreleri daha hızlıdır. Kabarcıklı akışkan yatak piroliz reaktörü ile karşılaştırıldığında, buhar ve char, daha yüksek gaz hızları nedeniyle, daha hızlı oluşur. Böylece bio-oildeki char içeriği daha fazladır. Dolaşımli akışkan yatak piroliz reaktörü yüksek proses kapasitesi, daha iyi gaz-katı teması sağlamalıdır, yoksa akışkan yatağı akışkanlaştırmak güç olabilir. Bu avantajlarına rağmen dolaşımli akışkan yataklar daha az kullanılmaktadır [57].

4.6.3. Ablative piroliz reaktörü

Ablative reaktörü, öncü olarak tasarlanmış ve yapılmıştır. Sıcak reaktör duvarından aktarılan ısı basınç altında temas ettiği hammaddeyi yumuşatır . Piroliz biyokütle parçacıkları arasından tek yönde hareket eder. Hammadde mekanik olarak ileri ittirildiği için, kalan sıvı film biyokütle parçacıkları için yağlama oluşturur, aynı zamanda piroliz buharlarının toplanması için hızla buharlaşır. Basınç önemli bir şekilde reaksiyon hızını etkiler. Ablative piroliz reaktörün avantajları, parçacık ve reaktör duvarı arasında yüksek bağıl hareket ve mekanik güçten dolayı sıcak reaktör duvarı üzerinde parçacıkların yüksek basınç yaratmasıdır [57]. Şematik olarak reaktör Şekil 4.6'da verilmiştir [87].

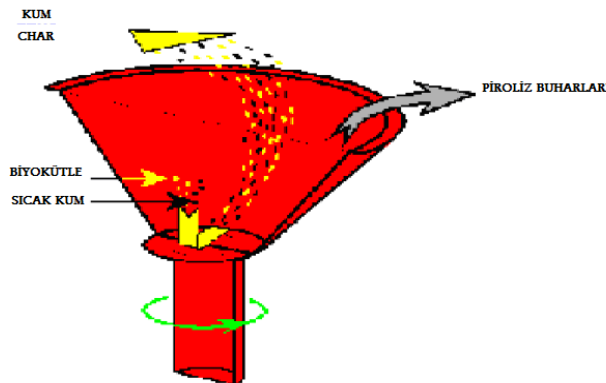


Şekil 4.6. Ablative reaktörünün gösterimi

Reaksiyon hızları biyokütle parçacığı içerisindeki ısı transferi ile sınırlı olmadığı için, büyük hammadde parçacıkları ablative reaktörde piroliz olabilir. Aslında proses diğer reaktörlerdeki gibi biyokütlenin pirolizlenmesiyle ısı absorpsiyon hızından ziyade reaktöre ısı sağlama hızı ile sınırlıdır. Ablative reaktörün diğer bir avantajı inert gaz istememesidir. Bu nedenle işleme donanımları daha küçüktür ve reaksiyon sistemi daha yoğundur. Buna rağmen proses, yüzey alanı kontrollüdür, yani ölçeklendirme daha pahalı ve reaktör mekanik işlemleri ve bunun da ötesinde daha karmaşıktır [57].

4.6.4. Döner konik reaktör

Döner konik reaktör “University of Twente”de geliştirilmiştir, gaz-katı teması döner konik reaktörde sağlanmıştır. Reaktörün şematik gösterimi Şekil 4.7.’ de verilmiştir. Oda sıcaklığında biyokütle parçacıkları ve sıcak kum parçacıkları katıların karıştırıldığı koninin altı yakınlarında temas ettirilir ve koninin dönme hareketi ile yukarı taşınır. Bu tür reaktörlerde hızlı ısıtma ve kısa gaz alıkonma zamanı sağlanmalıdır. Basınç, atmosfer seviyelerinin hemen üstündedir. Başlangıçta sürüklenen biyokütle, yüzeysel olarak reaktöre girer ve böylece parçacıklar elektrikle 1000 °C sıcaklığa ısıtılan siklon duvarına karşı santrifüjlenir [57].



Şekil 4.7. Konik piroliz reaktörünün gösterimi

5. SIVI ÜRÜN (BIO-OIL)

Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürün; biyokütle piroliz oil'i, bio-oil, piroliz sıvısı ya da bio-crude olarak bilinir. Bio-oil, piroliz boyunca termodinamik dengeler sonucu oluşan bir ürün değildir. Kısa reaksiyon zamanlı ve hızlı soğutma sonucu oluşur. Bio-oillerin kimyasal bileşimleri; depolandığı süre içinde termodinamik dengelere doğru yönelme eğilimi gösterebilir [88].

Bio-oil genellikle sıvı halde, kimyasal bileşimi ya da mikrokarbon içermesine göre siyah ile koyu kırmızı-kahverengi arası renktedir. Bio-oilin acı ve dumansı kokusu vardır. Ham piroliz sıvısı ya da bio-oil temel elementel bileşim olarak biyokütleyle benzer. Sıvının yoğunluğunun yaklaşık 1200 kg/m^3 civarında olup fuel-oilden biraz, orijinal biyokütleden oldukça yüksektir. Bu fuel-oilin enerji içeriğinin ağırlıkça %42'sine, hacimce %61'ine sahip olduğunu göstermektedir. Bunun kazan ve motorlardaki pompa ve sprej gibi ekipmanların tasarım ve donanımı üzerine etkileri vardır [57]. Şekil 5.1'de piroliz sıvı ürünün genel bir görünümü verilmektedir.



Şekil 5.8. Piroliz sıvısının genel görünümü

Bio-oil karbonil, karboksil ve fenolik gibi değişik kimyasal fonksiyonel gruplar içeren oksijenlenmiş bileşenlerin bir sıvı karışımıdır. %20-25 su, %25-30 suda çözünen pirolitik lignin, %5-12 organik asit, %5-10 polar olmayan hidrokarbonlar, %5-10 susuz şekerler ve %10-25 diğer oksijenli bileşikler içermektedir. Büyük miktarda oksijenli bileşikler içermesinden dolayı polar

yapıdadır ve hidrokarbonlarla kolayca karışmazlar. Petrol ürünlerine göre daha az azot içerir, hemen hemen hiç metal ve kükürt içermezler.

Biyokütle bileşenlerinin bozunma ürünleri formik ve asetik asit gibi organik asitleri içerir ve bunlarda sıvı ürünün pH'ının 2-4 arasında olmasının nedenidir. Çeliklerde korozyon etki yarattıklarından, paslanmaz çelik yada poliolefin gibi aside dayanıklı malzemelerde depolanmalıdır. Sıvı ürünün nötralizasyonu bir seçenek olarak görünmemektedir, çünkü polimerizasyona yol açar. Hidrofilik bio-oiller tipi olarak %5-35 su içeriğine sahiptir ki bu da distilasyon gibi bilinen metotlarla uzaklaştırılmazlar. Nem içeriği %30-45'in üzerinde olduğu zaman faz ayrımı meydana gelir. Bio-oilin yüksek su içeriği viskozitesini düşürür (kolay taşınır, pompalanır ve atomize edilir), kararlılığını geliştirir ve yanma sıcaklığını düşürür, böylece NO_x emisyonunu azaltır. Üst ısıl değeri 20 MJ/kg'dır (fuel-oilin 42-44 MJ/kg).

Bio-oil biraz suyun ilavesine izin verebilir, fakat faz ayrımı gerçekleşmeden önce sıvıya ilave edilmesi gereken suyun miktarında bir limit vardır. Diğer bir deyişle sıvı suda çözünmez. Metanol, aseton gibi polar çözücülerle karışabilir, fakat petrolden türeyen yakıtlarla tamamen karışmaz.

Bio-oil kolayca buharlaşmayabilir. Eğer sıvı 100°C yada daha üstü sıcaklıklara ısıtılırsa suyu yada düşük fraksiyonları uzaklaştırmak için kolayca reaksiyona girer ve orijinal sıvının ağırlıkça %50'si kadar katı kalıntı ve uçucu organik bileşenler ve su içeren distilat üretir. Bio-oil çelik ve plastik kazanlarda, normal depolama şartları altında birkaç yıl başarılı biçimde depolanabilir, buna rağmen zamanla özellikle viskozitesi değişir [57].

5.1. Bio-oilin Fiziksel Özellikleri

Bio-oil beslemedeki nemden ve piroliz boyunca dehidrasyon ürünlerinden oluşan %15-30 arası su içeriğine sahiptir. Su değeri yüksek dereceli sıcaklıklarda düşer. Fakat başka bir yönden, su azalışı, viskoziteyi artırır. Bu da kullanılan ekipmanda bio-oilin yanması için faydalıdır. Shihahed ve Hochgreb Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarlarının (NREL) bio-oillerini ve ENSYN'i karşılaştırmış, kimyasal ve buharlaşma karakteristiklerinin ek termal bozunma ile

geliştiği bulunmuştur. NREL oilin en iyi performans ve tutuşma gösterdiği, düşük su içeriği ve düşük moleküler ağırlık içerdiği görülmüştür [89].

Biyoyakıtların oksijen içeriği genellikle %35-40 arasındadır. Piroliz proses parametrelerine (sıcaklık, ısıtma hızı ve zaman gibi) ve biyokütle kaynağına bağlı olarak 300 den fazla kimyasal içermektedir. Oksijenin varlığı, hidrokarbon yakıtlar ve bio-oil'ler arasındaki farklar için birinci derece konu olarak ele alınmıştır. Yüksek oksijen içeriği düşük enerji yoğunluğuna sebep olur. Buna ek olarak asidik bileşiklerin fazla olması kararsız olmalarına sebep olur. Bio-oil'lerin oldukça kompleks bileşimlerinden dolayı kaynama noktaları geniş bir aralıkta değişir. Distilasyon esnasında yavaş ısıtma bazı reaktif bileşenlerin polimerizasyonuna sebep olur ve bio-oil 100 derece civarında kaynamaya başlar, 250-280 derecede sona erer. Ve arkasında %35-50 lik katı atıklar bırakır. Bu sebeple bio-oil'ler yanmadan önceki tam buharlaştırmada kullanılamazlar [88, 90].

Biyokütle'nin cinsine ve piroliz proseslerine göre bio-oil'lerin viskoziteleri geniş bir aralıkta değişir [91]. *Ptero carpus indicus ve freaxins mandshurica*'nın bio-oil'leri 70-350 MPa.s ve 10-70 MPa.s gibi kinetik viskozitelere sahiptirler. Pirinç samanı da minimum 5-10 MPa.s lik bir viskoziteye sahiptir çünkü bileşiminde yüksek miktarlarda su içerir. Sipilae ve arkadaşları, flash piroliz ile sert odun, yumuşak odun ve samandan bio-oil elde etmişler ve viskozitenin alkolden de etkilendiği saptanmıştır [92]. NREL'in araştırmasına göre ise, dört aylık bir zaman periyodunda %10'luk metanol ekleyerek 20°C'de bio-oil'i depolarsak viskozitesi 20cP'den 22 cP ye artmaktadır [93]. Boucher ve arkadaşları bio-oil performansını metanol ekleyip gaz türbinlerindeki yakıt olarak kullanımını test etmiştir. Metanol yoğunluğu viskoziteyi düşürmüş ama stabilitesini arttırmıştır [94].

Bio oil'ler, asetik ve formik asitler gibi, düşük pH(2-3) aralıklarına sebep olan, karboksilik asitleri de kapsarlar. Odunun pH ı 2.8 olduğu gibi, çamınki de 2.6 dır. Asitlik özelliği, bio-oil'leri çok aşındırıcı yapar ve son derece sert ve keskin olur. Buda bio-oil'in ulaşımda kullanılmadan önce, kullanılacak olan maddelerin yapımında daha fazla iyileştirilmesini gerektirir [92].

Bio-oilin özellikleri, biyokütle beslemesi, üretim prosesleri, reaksiyon koşulları ve toplama şartları gibi faktörlere bağlı olarak değişim gösterir. Genellikle, bitkilerin

bio-oil`leri, saman, odun ve tarımsal atıklara kıyasla daha yüksek ısıl değerlere sahiptir [95]. Bir miktar Yalancı Safran çekirdekleriyle yapılan piroliz deneylerinden, %44 verim ve 41.0MJ/kg ısı elde edilmiştir.

Özçimen ve Karaosmanoğlu sabit yatakta, kolza çekirdeğinden %59.7 verimle ve 36.4 MJ/kg ısıl değerinde bio-oil üretmişlerdir. Fakat, odun ve tarımsal atıklar kullanıldığı zaman, bunların bio-oil`leri %70-80 lik bir verim ve 20MJ/Kg civarında ısıl değere sahip olur [96].

Bio-oil bazı su ilavelerine katlanabilir, ancak faz ayrılmasından önce sıvıya eklenen suyun limiti vardır. Başka bir ifadeyle, sıvı suda çözülmüş olamaz. Bu metanol, aseton vb gibi polar çözücüler ile karıştırılabilir, ancak petrol türeviyle tamamen karıştırılmaz [57].

Bio-oildeki, ağırlıkça %0.1 den büyük kül, korozyona ve ayrıca motorlarda, vanalarda çalışmaz hale getirebilecek problemlere sebep olur. Ayrıca, alkali metaller, küllerin problematik bileşenleridir. Potasyum, sodyum ve vanadyum, yüksek sıcaklık korozyon ve tortulaşmalarından, kalsiyum ise sert tortulaşmalardan sorumlu tutulur. H50 bio-oil`inin içinde 2ppm K, 6ppm Na ve 13 ppm Ca bulunmuştur. En iyi sıcak gaz filtrasyonu, NREL de yapılan ve bio-oil`de 2 ppm den az alkali metalleri ve 2 ppm toprak alkali metalleri verir [94, 97].

5.2. Bio-oil Bileşimi

Bio-oil`in %99.7 si, Karbon, Hidrojen, Oksijen, asidik bileşikler, alkoller, aldehytler, esterler, ketonlar, şekerler, guiacoller, syrineoiller, furanlar, fenollerden elde edilmiş ligninler ve çok fonksiyonlu grupları olan terpenlerden oluşan kompleks bir karışımdır [98].

Wang GC-MS kullanarak *F.mandshurica* pirolizini araştırmış, bio-oil kompozisyonunu analiz etmiştir ve sıvı ürünün yapısında furfural, dimetilfenol, 2-Metoksi-4-Metil Fenol, Furanon gibi temel bileşikleri gözlemlemiştir. Bileşenlerin çoğunluğu, keton ve aldehit gruplu fenoller olarak belirlenmiş ve diğer bütün fonksiyonel gruplarda da oksijenin varlığı saptanmıştır [99].

Diğer bir taraftan, analizler göstermiştir ki, bol miktardaki aldehit ve ketonlar, bio-oil'leri, suyunun uzaklaştırılması zor olan, hidrofil yapı ve yüksek hidratlı hale getirmiştir [91].

P. indicus bio-oil'i GC-MS analizlerine göre incelediğinde, temel olarak levoglukosan, furfural, fenoller, aldehitler (metilli veya hidroksilli benzaldehitler) ve vanilya içeriğine rastlamıştır. Zhang ve arkadaşları, bio-oil'i; çözücü ekstraksiyonu ve sıvı kromatografisini kullanarak, alifatik, aromatik, polar ve uçucu olmayan fraksiyon olmak üzere 4 kısma ayırmışlardır. Bulgulara göre, su fazında yüksek konsantrasyonda asetik asit ve hidroksiasetonlar bulunmuştur. Ayrıca daha az polar bileşenler ve az alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda gözlemlenmiştir [100].

Sonuç olarak, bio-oil'ler, esterler, eterler, aldehitler, ketonlar, fenoller, karboksilik asitler ve alkoller gibi oksijenli organik bileşiklerin tümünü içeren, çok miktardaki büyük moleküllü bileşiklerdir [101].

5.3. Bio-oil'in İyileştirilmesi

Yüksek viskozite, ısıl kararsızlık ve kolay aşındırıcılık gibi bazı istenmeyen özellikler, biyoyakıtların fosil yakıtlar yerine geçmesine engel olurlar. Bu sebeple uygulamaya geçilmeden önce oksijen içeriğinin azaltılmasını içeren bir iyileştirme prosesi gerekir. Son zamanlardaki iyileştirme teknikleri;

- Hidrodeoksijenasyon,
- Piroliz buharlarının katalitik iyileştirilmesi,
- Bio-oil'den ekstre edilmiş kimyasallar,

gibidir.

Hidrojenleme Prosesi Co-Mo, Ni-Mo ve bunların oksitleri veya H₂ ve CO'in basınç altında Al₂O₃ ile yüklenmiş halleri ile oluşan katalizörler ile H₂ içeren çözücüler ile gerçekleşir. O₂, CO₂ ve H₂O olarak uzaklaştırılır ve enerji yoğunluğu yükselir [81]. Pindoria ve arkadaşları, okaliptosun hızlı pirolizi sonucu oluşan uçucuları iki kademeli reaktörde hidrojenle işleme tabi tutulmuştur. Yapılan analizler göstermiştir ki; katalizörlerin deaktivasyonu karbon tortularından kaynaklanmamaktadır. Ayrıca, uçucu bileşikler; aktive olmuş zeolit katalizörler içerisinde engellenmiştir. Bu hidrojenle işleme sırasında bol

miktarlarda su üretilmiş ve karmaşık bir yapıya sahip bio-oil ürünler de elde edilmiştir [102].

Zhang ve arkadaşları, bio-oil'i %70 verim ile su ve bio-oil fazına ayırmışlar ve bio-oil fazı, Co-Mo-P / Al₂O₃ sülfidleriyle katalizlenmiş ve hidrojenle işlenmiştir. Bu işlemler sonucu ham petrolün oksijen içeriği %41.8 den %3 e düşürülmüş ve bunun yanında ham petrol metanol de çözülmüştür [103].

Şenol, karboksilik gruplardaki oksijeni metilheptan ve metilhegzan bileşikleri ile uzaklaştırmıştır. Alifatik metil esterler ile üç temel yolla hidrokarbonlar üretilmiştir. Bunlardan birincisinde alkoller verilmiş ve hidrokarbona dehidratasyon ile devam edilmiştir. İkinci yol ise, bir alkol ve karboksilik asitin ters esterleşmesidir. Üçüncü ve son yol ise karboksilik asitin hidrokarbonlara direkt olarak veya bir alkol ara ürünü ile dönüşmesidir [104].

Buradan anlaşılacağı gibi, hidrojenle işleme prosesi; bazı karmaşık denilebilecek ekipmanları, teknikleri ve yüksek miktarlarda maliyetleri beraberinde getirir. Genellikle; katalizör deaktivasyonu ve reaktör problemleri de bu işlem sırasında sayılabilecek zorluklar içerisinde dir.

Adam ve arkadaşları, orta büyüklükteki gözenekli Al-MCM-41, Cu/Al-MCM-41 ve Al-MCM-41'in bio-oil'in iyileştirilmesindeki katalitik özelliklerini ve etkilerini araştırmıştır. Oluşan buhar derişimi, katalizör tabakası boyunca değişmiş ve her katalizör için kaçınılmaz olan levoglukosan tamamen uzaklaştırılmıştır. Gözenek büyütülmesi ve katalizörlerin birleşmesi asetik asit ve su verimini düşürmüştür [105].

Adjaye ve Bakhshi, bio-oil'in iyileştirilmesi amacıyla farklı katalizörlerin katalitik performansları üzerine çalışmışlardır. Beş katalizör çalışması boyunca, HZSM-5; bütün hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar, düşük kok oluşumu üretimleri boyunca en etkili katalizör olmuştur [106, 107].

Isıl etkiler, bio-oil'in hafif ve ağır organiklere ayrılmasına ve bio-oil'in chara polimerizasyonuna sebep olur. Isıl katalitik etkiler; kok, gaz, katran, su ve istenilen organik distilasyon fraksiyonlarını üretimine sebep olur. Guo ve arkadaşları, yaptığı araştırmalar sonucunda, katalitik parçalanma ile baskın giderim ve dönüşüm sağlanmasına rağmen koklaşma yarattığını da gözlemlemişlerdir. Katalitik parçalanma oksijenli ürünleri daha hafif fraksiyonlara dönüştürmede daha ucuz bir yöntem olmasına rağmen, sonuçlar

yüksek koklaşma nedeniyle elde edilen yakıtın düşük kaliteli olmasına yol açmıştır [108].

Bio-oil`lerin içerdiği yüzlerce bileşik vardır. Fakat bunlardan bir veya birkaç çeşidi çok değerli kimyasallardır ve bunlar giderek üniversitelerin ve sanayinin ilgilerini çekmektedir. Fenol gibi birçok madde bio-oil`den ekstraksiyon yoluyla alınabilir ve bunlarda reçine sanayinde kullanılabilir. Levoglukosan, hidroksiasetaldehit ve bazı diğer maddeler ilaç sanayinde, fiber sentezinde, gübre sanayinde ve tatlandırıcı madde olarak gıdalarda kullanılabilirler [1,8].

5.4. Biyokütle Pirolyzi ile İlgili Problemler

Biyokütle pirolizi ile ilgili 3 ana problem görünmektedir, bio-oil değişkenliği, faz ayırımı ve konteynırların korozyonu olarak da adlandırılabilir. [57].

5.4.1. Bio-oil değişkenliği

Bio-oil, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, kararlı değildirler. Bu, piroliz sıvıların ortalama molekül ağırlığını ve dolayısı ile sıvının viskozitesini kademeli olarak arttıran daha polimerik bileşenler üreten yavaş reaksiyonlarla ilişkilidir. Piroliz sıvı bileşenleri ve depolama ortamı arasında değişik reaksiyonlar oluşabilir. Sıvı yakıtın üretimi için hızlı pirolizin geliştirilmesi ile bu sıvıların karakterizasyonu araştırmanın anahtarı haline gelmiştir .

5.4.2. Faz ayırımı

Bio-oil kararlı tek fazlı karışımı oluşturan değişken miktarlarda su içerir. Eğer, bio-oile eşit miktarda su ilave edilirse, yüksek moleküler ağırlıklı, büyük aromatik bileşenler çökeltir. Birçok aromatik bileşik biyokütlenin lignin içeriğini gösterdiğinden, çökeltme daha çok piroliz lignin olarak bilinir. Hammaddenin hemiselüloz içeriğinden türetilmiş organik asitlerin varlığı yüzünden piroliz sıvıları oldukça aşındırıcıdır .

5.4.3. Konteynerlerin korozyonu

Bio-oil fazla asit içerir (pH değeri 3 ten az) ve önemli miktarda su ve metal iyonlar barındırır. Piroлиз reaktörün herhangi bir parçası, paslanmaz çelik yerine metalden yapılmış ise, önemli miktarda metal bio yağ içerisinde bulunabilir. Bu metaller büyük ihtimalle piroliz reaktörden süzülür ya da ikincil kurulumlardır. Alüminyum ve daha az derecede, bakır bio-oil ile aşındırılabilir ki burada SS 316 etkili değildir [57].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, endüstriyel açıdan kullanımı bulunmayan ve tamamen atıklardan oluşan arpa, saman kısmı ve tanelerinden besin amaçlı faydalanılan mısır bitkisinin koçanı biyokütle adayları olarak seçilmiştir. Yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle adaylarının sabit yataklı reaktörde sürüklemeli gaz ortamında hızlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Öncelikli olarak, ortalama partikül boyutundaki biyokütle örneklerinin kısa, bileşen ve elementel analizleri yapılarak yapılarındaki nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve selüloz, hemiselüloz, lignin, ve ekstraktif miktarları ile elementel özellikleri ve ısıl değerleri belirlenmiştir.

Piroliz deneylerinin; ilk aşamasında biyokütle adaylarının sabit yatak reaktörde 100cm³/dk azot akış hızı, 300°C/dk ısıtma hızı ve ortalama parçacık boyutunda maksimum sıvı ürün verimi temelinde 300, 400, 500, 600, 700 ve 800°C piroliz sıcaklıklarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu deneylerden maksimum sıvı ürün verimi göz önüne alınarak her bir biyokütle örneği için en uygun piroliz sıcaklığı belirlenmiştir.

İkinci aşamada; belirlenen en uygun piroliz sıcaklığı, ortalama partikül boyutu ve 300°C/dak ısıtma hızında yine maksimum sıvı ürün temelinde 50, 100, 200, 400 ve 800 cm³/dk azot akış hızlarının etkisi araştırılmıştır.

Deneysel aşamanın üçüncü ve son aşaması ise belirlenen piroliz sıcaklığı, azot akış hızı ve ortalama parçacık boyutu sabit tutularak 100, 300, 500 ve 700°C/dak ısıtma hızlarında piroliz işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen tüm veriler değerlendirilmiş; maksimum sıvı ürün verimini sağlayan piroliz koşulları saptanmıştır.

Yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elemental analizleri yapılmış, bu kapsamda ısıl değerleri belirlenmiş, FTIR spektrumları alınmış ve GC/MS sonuçları değerlendirilmiştir.

6.1. Deneyde Kullanılan Biyokütle Adaylarının Özellikleri

Deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütle adaylarından yulaf samanı ve mısır koçanı Edirne ilimizden temin edilmiştir. Bitkiler laboratuvarda kurumaya bırakılmıştır. Deneylerde, öğütülerek ortalama parçacık boyutuna getirilen hammaddeler kullanılmıştır.

6.1.1. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örneklerden saat camının üzerine %0,2 duyarlılıkla bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneklerin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2)/g_2] \times 10 \quad (6.1)$$

Burada;

g_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

g_2 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlık (g)

6.1.2. Kül miktarı tayini

Kül miktarı tayini için öncelikle porselen kroze ve kapağı sabit tartıma getirilmelidir. Bu nedenle boş bir kroze ve kapağı 600°C ' deki fırına konular, fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulur ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işleme devam edilir. Önceden öğütülerek hazırlanmış hammaddelerden yaklaşık 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular. Daha sonra kroze ile birlikte tartımı alınan örnek, $100-105^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanmış olan etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkarılan krozenin kapağı kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir. Soğutma ve tartım işlemleri sırasında krozenin ve biyokütle adayının havanın nemini absorblanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze

ve kapı ile birlikte tartımlardan kroze+kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur.

Kroze içindeki biyokütle adayı kapağı açık olarak 580-600°C 'ye ayarlanmış fırında yakılır. Bu işlemden sonra fırından çıkarılan krozenin kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül miktarı ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

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

Burada;

g₁: Kül ağırlığı (g)

g₂: Fırındaki kuru örneğin ağırlığı (g)

6.1.3. Uçucu madde miktarı tayini

Krozeler sabit tartıma getirildikten sonra, içine biyokütle örneğinden 0,1 mg hassasiyetle yaklaşık 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C' deki fırına konulur. Biyokütle örneğinin yanmamasına dikkat edilir. Kroze fırında 7 dakika bekledikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde soğutulur ve tartıma alınır. Soğutma işleminin 15 dakikayı geçmemesine dikkat edilmelidir. Biyokütle örneğindeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır;

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

Burada;

g₁: Kullanılan biyokütle örneğinin ağırlığı (g)

g₂: Biyokütle örneğinin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: Kullanılan biyokütle örneğinin nem yüzdesi

Uçucu madde belirlendikten sonra, sabit karbon miktarı aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\text{nem+kül+uçucu madde}) \quad (6.4)$$

6.1.4. Ekstrakte edilenlerin miktar tayini

Kurutulmuş olan örnekten bir miktar tartılır (g_0) ve hacimce 2:1 oranında hazırlanmış olan benzen / etanol karışımı ile sabit sıcaklıkta, yaklaşık 3 saat süreyle Soxhlet ekstraksiyon sistemi ile ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sonunda geriye kalan örnek havada kurutulduktan sonra, sıcaklığı 105-110°C aralığında etüvde sabit tartıma gelinceye karda bekletilir. Sabit tartıma gelen örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak (g_1) ekstrakte edilenlerin miktarı, aşağıdaki formül ile hesaplanır (88).

$$\text{Ekstrakte edilenler (\%)} = (g_0 - g_1) / g_0 \times 100 \quad (6.5)$$

Burada;

g_0 : Başlangıçta alınan biyokütle örneğinin ağırlığı (g)

g_1 : Biyokütle örneğinin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

6.1.5. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstrakte edilenlerin analizi sonucu geriye kalan örnekten bir miktar alınarak (g_1) bir erlenin içerisine konulur ve üzerine 150 ml. NaOH zeltisi (20g/l) eklenerek su banyosunda 3,5 saat süreyle ısıtılır. Filtre edildikten sonra hiç Na⁺ iyonu kalmayıncaya kadar yıkanır ve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Sabit tartıma gelen örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılır (g_2) ve hemiselüloz miktarı eşitlikten bulunur (88).

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2)] / g_0 \times 100 \quad (6.6)$$

Burada;

g_0 : Başlangıçta alınan biyokütle örneğinin ağırlığı (g)

g_1 : Ekstrakte edilenler deneyi sonunda kalan artıktan alınan örnek miktarı (g)

g.: Biyokütle örneğinin kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

6.1.6. Lignin miktarı tayini

Ekstrakte edilenler deneyi sonunda geriye kalan artıktan 1g. alınarak önceden tartımı alınmış bir erlenin içerisine konulur ve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Desikatörde soğutulan örnek tartılır(g₃). Örnek üzerine 30 ml. %72'lik sülfürik asit ilave edilerek, 8–15°C'de 24 saat süreyle bekletilir. Daha sonra, başka bir erlene transfer edilerek 300 ml. Saf su ile seyreltilir ve su banyosunda 1 saat süre ile ısıtılır. Soğuduktan sonra, süzgeç kâğıdında geriye kalan tortu, süzüntüde hiç sülfat iyonu kalmayacak şekilde yıkanır.(sülfat iyonu varlığı %10'luk baryum klorürü çözeltisi ile kontrol edilir). Süzgeç kâğıdında geriye kalan örnek, sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, desikatörde oda sıcaklığında soğutulur ve tartılır. Örnekteki lignin miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanır (88).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = [g_3 \times (1 - \text{ekstrakte edilenler})] / g_1 \times 100 \quad (6.7)$$

Burada;

g₁: Ekstrakte edilenler deneyi sonunda kalan artıktan alınan örnek miktarı (g)

g₃: Biyokütle örneğinin kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

6.1.7. Selüloz miktar tayini

Selüloz miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$\text{Selüloz miktarı} = 100 - (\text{ekstrakte edilenler} + \text{hemiselüloz} + \text{lignin}) \quad (6.8)$$

6.1.8. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elemental analiz, Anadolu Üniversitesi

Mühendislik- Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

6.1.9 Hammaddenin ısı değeri belirlenmesi

Hammaddenin ısı değeri Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında belirlenen azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarları kullanılarak Dulong formülü yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Kalorifik değer (Mj/kg)} = 33,83 \times C + 144,3 \times (\text{H-O}/8) + 9,42 \times S \quad (6.9)$$

6.2. Biyokütlelerin Hızlı Pirolizi

Piroliz çalışmalarında reaktör sistemi olarak sürüklemeli ince borsal sabit yatak reaktör kullanılmıştır. Reaktör 80 mm iç çapa ve 90 cm uzunluğa sahip olup sürükleyici gaz olarak azot kullanılmıştır. Ortalama parçacık boyutunda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın (300, 400, 500, 600, 700, 800°C), azot akış hızının (50, 100, 200, 400, 800 cm³/dak) ve ısıtma hızının (100, 300, 500, 700°C/dak) piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir.

Sürüklemeli sabit yatak reaktörünün kullanıldığı deney düzeneği fotoğrafı Şekil 6.1’de, aynı düzeneğin çizimsel gösterimi ve her bir birinin adları ise Şekil 6.2 ‘de sunulmuştur.

Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacı ile borsal reaktörün ortasında bulunan K tipinde (2,5 mm dış çapında) ısı çifti ile (termocouple) yatağın hemen üstünden sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir.

Deneylerde kullanılan parametreler Commander-300 kontrol ünitesi ile kontrol edilmiştir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanlarıdır.

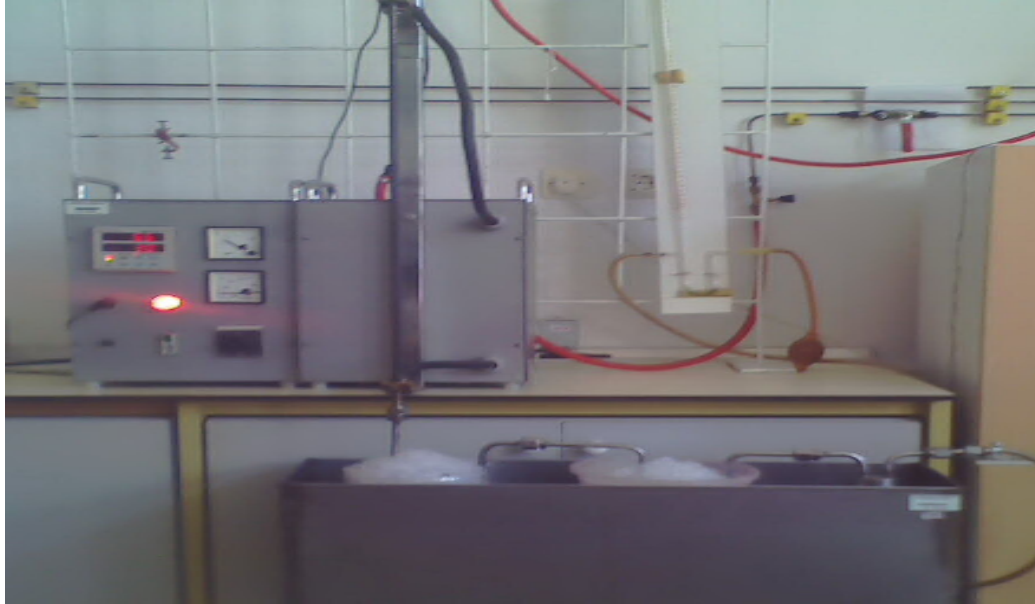
Hızlı pirolizde kullanılan hammaddeler, değirmende öğütülmüş ve ortalama parçacık boyutuna getirilerek 3 gram tartılmış, reaktörün içerisine yerleştirilen

çelik yününün üzerine konulmuştur. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantıları yapılarak deneyler sürdürülmüştür.

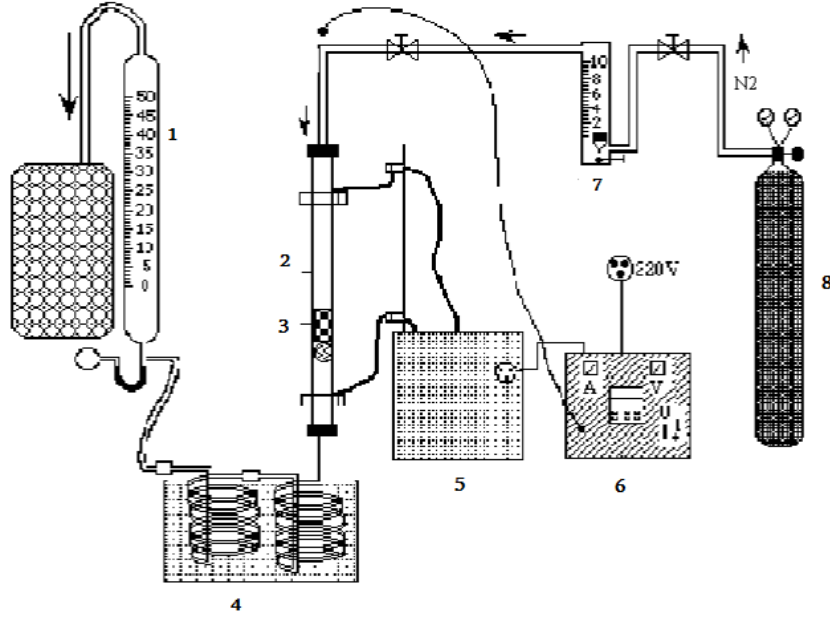
Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı ayarlanmıştır. Kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızının sabit kalması sağlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için 10 dakika daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.

Piroliz işlemi sonunda 0°C'deki treplerde birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı diklorometan ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım Na₂SO₄'ten geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcıda sıvı ürün-diklorometan ayrılmış ve miktarı hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün verimi tartılarak, gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır.

Bütün deneyler kuru külsüz temelde hesaplanmış ve ürün verimleri en az iki deneyin ortalaması alınarak belirlenmiştir.



Şekil 6.9. Hızlı piroliz deney düzeneği fotoğrafı



Şekil 6.10. Deney düzeneği çizimi

- | | |
|--------------------------------------|--------------------|
| 1. Sabun akış ölçer | 5. Güç ünitesi |
| 2. Reaktör | 6. Kontrol ünitesi |
| 3. Biyokütle | 7. Rotametre |
| 4. Sıvı toplama tırnakları (trepler) | 8. Azot tüpü |

6.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

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

6.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

Deneyler sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi laboratuvarlarında CHNS-O Carlo Erba EA 1108 cihazında yapılmıştır.

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

Piroliz sıvı ürünlerinin fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FTIR spektrumları Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 2000 spektrometresinde KBr pencereler yardımıyla alınmıştır.

6.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizleri

Piroliz sıvı ürünlerinin yapılarını aydınlatmak amacıyla HP 5975 quadropole dedektörlü HP 7890 gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Cihazda 0,25 µm kalınlıkta %5 phenyl-methyl polysiloxane (HP-5), 30m x 0,25mm kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak ise dakikada 1,2 ml akış hızında helyum kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 45°C'de seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 45°C'den 290°C'ye dakikada 5°C sıcaklık yükseltilmesiyle ulaşılmış ve bu sıcaklıkta da 10 dakika bekletilmiştir.

Kromatografik pikler WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiştir. Pik yüzdeleri ise, TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından hesaplanmıştır.

7.DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Yapılan tüm deneylerle ilgili sonuçlar bu bölümde verilmiştir. Öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle örneklerinin özelliklerini belirlemek için kısa ve bileşen analizi sonuçları, daha sonra ise yine biyokütlelerin elementel analiz sonuçları ve bu analiz sonucu Dulong formülüne göre hesaplanan ısı değerleri verilmiştir. Bu aşamadan sonra piroliz ürün verimlerine sıcaklığın, azot akış hızının ve ısıtma hızının etkilerini saptamak amacı ile yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Son aşamada sıvı ürün karakterize edilmeye çalışılmış, bu amaçla, yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları da detaylı olarak verilmiştir.

7.1. Kullanılan Biyokütlelerin Özellikleri

Yulaf samanı ve mısır koçanı üzerinde gerçekleştirilen nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analiz sonuçları ile hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstrakte edilenlerin miktar tayinleri sırasıyla Çizelge 7.1 ve 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Yulaf samanı ve mısır koçanı kısa analiz sonuçları

Kısa Analiz (% Ağırlıkça)	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
Uçucu Madde	75.9	76.7
Sabit Karbon	0.1	15.7
Kül	17.5	1.2
Nem	6.7	6.4

Parçacık Boyutu (mm)	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
	0,43	0,65

Çizelge 7.2. Yulaf samanı ve mısır koçanı bileşen analiz sonuçları

Bileşen Analizi (% Ağırlıkça)	Yulaf Samanı	Mısır Koçanı
Ekstrakte edilenler	2,2	1,9
Hemiselüloz	49,6	32,1
Selüloz	31,6	52,9
Lignin	16,6	13,1

İki biyokütle örneği içerisinde göze çarpan en önemli nokta; kül miktarları ve sabit karbon miktarlarının birbirlerinden oldukça farklı olduğudur. Yulaf samanı bünyesinde çok fazla kül içermekle birlikte mısır koçanında bu değer oldukça düşüktür.

İki biyokütlenin ekstrakte edilen bileşenleri oldukça az görünmektedir. Selüloz bileşeni ise yulaf samanında az bulunmakla birlikte bu bileşen mısır koçanında daha fazla görünmektedir. Bu bileşen biyokütle içerisinde ortalama %40-50 arasında bulunması gerekirken, yulaf samanı biraz bu aralığın altında kalmaktadır. Buna göre mısır koçanının önemli bir selülozik hammadde olduğu söylenebilir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda lignin aralığı yine %20-25 olarak saptanmış, burada her iki biyokütle örneğinden elde edilen değerler literatüre yakın saptanmıştır.

Çizelge 7.3'te ise yulaf samanı ve mısır koçanının elementel analizleri, bu analize göre belirlenen H/C ve O/C oranları ve yine bu analiz temelinde hesaplanan ısı değerleri verilmiştir. Hesaplamalar kuru külsüz bazda (kkb) yapılmıştır.

Çizelge 7.3. Yulaf samanı ve mısır koçanı elementel analizleri, H/C, O/C oranları ve kalorifik değerleri

Biyokütle	Yulaf	Mısır
C (ağ. %)	48,50	52,69
H (ağ. %)	6,00	6,40
O (ağ. %)	45,10	40,65
N (ağ. %)	0,40	0,26
H/C	1,48	1,46
O/C	0,69	0,58
Isıl Değer (MJ/kg)	16,93	19,73

7.2. Hızlı Piroliz Sonuçları

7.2.1. Sıcaklığın ürün verimlerine etkisi

Yulaf samanı ve mısır koçanı örnekleri kullanılarak yapılan piroliz deneylerinin ilk basamağı; 300 °C/dak ısıtma hızında, 100 cm³/ dak sabit azot akış hızı ve ortalama parçacık boyutunda 300, 400, 500, 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 7.4 ve Çizelge 7.5’de verilmiştir.

Piroliz dönüşümleri incelendiğinde; beklenildiği gibi artan sıcaklık ile katı ürünün sürekli bozunması sonucu dönüşüm de artmış ve bu artış 800°C’ye kadar devam etmiştir.

Gaz ürün verimi orta sıcaklıklarda azalış göstererek artan sıcaklıkla tekrar yükselmiş, çünkü artan sıcaklıkla sıvı ürünün bir kısmı parçalanarak, hammaddenin geri kalan kısmı da artan sıcaklık ile daha fazla bozunarak gaz ürünü maksimize etmiştir.

Maksimum sıvı ürün verimini veren sıcaklık araştırıldığında; her iki biyokütle örneği için de bu kriteri sağlayan sıcaklığın 600°C olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta maksimum sıvı ürün verimleri yulaf samanı ve mısır koçanı için sırasıyla %31,26 ve %32,66 olarak saptanmıştır. Yine çizelgelere bakıldığında en

düşük sıvı ürün verimleri piroliz tepkimelerinin henüz tamamlanmadığından dolayı 300°C’de elde edilmiştir. Orta sıcaklık olarak belirlenen 600°C’nin üzeri sıcaklıklara gidildiğinde sıvı ürünler yeniden parçalanarak gaz ürüne dönüşmüş, bu nedenle de verimleri azalmıştır.

Piroliz reaksiyonlarına etki eden parametreler içerisinde belki de en etken parametre piroliz sıcaklığıdır. Parçalanma, izomerizasyon, dehidrojenasyon, aromatiklaşma, kok oluşumu reaksiyonları sonucu, gaz, char ürünler ve organik bileşenleri içeren sıvı ürünler oluştuğu için tüm bu tepkimelerin meydana gelmesini sağlayan piroliz sıcaklığı önem taşımaktadır.

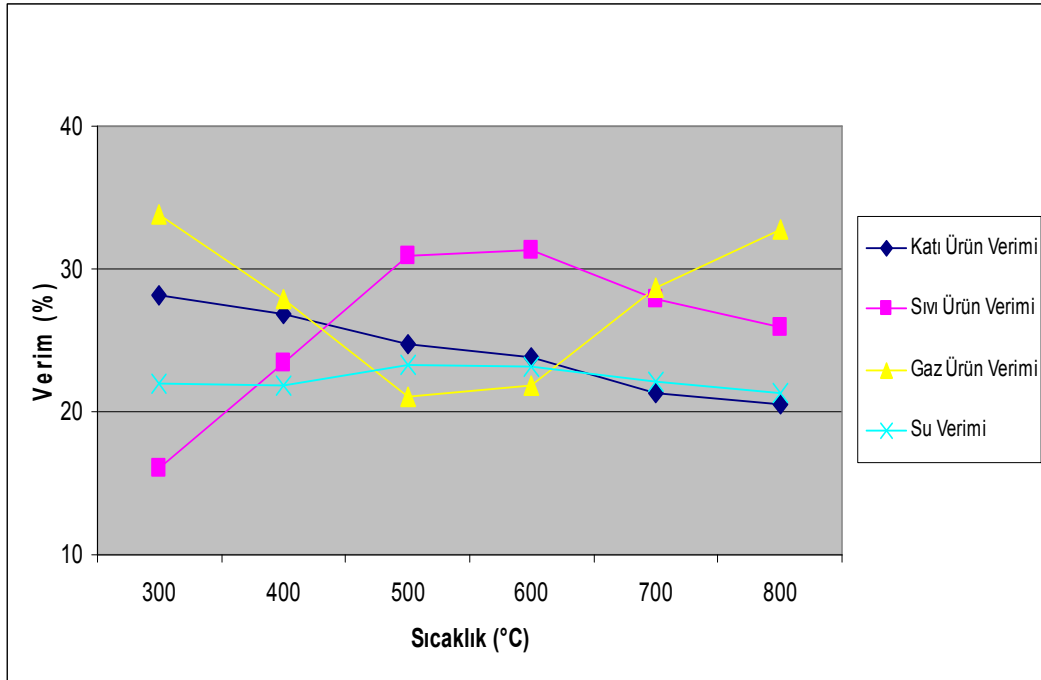
Tüm bu verilere göre çizilen Şekiller; yulaf samanı ve mısır koçanı için sırasıyla Şekil 7.1 ve 7.2’de sunulmuştur.

Çizelge 7.4. Yulaf samanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde sıcaklığın etkisi

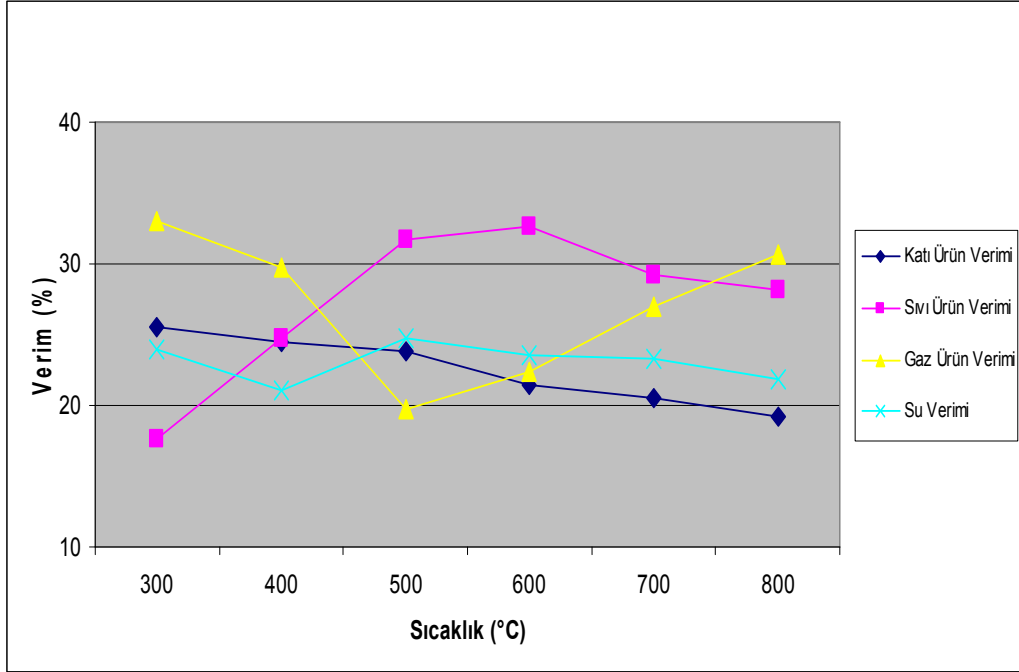
Piroliz Sıcaklığı (°C)	%Dönüşüm	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	71,82	28,18	16,00	33,80	22,02
400	73,10	26,90	23,38	27,88	21,84
500	75,27	24,73	30,86	21,10	23,31
600	76,20	23,80	31,26	21,83	23,11
700	78,67	21,33	27,90	28,63	22,14
800	79,42	20,58	25,96	32,82	21,34

Çizelge 7.5. Mısır koçanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde sıcaklığın etkisi

Piroliz Sıcaklığı (°C)	%Dönüşüm	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
300	74,46	25,54	17,58	32,98	23,90
400	75,57	24,43	24,78	29,68	21,11
500	76,23	23,77	31,75	19,76	24,72
600	78,57	21,43	32,66	22,39	23,52
700	79,74	20,53	29,22	26,92	23,33
800	80,47	19,26	28,14	30,70	21,90



Şekil 7.1. Yulaf samanının piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi



Şekil 7.2. Mısır koçanının piroliz ürün verimlerine sıcaklığın etkisi

7.2.2. Azot akış hızının ürün verimlerine etkisi

Deneilerin ikinci aşaması 300 °C/dak ısıtma hızı, 600°C piroliz sıcaklığı ve ortalama parçacık boyutu parametreleri sabit tutularak 50, 200, 400, 800 cm³/ dak azot akış hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 7.6 ve Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelgeler sıvı ürün verimi göz önüne alınarak incelendiğinde; her iki biyokütle kullanılarak da maksimum sıvı ürün verimine 200 cm³/dak azot akış hızı kullanılarak ulaşılmıştır. Bu şartlar altında yulaf samanı ve mısır koçanından elde edilen maksimum sıvı ürün verimi %31,30 ve %36,39 olarak saptanmıştır. Azot akış hızının 50 den 200 cm³/dak’ya artırılması ile sıvı ürün verimleri yulaf samanı için %9,3 ve mısır koçanı için ise %6,9’ luk artış olarak saptanmıştır. Azot gazının düşük hızlarda kullanımı bile mısır koçanında önemli sıvı ürün artışı yaratmıştır.

Azot gazının inert olmasından dolayı dönüşüm üzerinde önemli etkisi saptanmamış, sıvı ürünleri hızla uzaklaştırarak verimlerinde artış sağlamıştır.

Piroliz reaksiyonlarının gerçekleştiği ortam, piroliz ürün dağılımını etkileyen bir parametredir. Pirolizin azot gibi inert bir gaz ortamında yapılması

reaksiyonda oluşan birincil ürünlerin hızla ortamdan uzaklaştırılmasını sağlayarak, ikincil tepkimelerin oluşmasını engeller. Böylece de inert gaz ortamında sıvı ürün veriminin artması gözlenir.

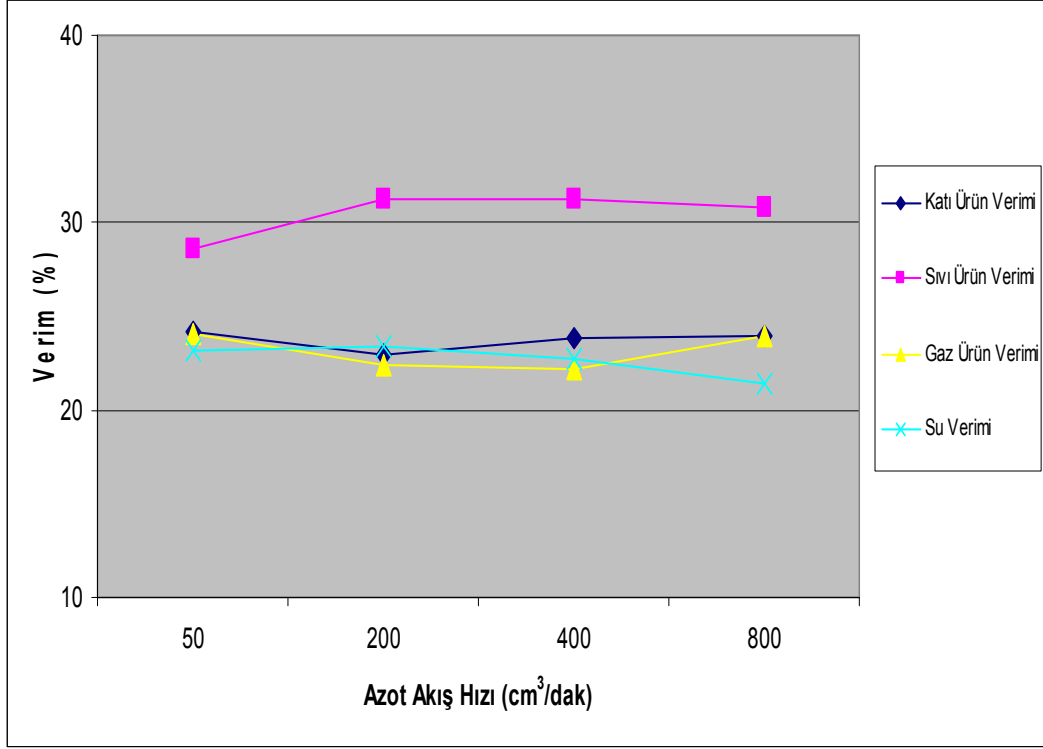
Tüm bu verilere göre çizilen Şekiller; yulaf samanı ve mısır koçanı için sırasıyla Şekil 7.3 ve 7.4'te verilmektedir.

Çizelge 7.6. Yulaf samanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde azot akış hızının etkisi

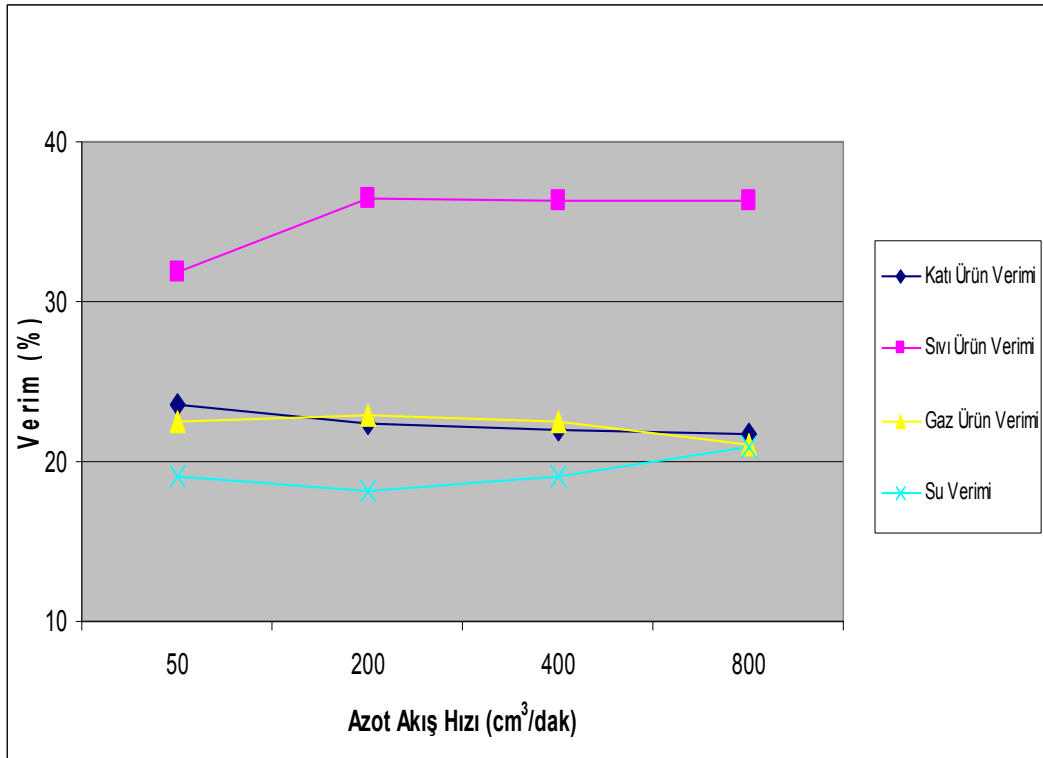
Azot akış hızı (cm ³ /dak)	%Dönüşüm	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
50	75,81	24,19	28,58	24,08	23,15
200	77,07	22,93	31,30	22,42	23,35
400	76,11	23,89	31,22	22,19	22,70
800	76,08	23,92	30,78	23,95	21,35

Çizelge 7.7. Mısır Koçanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde azot akış hızının etkisi

Azot akış hızı (cm ³ /dak)	%Dönüşüm	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
50	76,41	23,59	31,83	22,45	19,13
200	77,67	22,33	36,39	22,95	18,33
400	78,03	21,97	36,34	22,49	19,11
800	78,23	21,77	36,30	21,00	20,93



Şekil 7.3. Yulaf samanının piroliz ürün verimlerine azot akış hızının etkisi



Şekil 7.4. Mısır koçanının piroliz ürün verimlerine azot akış hızının etkisi

7.2.3. Isıtma hızının ürün verimlerine etkisi

Deneilerin son aşaması 200 cm³/ dak azot akış hızı, 600°C piroliz sıcaklığı ve ortalama parçacık boyutu parametreleri sabit tutularak 100, 500 ve 700 °C/dak ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 7.8 ve Çizelge 7.9’de verilmiştir.

Yapılan deneylerde ısıtma hızı arttıkça piroliz dönüşümünde artma gözlenmiştir, dolayısıyla katı ürün verimi azalmıştır. Her iki biyokütle örneği içinde en uygun ısıtma hızı 700°C/dak olarak saptanmıştır. Yulaf samanı için maksimum sıvı ürün verimi %34,38, mısır koçanı için ise %37,85 olarak saptanmıştır.

Sıvı ürünler en düşük değerini beklenildiği gibi 100°C/dak ısıtma hızıyla yulaf samanı için %29,70, mısır koçanı için ise %27,06 değeri ile almıştır.

Başlangıçta oluşan ürünlerin sürekli ısıtılmasıyla ikincil ürünler olarak tabir edilen çeşitli ürünler oluşur. Hızlı ısıtma bu ikincil reaksiyonların azalmasına izin verip, önceden oluşmuş ürünlerin de azalmasına yol açar iken uzun ısıtma süreleri bu reaksiyonların ardı ardına gerçekleşmesine izin verir ve dolayısı ile sıvı ürün verimi artar.

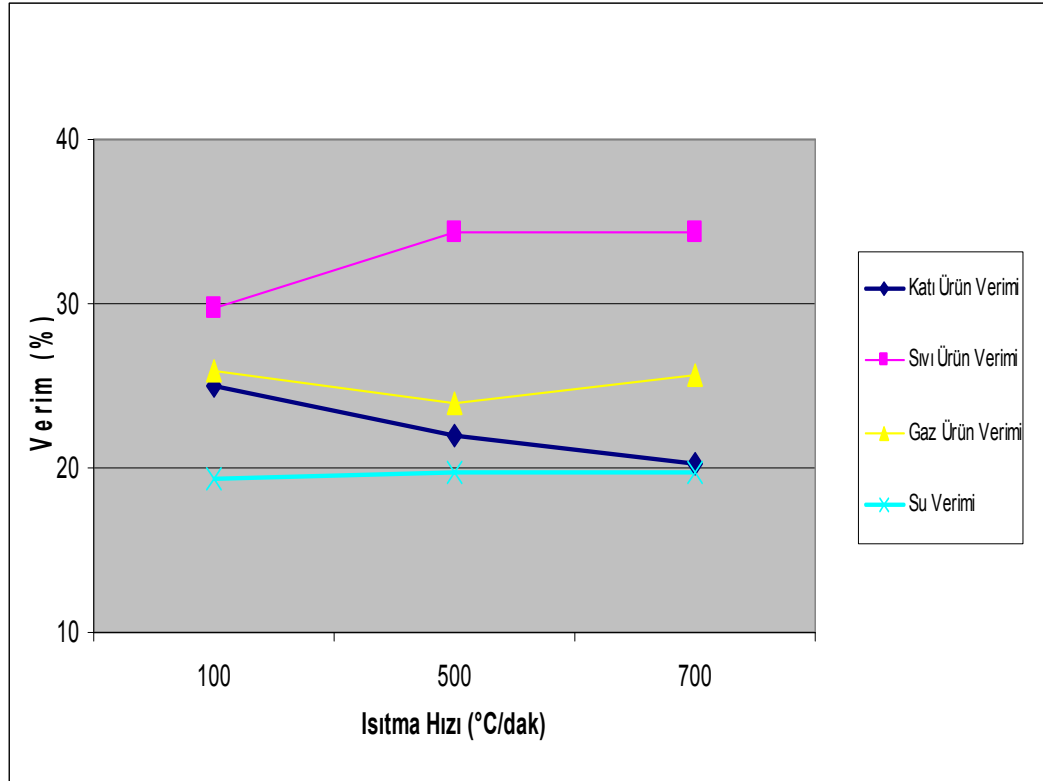
Tüm bu verilere göre çizilen Şekiller; yulaf samanı ve mısır koçanı için sırasıyla Şekil 7.5 ve 7.6’da verilmektedir.

Çizelge 7.8. Yulaf samanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde ısıtma hızının etkisi

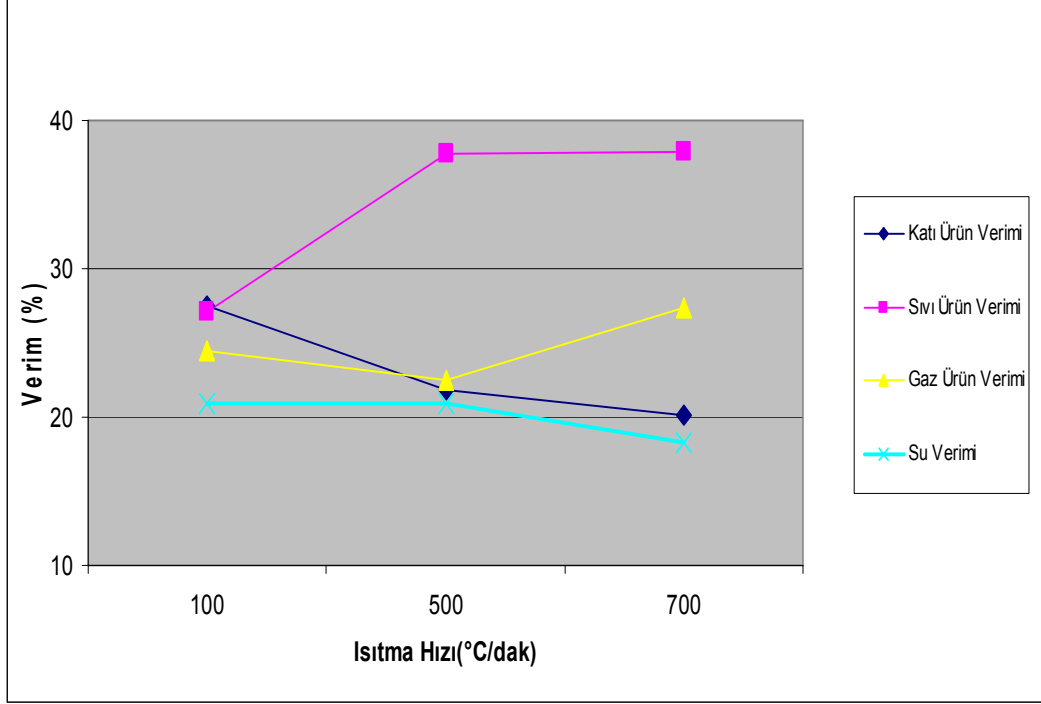
Isıtma hızı (°C/dak)	%Dönüşüm	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
100	74,98	25,02	29,70	25,94	19,34
500	78,00	22,00	34,28	23,98	19,74
700	79,77	20,23	34,38	25,65	19,74

Çizelge 7.9. Mısır koçanı biyokütle örneğinden elde edilen piroliz ürünleri üzerinde ısıtma hızının etkisi

Isıtma hızı (°C/dak)	%Dönüşüm	%Katı	%Sıvı	%Gaz	%Su
100	72,47	27,53	27,06	24,48	20,93
500	78,13	21,87	37,75	22,45	20,93
700	79,85	20,15	37,85	24,72	18,33



Şekil 7.5. Yulaf samanının piroliz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi



Şekil 7.6. Mısır koçanın piroliz ürün verimlerine ısıtma hızının etkisi

7.3. Piroliz Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

7.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları

Yulaf samanı, mısır koçanı biyokütlelerinin farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizleri (kkb) alınmış, Sonuçlar Çizelge 7.10 ve 11’de verilmiştir.

Bu sonuçlara göre düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklıklara gidildikçe C ve H yüzdeleri artmaktadır. Özellikle orta ve yüksek sıcaklıklarda H/C oranlarının ham petrol ile olan benzerliği ($(H/C)_{ham\ petrol}=1,5-2,0$) sentetik sıvı yakıt benzerliği açısından umut vericidir.

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılabilirliği de önemli bir kriterdir. Bunun için yakıtın içerisindeki oksijen yüzdesi önem taşımaktadır. Bir yakıtın oksijen içeriği ne kadar düşük ise o yakıtın kalorifik değeri o kadar yüksektir. Çizelge 7.10 ve 7.11 incelendiğinde oksijen yüzdeleri

sıcaklık arttıkça düşmekte (aynı zamanda O/C oranlarının düşmesinden de anlaşılmaktadır), dolayısı ile de sıvı ürünün kalorifik değeri yükselmektedir. Örnek olarak, piroliz ile oluşan sıvı ürünün ortalama oksijen içeriği kuru temelde ağırlıkça % 35 ve ısıl değeri 20-25 Mj/kg iken burada elde edilen sıvı ürünün oksijen içeriği ve dolayısı ile ısıl değeri özellikle yüksek sıcaklıklarda bu ortalama ile karşılaştırıldığında olumlu sonuç olarak görünmektedir.

Sıcaklık yükseldikçe oksijen içeren bileşikler ileri parçalanma reaksiyonlarına girmekte, oksijen bağlı bulunduğu bileşikten koparak CO₂ ve CO gibi bileşenleri oluşturarak gaz fazına geçmektedir. Aynı etki başka bir çalışmada katalizör ile de gözlenmiştir [52].

Çizelge 7.10. Yulaf samanının farklı sıcaklıklarda hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün Elementel analiz sonuçları

	300 °C	500 °C	800 °C
C	64,72	65,72	68,24
H	7,54	8,22	8,92
O	26,41	24,78	21,63
N	1,33	1,28	1,21
H/C	1,40	1,50	1,57
O/C	0,31	0,28	0,24
Kalorifik Değer (MJ/kg)	28,01	29,62	32,06

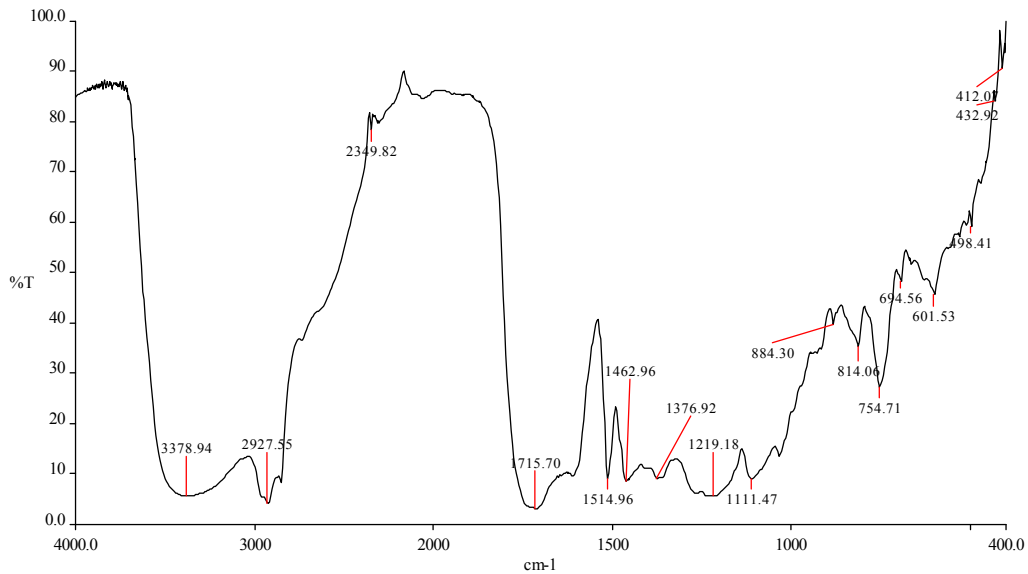
Çizelge 7.11. Mısır koçanının farklı sıcaklıklarda hızlı pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün Elementel analiz sonuçları

Ağırlıkça%	300 °C	500 °C	800 °C
C	62,24	65,34	70,01
H	7,42	8,51	9,14
O	29,19	24,91	19,59
N	1,15	1,24	1,26
H/C	1,43	1,56	1,57
O/C	0,35	0,29	0,21
Kalorifik Değer (MJ/kg)	26,49	29,88	33,33

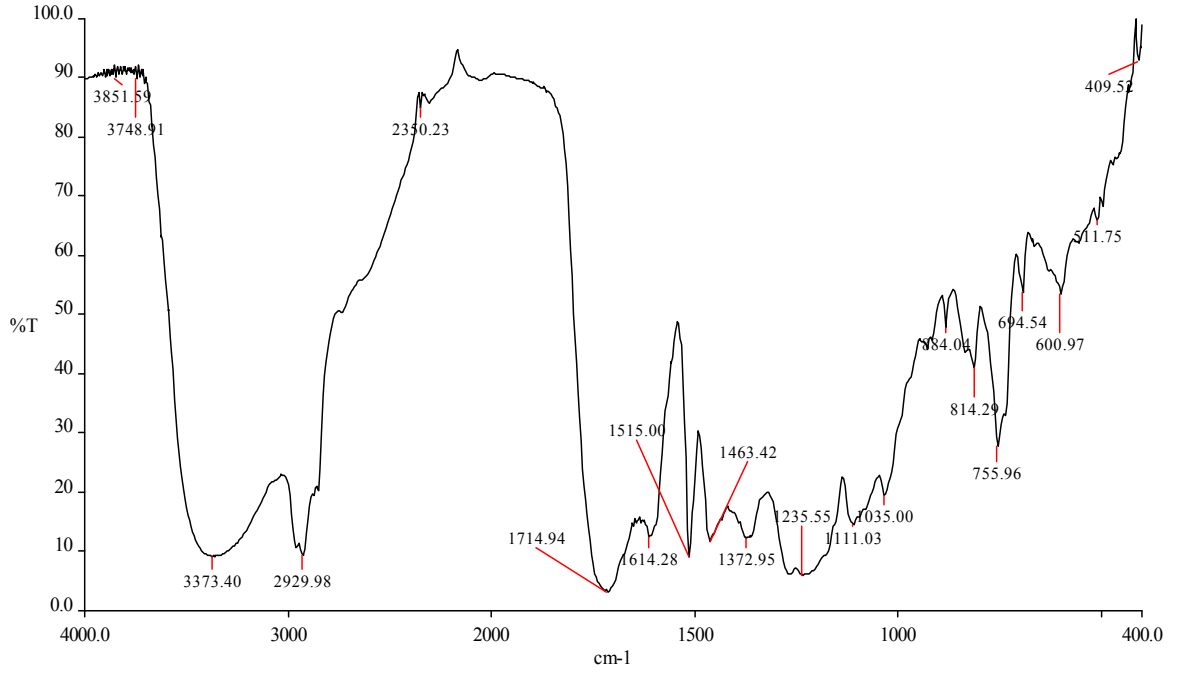
7.3.2. Piroliz sıvı ürünlerinin Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektrumları

Her iki biyokütle örneğinin düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda hızlı pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği fonksiyonel grupların değişmediği saptandığından burada sadece 500°C’de elde edilen spektrumlar incelenmiş ve yulaf samanından elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu Şekil 7.7, mısır koçanından elde edilen ise Şekil 7.8’de sunulmuştur.

Sıvı ürünlerin FTIR spektrumları incelendiğinde; 3350 cm⁻¹ dolaylarında merkezlenen, yayvan, O-H gerilim titreşim bandı gözlenmiş olup, fenolik O-H’den dolayı genişlemiştir. 2850-2935 cm⁻¹ civarlarında alifatik CH₃ gruplarının C-H gerilim titreşim bantları, 1715 cm⁻¹ dolaylarında ketonun karbonil titreşim bantları, ayrıca 1610 cm⁻¹’de zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bandı gözlenmiştir. 1460 cm⁻¹’de alifatik CH₃ gruplarının C-H titreşim bantları, 1463 cm⁻¹’de alifatik CH₂ gruplarının makaslama titreşim bantları, 1363-1378 cm⁻¹ arasında alifatik CH₃ gruplarının simetrik C-H bükülme titreşim bantları, 1215-1220 cm⁻¹’de eter (C-O) gerilim titreşim bantları, 1219-1238 cm⁻¹’de O-H bükülme titreşim bantları, 1096-1112 cm⁻¹ arasında ketonun karbonil bükülme titreşim bantları, 1036 cm⁻¹ civarlarında düzlem içi C-H bükülme titreşim bantları, 930 cm⁻¹’de düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bantları ve 755 cm⁻¹’de zayıf pik rocking bantları gözlenmiştir.



Şekil 7.7. Yulaf samanının 500°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu

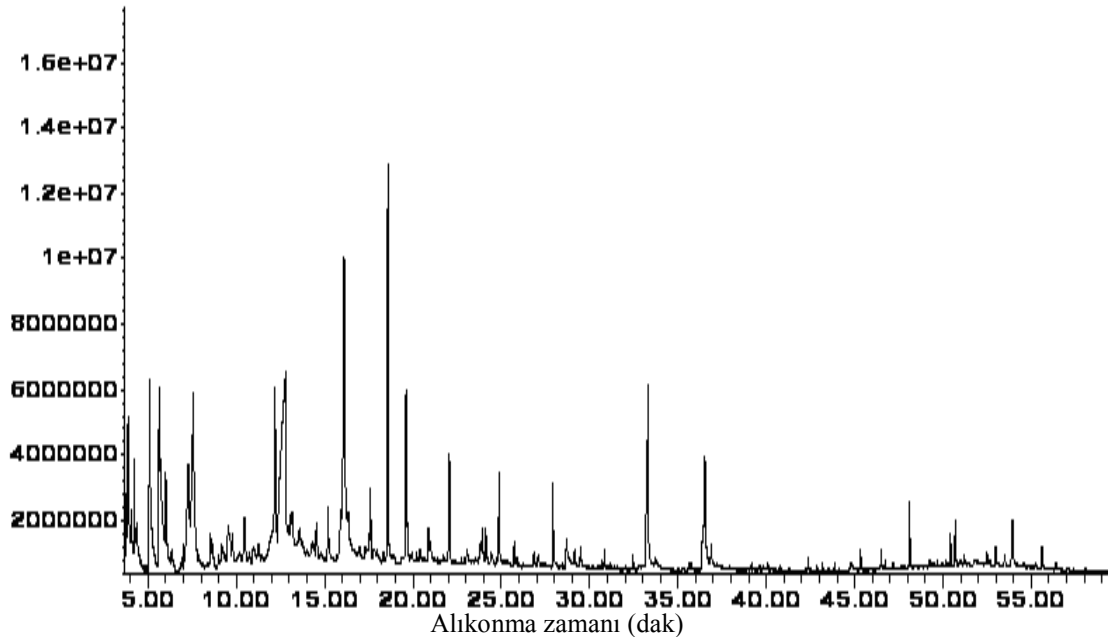


Şekil 7.8. Mısır koçanının 500°C’de pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR spektrumu

7.3.3. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analiz sonuçları

Her iki biyokütlenin düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerinin yapılarını detaylı aydınlatmak amacı ile elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği bileşikler GC/MS yardımıyla incelenmiştir. Yulaf samanından düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünün kromatogramları Şekil 7.9-11 arasında, mısır koçanından yine aynı sıcaklıklarda elde edilenler ise Şekil 7.12-14 arasında verilmiştir.

Kromatografik pikler WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiş olup, pik yüzdeleri ise TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından hesaplanmış ve yulaf samanının düşük, orta ve yüksek sıcaklıklarda içermiş oldukları bileşikler Çizelge 7.12–14 arasında, mısır koçanının aynı sıcaklıklarda içermiş oldukları bileşikler ise 7.15-17 arasında sunulmuştur.



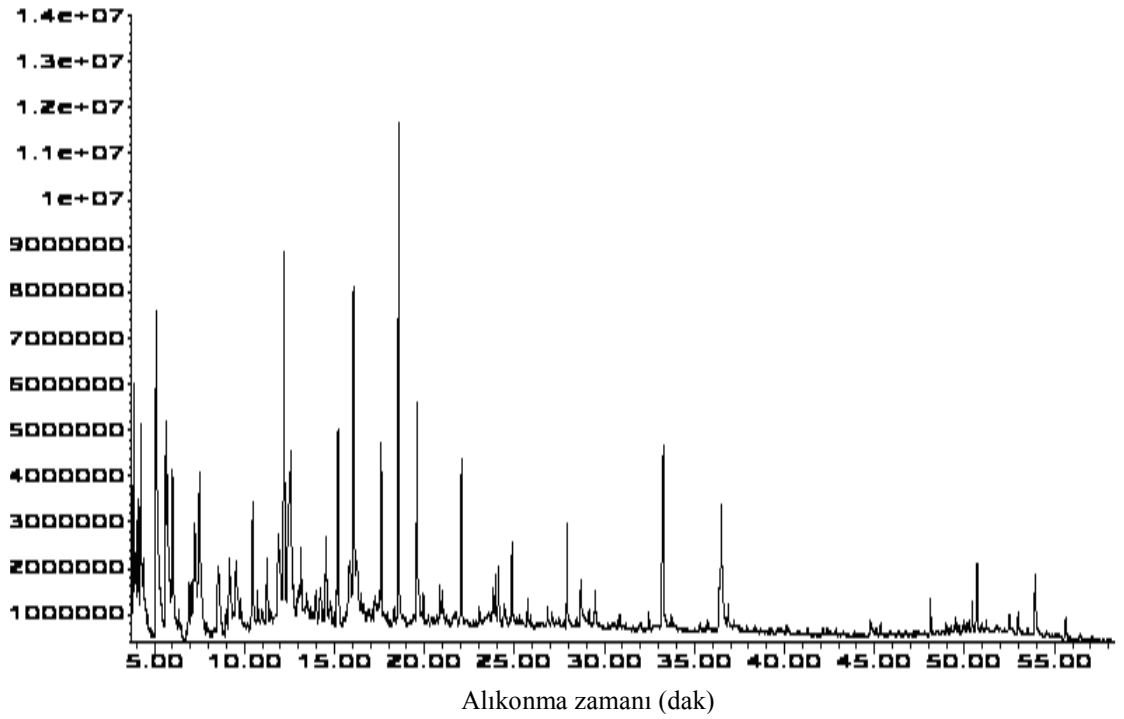
Şekil 7.9. Yulaf samanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 7.12. Yulaf samanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi

ALIKONMA ZAMANI (dak)	BİLEŞİK ADI	% ALAN	%Benzerlik
3,79	1-hydroxy-2-butanone	0,74	38
3,86	Acetic acid, methyl ester	1,41	37
3,92	Acetic acid, 2-ethylbutyl ester	0,86	47
4,06	Pentanal	0,60	59
4,23	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,13	46
5,08	2-Furancarboxaldehyde	5,57	94
5,65	2-Furanmethanol	7,30	95
6,00	2-Propanone-1-(acetyloxy)	1,99	64
7,28	Dihydropyran	4,64	80
7,58	1,2-Cyclopentanedione	7,78	86
8,52	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0,22	92
9,54	2,4-Imidazolidinedinone, 3-	0,48	72

	methyl		
10,46	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1,25	95
12,19	Phenol, 2-methoxy-	5,95	95
12,80	1,3-propanediamine, N-methyl-	15,15	59
13,08	1-piperidinecarboxaldehyde	0,82	50
13,17	3-hydroxy-5-methyl-4H-pyran-4-one	0,79	49
14,53	Phenol-4-ethyl	0,74	94
15,19	2-methoxy-4-methylphenol	1,12	97
15,93	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	1,57	64
16,10	4-vinyl phenol	9,97	90
16,33	Catecholborane	1,31	43
17,59	Benzeneethanol, 2-methoxy-	1,03	94
18,58	2-methoxy-4-vinyl phenol	6,74	96
19,61	Phenol,2,6-dimethoxy-	2,07	93
20,88	Benzaldehyde,4-hydroxy-3-methoxy-	0,50	97
22,06	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1,93	96
23,94	2,3,5-Trimethoxytoluene	0,55	83
24,11	Homovanillyl alcohol	0,70	72
24,87	2,6-dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone	1,24	90
27,93	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1,08	94
28,68	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0,61	86
33,32	Hexadecanoic acid	5,28	99
36,42	9,12-Octadecadienoic acid	0,91	99
36,53	9-Octadecenoic acid	2,92	99

48,11	Nonacosane	0,88	96
50,44	Brucine	0,43	25
50,70	Triacontane	0,71	98
53,93	Cholest-5-en-3,ol,23-ethyl-	1,04	99

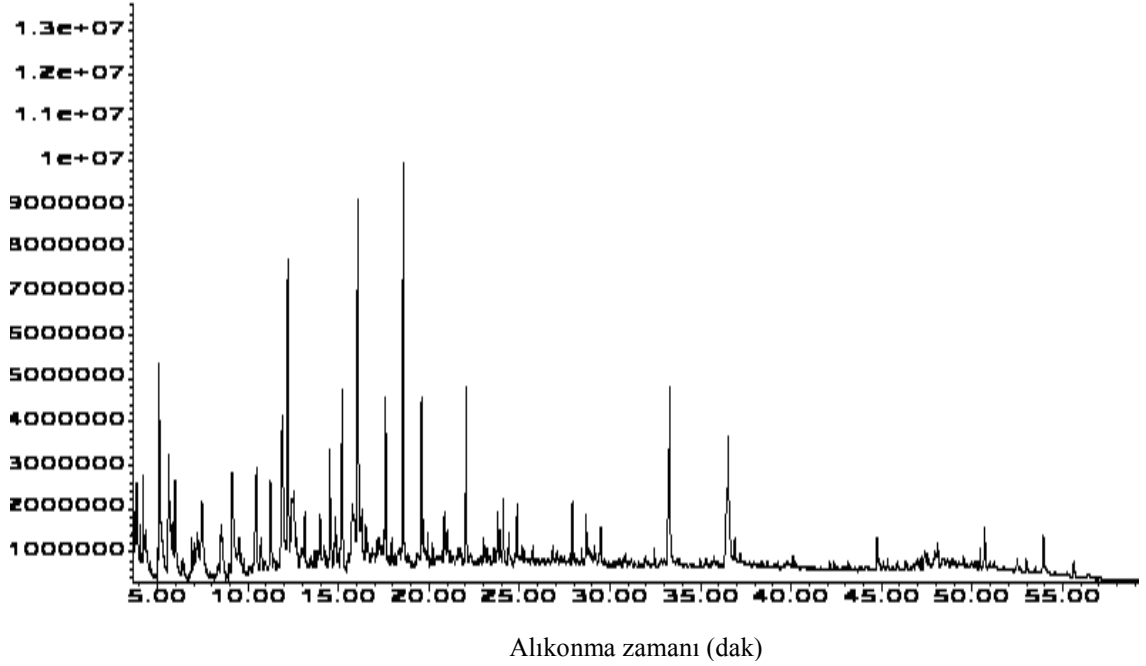


Şekil 7.10. Yulaf samanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 7.13. Yulaf samannının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi

ALIKONMA ZAMANI (dak)	BİLEŞİK ADI	% ALAN	%Benzerlik
3,79	1-hydroxy-2-butanone	0,96	38
3,86	Acetic acid, methyl ester	1,86	37
3,92	1,2-Ethandiol, monoacetate	1,08	27
4,07	Butanedial	1,32	53
4,25	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	2,54	38
4,38	Thiophene	0,62	38
5,03	2-methylbut-3-en-2-ol	0,37	50
5,08	2-Furancarboxaldehyde	2,67	95
5,13	2-Cyclopenten-1-one	5,88	64
5,63	2-Furanmethanol	6,68	95
6,00	2-Propanone-1-(acetyloxy)	2,36	64
6,90	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,96	93
7,03	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0,83	64
7,24	Dihdropyran	4,06	72
7,52	1,2-Cyclopentanedione	5,49	86
8,52	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0,23	94
8,56	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,18	95
9,16	Phenol	1,70	93
9,54	2,4-Imidazolidinedinne, 3-methyl	0,72	59
10,48	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	2,62	96
11,24	Phenol, 2-methyl-	1,05	96
11,89	Phenol, 4-methyl-	2,83	96
12,20	Phenol, 2-methoxy-	5,72	95

12,60	1,3-propanediamine, N-methyl-	7,43	59
13,15	2-cyclohexen-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,93	97
14,52	Phenol-4-ethyl	1,52	93
15,20	2-methoxy-4-methylphenol	2,58	97
15,84	1,2-Benzenediol	1,96	35
16,06	4-vinyl phenol	6,05	90
16,27	Benzofuran,2,3-dihydro	1,43	30
17,60	Benzeneethanol, 2-methoxy-	1,83	95
18,58	2-methoxy-4-vinyl phenol	6,14	96
19,58	Phenol,2,6-dimethoxy-	2,31	91
22,06	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	2,31	97
23,94	2,3,5-Trimethoxytoluene	0,54	86
24,10	Homovanillyl alcohol	0,80	72
24,86	2,6-dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone	0,88	90
27,93	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,95	93
28,69	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0,53	92
33,28	Hexadecanoic acid	3,61	99
36,40	9,12-Octadecadienoic acid	0,82	98
36,51	9-Octadecenoic acid	2,71	99
50,71	Stigmastan-3,5-dien	0,92	86
53,93	Cholest-5-en-3,ol,23-ethyl-	1,00	99



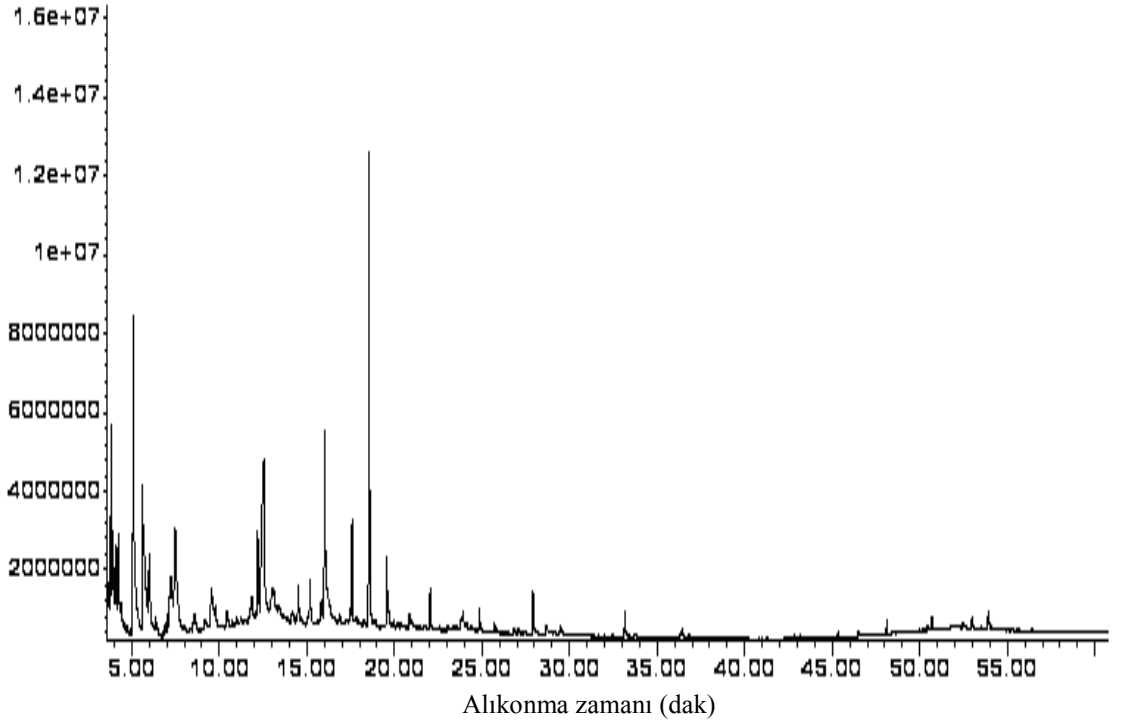
Şekil 7.11. Yulaf samanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 7.14. Yulaf samanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi

ALIKONMA ZAMANI (dak)	BİLEŞİK ADI	% ALAN	%Benzerlik
3,66	Toluene	0,49	92
3,79	1-hydroxy-2-butanone	0,60	35
3,85	Acetic acid, methyl ester	0,76	32
4,22	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,06	9
5,08	2-Furancarboxaldehyde	6,95	94
5,64	2-Furanmethanol	3,82	96
5,98	2-Propanone-1-(acetyloxy)	2,12	53
6,88	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,90	90
7,20	2(5H)-Furanone	2,15	49
7,46	1,2-Cyclopentanedione	3,06	80
8,53	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,55	93
9,12	Phenol	3,25	90

10,48	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	3,45	97
11,24	Phenol, 2-methyl-	1,94	96
11,89	Phenol, 4-methyl-	5,48	97
12,20	Phenol, 2-methoxy-	5,95	95
12,48	1,3-propanediamine, N-methyl-	4,41	50
13,14	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,85	96
13,96	Phenol, 2,4-dimethyl-	1,54	96
14,52	Phenol-4-ethyl	2,25	93
14,58	Phenol, 3-ethyl-	1,02	90
14,85	Azulene	1,05	76
15,19	2-methoxy-4-methylphenol	3,49	97
15,80	1,2-Benzenediol	2,56	90
16,08	4-vinyl phenol	8,49	90
17,60	Benzeneethanol, 2-methoxy-	2,55	95
18,59	2-methoxy-4-vinyl phenol	7,53	96
19,59	Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,18	93
20,85	Vanillin	0,86	95
22,07	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	3,12	96
23,81	2,3,5-Trimethoxytoluene	1,09	64
24,11	Homovanillyl alcohol	0,93	72
24,87	2,6-dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone	0,68	90
27,93	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,78	93
28,68	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0,70	50
33,32	Hexadecanoic acid	5,43	99

36,43	9,12-Octadecadienoic acid	1,43	99
36,54	9-Octadecenoic acid	3,93	99
50,71	Stigmastan-3,5-dien	0,73	64

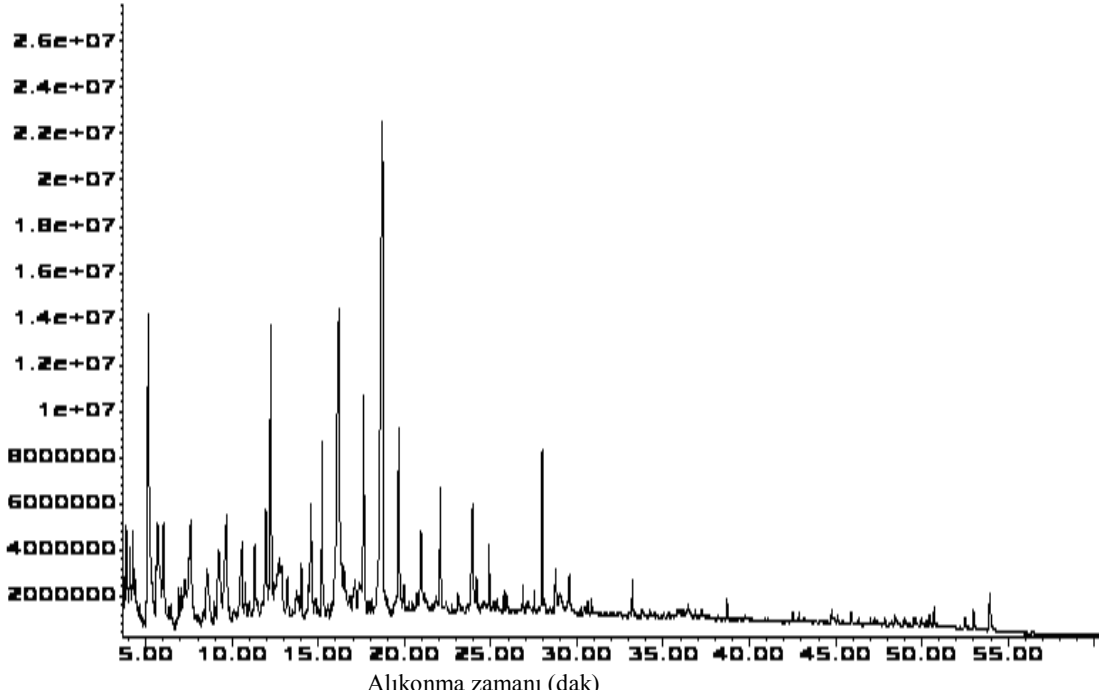


Şekil 7.12. Mısır koçanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 7.15. Mısır koçanının 300°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi

ALIKONMA ZAMANI (dak)	BİLEŞİK ADI	% ALAN	% Benzerlik
3,79	1-hydroxy-2-butanone	1,42	38
3,86	Acetic acid, methyl ester	3,26	37
4,06	Hexanol-5-D2	1,50	56
4,22	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,86	32
5,08	2-Furancarboxaldehyde	13,86	95
5,70	2-Furanmethanol	10,77	96
6,00	2-Propanone-1-(acetyloxy)	3,11	58
7,24	Dihydropyran	5,04	50
7,49	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-	9,31	74
9,56	2,4-Imidazolidinedinne, 3-methyl	2,15	64
12,19	Phenol, 2-methoxy-	3,83	94

12,56	Pentanal	13,65	59
14,50	Phenol-4-ethyl	1,25	93
15,18	2-methoxy-4-methylphenol	1,49	97
16,01	4-vinyl phenol	7,76	90
17,59	Benzeneethanol, 2-methoxy-	2,39	95
18,56	2-methoxy-4-vinyl phenol	12,98	96
19,57	Phenol,2,6-dimethoxy-	1,84	93
22,04	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1,41	98
27,91	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1,12	94



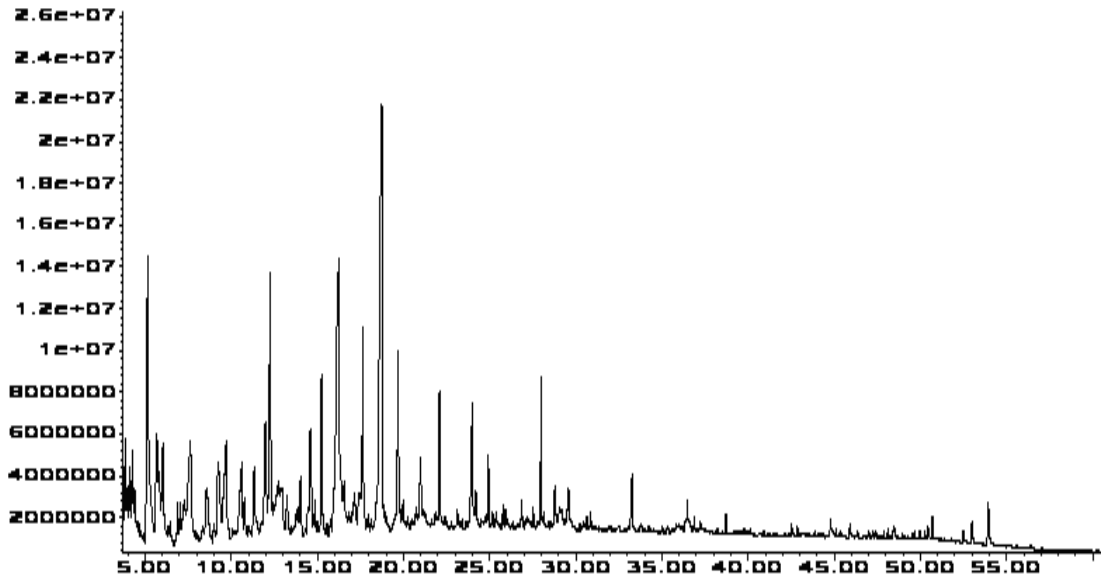
Şekil 7.13. Mısır koçanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 7.16. Mısır koçanının 500°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi

ALIKONMA ZAMANI (dak)	BİLEŞİK ADI	% ALAN	% Benzerlik
3,80	1-hydroxy-2-butanone	0,30	38
3,86	Acetic acid, methyl ester	0,63	37
3,92	Furan,2,3-dihydro-5-methyl-	0,46	40
4,09	Pentanal	0,90	72
4,27	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,30	47
4,39	5-hydroxypentan-2-one	0,49	47
5,15	2-Furancarboxaldehyde	8,59	87
5,70	2-Furanmethanol	3,53	94
6,02	2-Propanone-1-(acetyloxy)	1,70	53
6,89	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	0,52	91
7,02	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0,42	80

7,26	Dihydropyran	1,68	53
7,61	1,2-Cyclopentanedione	3,84	86
8,55	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	1,17	91
8,61	4-hexenoic acid ethyl ester, 2,2,5-trimethyl-,	0,85	38
8,98	4-methyl-2-oxo-(1H)-pyrimidine	0,33	49
9,21	Phenol	2,33	91
9,68	2,4-Imidazolidinedinne, 3-methyl	2,88	72
10,59	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	2,27	97
10,75	3-octyne	0,49	64
11,31	Phenol, 2-methyl-	1,08	97
11,96	Phenol, 4-methyl-	2,55	97
12,26	Phenol, 2-methoxy-	5,82	95
12,45	Thiophene, 3-ethyl-	0,51	25
12,80	1,3-propanediamine, N-methyl-	3,73	53
13,21	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,85	96
13,71	Phenol, 2-ethyl-	0,66	86
14,00	Phenol, 2,4-dimethyl-	0,92	96
14,44	(1 ^o butenyl)thiophene	0,52	64
14,57	Phenol-4-ethyl	2,21	93
15,23	2-methoxy-4-methylphenol	2,38	97
16,19	4-vinyl phenol	10,95	83
16,32	Benzofuran,2,3-dihydro-	0,65	38
16,44	2,3-Anhydro-d-mannosan	0,51	70
16,54	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	0,57	55

17,12	Phenol, 4-(2-aminoethyl)-	0,83	18
17,36	1,2-benzenediol, 3-methoxy-	0,42	90
17,64	Benzeneethanol, 2-methoxy-	2,90	95
18,73	2-methoxy-4-vinyl phenol	13,38	96
19,67	Phenol,2,6-dimethoxy-	2,52	93
20,96	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy-	1,25	95
22,07	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1,59	96
23,95	Evadone	2,58	70
24,18	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,38	76
24,91	2,6-dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone	0,63	86
26,26	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,54	97
27,51	Ethyl homovanillate	0,19	53
27,98	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1,60	94
28,76	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0,63	70
29,56	1-Butanone, 1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)-	0,67	76
33,22	Hexadecanoic acid	0,42	99
38,70	Diaveridine	0,22	90
53,94	Cholest-5-en-3,ol,23-ethyl-	0,68	99



Alıkonma zamanı (dak)

Şekil 7.14. Mısır koçanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 7.17. Mısır koçanının 800°C’de elde edilen sıvı ürünün bileşimi

ALIKONMA ZAMANI (dak)	BİLEŞİK ADI	% ALAN	%Benzerlik
3,66	Toluene	0,29	93
3,81	1-hydroxy-2-butanone	0,41	38
3,88	Acetic acid, methyl ester	0,66	38
3,93	Furan,2,3-dihydro-5-methyl-	0,50	16
4,10	Pentanal	0,89	64
4,28	Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester	1,30	50
4,39	Acetonitrile	0,67	38
5,16	2-Furancarboxaldehyde	7,61	87
5,70	2-Furanmethanol	3,71	96
6,04	2-Propanone-1-(acetyloxy)	1,64	53
6,89	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	0,59	91
7,03	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0,45	72
7,27	Dihydropyran	1,51	53

7,64	1,2-Cyclopentanedione	3,92	86
8,56	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	1,13	90
8,63	Cyclohexanol, 4-methyl-,trans-	0,79	25
8,98	4-methyl-2-oxo-(1H)-pyrimidine	0,28	43
9,26	Phenol	2,44	94
9,71	2,4-Imidazolidinedinone, 3-methyl	2,58	64
10,65	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	2,40	97
10,77	3-octyne	0,54	64
11,34	Phenol, 2-methyl-	1,33	96
11,98	Phenol, 4-methyl-	2,85	95
12,28	Phenol, 2-methoxy-	5,63	95
12,46	3-hexen-2-one, 5-methyl-	0,48	38
12,75	Benzeneethanamine, 4-methoxy-.alpha.-methyl-	2,24	38
12,87	1,3-propanediamine, N-methyl-	0,86	53
13,24	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,91	96
13,86	1H-Indene, 1-methyl-	0,45	78
14,02	Phenol, 2,4-dimethyl-	0,94	96
14,44	2,5-Dihydroxybenzaldehyde	0,42	70
14,59	Phenol-4-ethyl	2,38	93
14,86	Naphtalene	0,36	90
15,24	2-methoxy-4-methylphenol	1,61	97
16,23	4-vinyl phenol	10,06	72
16,40	Benzofuran,2,3-dihydro-	0,92	45

16,56	1,3-Cyclohexadiene, 1,5,5,6-tetramethyl-	0,38	46
17,14	Phenol, 4-(2-aminoethyl)-	0,76	46
17,39	1,2-benzenediol, 3-methoxy-	0,41	93
17,47	1,2-benzenediol, 3-methyl-	0,52	45
17,66	Benzeneethanol, 2-methoxy-	2,86	95
18,74	2-methoxy-4-vinyl phenol	12,37	96
18,83	Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	0,10	91
19,70	Phenol,2,6-dimethoxy-	2,91	93
19,98	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	0,32	64
20,99	Vanillin	1,05	94
22,09	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1,67	96
23,12	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0,31	76
23,99	2(3H)-Naphthalenone,4,4a,5,6,7,8-hexahydro-4a-methyl-	2,55	58
24,20	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,63	76
24,93	1,4-Dihydrophenanthrene	0,73	78
25,78	Phenol,2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0,19	96
25,92	3-crotyl-5-methyl-4-thiouracil	0,12	58
27,92	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1,89	93
28,79	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	0,65	70
29,58	1-Butanone, 1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)-	0,88	76
33,26	Hexadecanoic acid	0,93	99
36,48	9-Octadecenoic acid	0,48	97
38,71	Diaveridine	0,22	90
50,70	Stigmastan-3,5-dien	0,25	95

53,00	Stigmasterol	0,31	96
53,94	Cholest-5-en-3,ol,23-ethyl-	0,74	99

Çizelge 7.18. ve 7.19.'da ise sırasıyla yulaf samanından ve mısır koçanından değişik sıcaklıklarda elde edilen bu bileşenler kimyasal yapılarına göre gruplandırılarak verilmiştir. Buna göre fenol bileşeni sadece orta ve yüksek sıcaklıklarda elde edilmiş olup, alkil fenoller de artan sıcaklıkla artış trendi izlemişler, metoksi fenoller ise sıcaklıkla ufak artışlar göstermiştir.

Fenol bileşikleri önemli bileşiklerdir, çünkü yüksek ticari değere sahiptirler. Tablolardan da görüldüğü üzere biyokütleden elde edilen sıvı ürünü oluşturan en önemli bileşenler fenolikler olup bu bulgu literatürdeki bulgular ile de uyum sağlamaktadır [109, 110, 111].

Karbonil gruplarından aldehitler, diğer bileşenlere göre daha az yüzdeli elde edilen bileşenler olarak saptanmış ve genelde sıcaklıkla azalış göstermiştir. Ketonlar ise sıcaklıkla çok önemli değişiklikler göstermemiş olup, sıvı ürünler içerisinde yaklaşık %10-20 oranında tespit edilmişlerdir.

Furanların değişimi sıcaklıkla değişiklik göstermesinin yanında oluşumları biyokütleyle bağlı da değişmektedir. Mısır koçanında orta ve yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça azalmış, yulaf samanı sıvı ürününde ise önemli bir değişiklik göstermemiştir.

Asitler korozif etkilerinden dolayı sıvı ürünün içerisinde istenmezler. Mısır koçanından elde edilen sıvı ürünlerde bu bileşenlerin az olmasından dolayı, bu biyokütle için olumlu bir yan olarak görünmektedir.

Biyokütlenin ısı bozundurulması ile elde edilen önemli bileşiklerden biri de aromatiklerdir. Bu çalışmada kullanılan biyokütlelerden elde edilen en önemli aromatik bileşikler toluen, azulen, vanilin ve indendir. Bu bileşiklerin sadece yüksek sıcaklıklarda elde edilmesi ilginçtir. Elde edilen bu sonuç literatür ile de uyum içerisinde [109, 112].

Çizelge 7.18. Yulaf samanından elde edilen sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı

Bileşik	300°C	500°C	800°C
Fenol	---	1,70	3,25
Alkil Fenol	10,71	11,45	32,17
Metoksi fenol	18,89	20,01	23,05
Ketonlar	13,16	20,74	12,23
Aldehitler	1,92	1,32	---
Asit esterleri	3,40	4,40	1,82
Furanlar	13,09	11,01	12,92
Asitler	9,11	7,14	10,79
Azotlu bileşenler	15,15	8,15	---
Alkoller	1,10	5,67	6,04
Aromatik bileşenler	0,55	0,54	0,49 (Toluene) 0,86 (Vanillin) 1,05 (Azulene) 1,09 (diğer)
Alifatik bileşenler	1,59	---	---

Çizelge 7.19. Mısır koçanından elde edilen sıvı ürün bileşenlerinin sıcaklığa göre dağılımı

Bileşik	300°C	500°C	800°C
Fenol	---	2,33	2,44
Alkil Fenol	9,01	19,77	18,42
Metoksi fenol	22,67	27,83	26,59
Ketonlar	13,84	15,44	15,19
Aldehitler	13,65	2,15	1,31
Asit esterleri	5,12	2,78	1,96
Furanlar	24,63	13,23	13,87
Asitler	---	0,80	2,04
Azotlu bileşenler	2,15	6,94	6,63
Alkoller	3,89	3,32	4,58
Aromatik bileşenler	1,11	---	0,29 (Toluene) 1,05 (Vanillin) 0,45 (Indene) 0,73 (diğer)
Alifatik bileşenler	---	0,49	0,92

8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Günümüzde enerjiye olan talep, nüfusun artması, konfora olan istek, materyal ihtiyacı, ulaşım ve iletişim gibi faktörlerden dolayı hızla artmaktadır. 1973 petrol krizinden sonra petrol kaynaklarının tükeniyor olduğu gerçeği ve çevresel etkiler insanoğlunu yenilenebilir enerji kaynaklarını aramaya itmiştir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle enerjisi, biyokütle kökenli fosil olmayan organik maddelerden elde edilen enerji olarak tanımlanabilir. Biyokütle yenilenebilirdi, yani tekrar üretilebilir ve sera gazlarını oluşturmada fosil yakıtlara nazaran çok daha az etkindir. Özellikle bu nedenle biyokütle enerjisi çevre ile dost ve tükenmeyen enerji kaynağı olarak günümüzde ön plana çıkmaktadır.

Biyokütle kaynakları; odun ve atıklarını, tarımsal ürünlerin atıklarını, kentsel atıkları, hayvansal atıkları ve su bitkilerini içerir. Bu kaynaklar içerisinde tarımsal atıklar önemli bir yere sahiptir. Ülkemiz hububat üretim potansiyeli yüksek olan ülkeler arasında yer almakta olup, hububat üretimi tarımsal üretimimizde büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde üretilen bitkisel ürünler içerisinde en fazla ekiliş alanına sahip olan ürün grubu hububatlarıdır. Son yıllarda hububat üretimine tahsis edilen alanlar 13 milyon hektarın üzerinde olup, hububat ekiliş alanlarının %63'ünde buğday, %27' sinde arpa, %4' ünde ise mısır tarımı yapılmaktadır. Biyokütle kaynağı olan bu hububatların artan kısımları ise etkin şekilde değerlendirilmelidir.

Termokimyasal yöntemler, biyokütlenin yüksek enerji değerli ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Termokimyasal bir dönüşüm süreci olan piroliz havasız ortamda hammaddenin bozundurulması sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Pirolizden elde edilen sıvı ürün bio-oil olarak adlandırılır. Bio-oil; fosil yakıtlara göre kolay depolama ve taşıma gibi avantajlara sahiptir.

Bu çalışmada yulaf samanı ve mısır koçanı biyokütle olarak seçilmiştir. Bu hammaddelerden maksimum sıvı ürün elde edebilmek amacı ile piroliz parametrelerinin etkisini araştırmak üzere piroliz işlemleri üç aşamada yürütülmüştür.

Deneylerin ilk aşamasında biyokütle adaylarından sentetik sıvı yakıt üretimini maksimize etmek için piroliz sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Bu

amaçla ortalama parçacık boyutundaki hammaddeler 100 cm³/dak azot akış hızı, 300°C/dak ısıtma hızında, 300, 400, 500, 600, 700 ve 800°C piroliz sıcaklıklarında pirolizlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre düşük sıcaklıkta, düşük piroliz dönüşümü sağlanmış olup, sıcaklık yükseldikçe piroliz dönüşümü de kademeli olarak artmış, dolayısı ile katı ürün verimi azalmıştır. Sıvı ürün verimi ise orta sıcaklıklarda (600°C) maksimum seviyesine ulaşmıştır. Düşük sıcaklıkta ise (300°C) maksimum oluşması gereken sıvı ürün verimin ancak yulaf samanı için %51,2' si mısır koçanı için ise %53,8' i oluşmuştur.

Bilindiği üzere piroliz ürün ve bileşimini etkileyen en önemli parametrelerden biri de piroliz sıcaklığıdır. Yüksek sıcaklıklara gidildikçe ise meydana gelen ikincil tepkimeler nedeniyle sıvı ürün azalmış, sıvı üründeki bu azalış gaz üründeki artışa neden olmuştur. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda charda meydana gelen ikincil bozunmalarda gaz ürün veriminin artmasına neden olmaktadır.

Deneylerin ikinci aşaması sürükleyici gaz akış hızının ürün verimlerine olan etkisine incelemek üzere yürütülmüştür. Birinci aşamada sıvı ürün verimi temelinde belirlenen optimum piroliz sıcaklığı (600°C) ve 300°C/dak ısıtma hızında ortalama parçacık boyutundaki ham maddeler 50/200/400 ve 800cm³/dak azot akış hızlarında pirolizlenmişlerdir. Her iki biyokütle içinde maksimum sıvı ürünlerine 200cm³/dak azot akış hızı ile ulaşılmıştır. Azot gazının inert olmasından dolayı dönüşüm üzerinde dolaylı etkisi saptanmamış olup, piroliz reaksiyonları sonucu oluşan birincil ürünlerin hızla ortamdan uzaklaştırılması sağlayarak etkisini sıvı ürünü artıcı yönde göstermiştir.

Deneylerin son aşamasında piroliz ürün verimleri üzerinde ısıtma hızının etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu nedenle daha önceki deneylerde optimum belgilenen piroliz sıcaklığı (600°C), azot akış hızı (200 cm³/dak) sabit tutularak hammaddeler 100/500/70°C/dak'lık farklı ısıtma hızında pirolizlenmiş ve ısı ürün verimi göz önüne alındığında optimum ısıtma hızı 700°C/dak olarak belirlenmiştir.

Isıtma hızı pirolizde sıcaklık kadar önemli bir parametredir. Piroliz tepkimeleri esnasında oluşan ürünler sürekli ısıtılmanın etkisiyle ikincil ürünlere dönüşmektedir. Hızlı ısıtma hızları ile bu ikincil reaksiyonlar minimumda tutularak sıvı ürün veriminin artmasına yardımcı olmaktadır.

Tüm deneysel çalışmalar topluca değerlendirildiğinde, maksimum sıvı ürün verimleri 600°C piroliz sıcaklığı 200 cm³/dak azot akış hızı ve 700°C/dak ısıtma hızı piroliz parametreleri kullanılarak yulaf samanı için %34,38 ve mısır koçanı için ise %37,85 olarak belirlenmiştir.

Sıvı ürünlerin etkisini aydınlatmak üzere ilk olarak, elementel bileşimi belirlenmiş; her iki biyokütle düşük sıcaklıklarda düşük, yüksek sıcaklıklara gidildikçe yükselen H ve C yüzdeleri belirlenmiştir. O yüzdesi ise H ve C' nin tersi yönde bir trend göstermiş olup artan sıcaklıkla azalmıştır. Orta sıcaklıklarda, H/C oranları ise yulaf saman sıvı ürünü için %1,50 ve mısır koçanı sıvı ürün verimi ise %1,56 olarak saptanmış olup bu değerlerin ham petrolün H/C aralığına benzemesi önemlidir.

Yüksek sıcaklıklarda azalan O içeriği kalorifik değer artmasına neden olmuş, en yüksek kalorifik değerler 800°C yulaf samanı için 32,60 m³/kg, mısır koçanı için 33,33 m³/kg olarak belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin yapısının aydınlatılmasında kullanılan beklide en güvenilir metod GC/MS'tir. Ürünlerin yapısı GC/MS ile aydınlatılmış her bir bileşenin % alanları saptanmıştır. Buna göre, sıvı ürünün yapısını fenoller, karbonil grupları, aromatikler, azotlu bileşiklerin oluşturduğu saptanmıştır.

Fenolikler biyokütlenin pirolizi ile elde edilen ana bileşiklerdir. Bu bileşikler artan sıcaklıklar artış göstermişlerdir. Fenoller önemli bileşiklerdir, çünkü ticari değere sahiptirler.

Aldehitler düşük yüzdeli saptanan bileşikler olup, ketonlar sıvı ürünlerin içerisinde %10-20 arasında tespit edilmiştir.

Furanların oluşumu hem sıcaklığa, hem biyokütleyle bağlı olarak değişmiştir. Mısır koçanı sıvı ürününde bu bileşikler, yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça azalmış, yulaf samanı sıvı ürününde ise önemli değişiklikler göstermemiştir.

Sıvı ürünlerin yapısında korozif etki yarattıklarından dolayı asitler istenmezler. Mısır koçanı sıvı ürününde bu bileşik çok az saptandığından bir avantaj yaratmaktadır.

Aromatiklerin oluşumu ise artan sıcaklıkla artmış, en önemli saptanan aromatik bileşikler toluen, azulen, vanilin ve inden olarak belirlenmiştir.

Tarımsal atıkların tarım ülkesi olan ülkemiz için değerlendirilmesi önemlidir. Uygun dönüşüm yöntemleri ile bu atıkların gelecekte enerji talebinin bir kısmını karşılayacağı öngörülmektedir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, tarımsal atıklardan elde edilen sıvı ürünün sentetik sıvı yakıt yada kimyasal hammadde olarak kullanılabilceği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Bridgwater, A.V., Peacocke, G.V.C., Fast pyrolysis processes for biomass. *Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1-73, 2000.
- [2] Czernik, S.R, Bridgwater, A.V., Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuels*, 18(2, 590–598), 2004.
- [3] Zabaniotou, A., Loannidou, O., Antonakou, E., Lappas, A., Experimental study of pyrolysis for potential energy , Hydrogen and Carbon Material Production From Lignocellulosic Biomass. *International Journal Of Hydrogen Energy* , 33(10), 2433-2444, 2008.
- [4] Marban, G., Valdes-Solis, T.,Towards the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1625-1637, 2007.
- [5] Ji-Lu, Z., Wei-Ming, Y., Na-Na, W., Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management* ,49, 1724-1730,2008.
- [6] Tsai,W.T., Mi, H.H., Chang, Y.M., Yang, S.Y., Chang, J.H., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction-heating pyrolysis of biomass wastes, *Bioresources Technology*, 98 ,2007, 1133-1137.
- [7] Pütün, E., Ateş, F., Pütün A.E.,Catalytic pyrolysis of biomass in inert and steam atmospheres. *Fuel* ,87, 815-824,2008.
- [8] Bridgwater, AV, Meier, D., Radlein, D., An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org Geochem*, 30, 1479–1493, 1999.
- [9] Ji-Lu, Z., Pyrolysis oil from fast pyrolysis of maize stalk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83(2),205-212, 2008.

- [10] McKendry, P., Energy production from biomass(part1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37–46, 2002.
- [11] Wolfsan R., Schneider, S.H., *Understanding climate science in 'climate change policy: a survey'*, Washington, Island Pres, 3-52, 2002.
- [12] Houghton, J.T. , Ding, Y. , Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A., *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University, Press Cambridge, 132–145, 2001.
- [13] Büyükmihçı, M.K., Yenilenebilir enerji kaynaklar Avrupa Birliği ülkemizdeki uygulamalar ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından hazırlanmakta olan kanun tasarısı taslağı çerçevesinde planlanan önlemler, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*, TMMOB, 15-22, Kayseri, 2003.
- [14] Akkoyunlu, A., Türkiye'nin enerji kaynakları ve çevreye etkileri, *Türkiye'de Enerji ve Kalkınma Sempozyumu*, TASAM, Ankara, (2004)
- [15] Özertan, G., Türkiye için biyoyakıtlar ne ifade ediyor?. Boğaziçi Araştırma Raporu, 2007
http://www.econ.boun.edu.tr/content/wp/ISS_EC_07_23.pdf
- [16] Acaroğlu, M., Alternatif enerji kaynakları, *Biyokütle Enerjisi*, 74-107, 2003.
- [17] Kaygısız, K., Sarı, A., Renewable energy potential and utilizationin Turkey, *Energy Conver Manage*, 44459-78, 2003.
- [18] Demirbaş, A., Pehlivan, E., Altın, T., Potential evolution of Turkisk agricultural residues as biogas, biochar and biooil sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(5), 613-620, 2006.

- [19] Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J., Yang, Z., Direct Conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2), 438-444, 2007.
- [20] Anonim, 'Biyokütle Enerjisi' , Türkiye, 2008.
<http://www.habitaticingenlik.org.tr/dl/yayinlar/enerji/BiyoKutle.pdf>
- [21] Anonim, 'Biyokütle Enerjisi', Youth For Habitat, Türkiye, 2008.
<http://www.youthforhab.org.tr>
- [22] Şahin, H.T., 'Lignoselülözük maddelerin asit hidrolizi' , Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta, 50-53.
- [23] Sarıoğlu, N., 'Mısır saplarının hızlı ve katalitik pirolizi ve ürünlerin karakterizasyonu', Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Kimya Müh. Anabilim Dalı, Eskişehir, Ağustos, 2007.
- [24] Benk A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A., Bitki Atıklarının Katı Yakıt Olarak Değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB, 259-265, Kayseri, 2003.
- [25] Anonim, 'Biyokütle enerjisi', Türkiye, 2008.
<http://www.fizik.us/alternatif-enerji/index.php>
- [26] Kün, E., Çiftçi, Y., Birsen, M., Ülger, A.C., Karahan, S., Zincirci, N., Öktem, A., Güler, M., Yılmaz, N., Atak, M., Tahıl ve yemeklik dane üretimi, *Türkiye Ziraat Mühendisliği Kongresi*, 2007.
- [27] Akova, Y., Hububat, T.C.Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, 2008.

- [28] Başçetinçelik, A., Öztürk, H., Karaca, C., Türkiye’de tarımsal biyokütleden enerji üretimi olanakları, 2009.
<http://www.mmo.istanbul.org/yayin/tesisat/109/2/>
- [29] Boran, Ş., Türkiye hububat pazarında nerede?, Ar-Ge Bülten, 21-28, Mayıs 2007.
- [30] Topal, H., Atımtay, A.T., Durmaz, A., Oil and cake combustion in a circulating fluidized bed, Fuel, 82, 1049-1050, 2003.
- [31] CIGR, Handbook of agricultural engineering V: 5 Energy and biomass Engineering, ASAE, 262, 1999.
- [32] Ünal, H., Alibaş, K., Biyokütle enerji kaynağı olarak ayçiçeği sapının yakılması ve baca gazı emisyonlarının belirlenmesi, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 16, 113-128, 2002.
- [33] Şehirli, S., Gençtan, T., Birsin, M.A., Zencirci, N., Uçkesen, N., Türkiye’de tahıl ve yemelik dane baklagil üretiminin bugünkü ve gelecekteki boyutları, 2009.
http://www.zmo.org.tr/resimler/ekler/a11654ad1e1e483_ek.pdf?tipi=14&sube
- [34] Babaoğlu, M., Mısır ve Tarımı, Türkiye, 2005.
<http://hayrabolutb.tobb.org.tr/media/ziraat/Misir-Tarimi-2.pdf>
- [35] Türe, S., Biyokütle Enerjisi, Boğaziçi Üniversitesi, *Temiz Enerji Vakfı*, 7, 1-27, 2001.
- [36] Akgül, M., Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB, 281-283, Kayseri, 2003.

- [37] Anonim, İEA Bioenergy Task34 : Biomass Pyrolysis 2007
- [38] Arslan, I., Aslan, S., Topal, M., Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi, *I. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi*, TİKDEK ,485-492, İstanbul, 2007.
- [39] Olgun, H., Doğru, M. ,Howart, C.R., Katı atıkların enerji dönüşümünde kullanılması ve gazlaştırıcılar, *IV. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi*, 835-851.
- [40] Bridgewater, A.V., Bridge, S.A., A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds), Elsevier Applied Science,London, 11-92, 1991.
- [41] Elliot, D.C., Schiefelbein, G.F., Liquid hydrocarbon fuels from biomass, Amer, Chem. Soc., Div. Fuel Chemistry Preprints, 34(4), 1160-1166, 1989.
- [42] Meier, D., Rupp, M., Direct catalytic liquefaction technology of biomass: status and review, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds), Elsevier Applied Science, London, 155-176, 1991.
- [43] Eliot, D.C., Baker, E.G., Ostman, A., Gevert, S.B., Beckmen, D., Solantousta, V., Hornell, C.A., Technical and economic analysis at direct biomass liquefaction, *IGT Symp. on Energy from Biomass and Wastes XII*, New Orleans, 744-767, 1989.
- [44] Mckendry, P., *Energy Production From Biomass (part 2): conversion technologies*. Bioresources Technology, 83, 47-54, 2002.
- [45] Bridgewater, A.V., Grassi, G., Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization, England: Elsevier Applied Science, 1991.

- [46] Miranda, M.T., Cabanillas, A., Rojas, S., Montero, I., Ruiz, A., Combined combustion of various phases of olive wastes in a conventional combustor. *Fuel*, 86(3), 367-372, 2007.
- [47] Kim, S.S., Kim, S.H., Pyrolysis kinetics of waste automobile lubricating oil, *Fuel*, 79(15), 1943-1949, 2000.
- [48] Isci, A., Demirer, G.N., Biogas production potential from cotton wastes, *Renewable Energy*, 32(5), 750-757, 2007.
- [49] Lapuerta, M., Armas, O., García-Contreras, R., Stability of diesel–bioethanol blends for use in diesel engines, *Fuel*, 86(10-11), 1351-1357, 2007.
- [50] Qing Cao, Ke-Chang Xie, Wei-Ren Bao, Shu-Guang Shen, Pyrolytic behavior of waste corn cob, *Bioresource Technology*, 94(1), 83-89, 2004.
- [51] Park, Y.H., Kim, J., Kim, S.S., Park, Y.K., Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric, Analyzer and Micro-tubing Reactor, *Bioresource Technology*, 100, 400-405, 2009.
- [52] Ateş F., Pütün A.E. and Pütün E., Fixed bed pyrolysis of *Euphorbia rigida* with different catalyst, *Energy Conversion and Management*, 46, 421-432, 2005.
- [53] Ayllon M, Aznar M, Sanchez JL, Gea G, Arauzo J., Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chem Eng J*, 121, 85–96, 2006.
- [54] Suarez – Garcia, F., Marinez - Alanso, A., Tascon JMD. Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, 62, 93-109, 2002.

- [55] Enginar, J.M., Gonzalez, J.F., Gonzalez, J., Fixed bed pyrolysis of *Cynara Cardunculus* L. product yields and compositions. *Fuel Process Technology*, 68, 209-222, 2000.
- [56] Mohan, D., Pitman, C.U., Steele, P.H., Pyrolysis of Wood/biomass for bio-oil: a Critical Review. *Energy Fuels*, 20, 848-849, 2006.
- [57] Dr.Samy Sadaka, P.E., Pyrolysis, Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada, 2009.
<http://bioweb.sungrant.org>
- [58] Funazukuri, T., R. Hudgins and P. Silveston. Product distribution in pyrolysis of cellulose in microfluidized bed. *J. Anal. Pyrolysis*, 9, 139-158, 1986.
- [59] Scott, D.S, J. Pisorcz, M.A. Bergougnou, R. Graham and R.P. Overend, The role of temperature in fast pyrolysis of cellulose and wood. *Industrial Engineering Chemical Research.*, 27, 8-11, 1988.
- [60] Hajaligol, M., J. Howard, J. Longwell and A. Peters, Product composition and kinetics of rapid pyrolysis of cellulose, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*,21, 457-465, 1982.
- [61] Soltes, E. and T. Elder, Pyrolysis in organic chemicals from biomass. Goldstein IS. (ed.) CRC Press, Florida, 63-100, 1981.
- [62] Wenzl, H., The Chemical technology of wood. *Academic Press*, New York, 1970.
- [63] Aarsen, F., C. Beenackers and Van Swaij., Wood pyrolysis and carbon dioxide char gasification kinetics in a fluidized bed. In: *Fundamentals of*

Thermochemical Biomass Conversion. R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge (eds). *Elsevier Applied Science Publishers*, London, 691-715, 1985.

- [64] Ayll'on, M., M. Aznar, J. S'anchez, G. Gea and J. Arauzo, Influence of temperature and heating rate on the fixed bed pyrolysis of meat and bone meal. *Chemical Engineering Journal*, 121, 85–96, 2006.
- [65] Koufopoulos, C. A., G. Maschio and A. Lucchesi, Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67, 75-84, 1989.
- [66] Bridgewater, A.V., Meier, D., Radlein, D., An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493, 1999.
- [67] Nunn, T.R., Howard, B.J., Longwel, J.P., Peters, W.A., Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin, *Ind. England Chemical Production*, 24(3), 844-852, 1985.
- [68] Utioh, A.C, N.N. Bakshi and D.G MacDonald, Pyrolysis of grain screening in a batch reactor. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67, 439-442, 1989.
- [69] Ward, S. and J. Braslaw, Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. *Combustion and Flame*, 61, 261-269, 1985.
- [70] Blackadder, W. and E. Rensfelt, A pressurized thermo-balance for pyrolysis and gasification studies of biomass, wood and peat. In: *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge (eds). *Elsevier Applied Science Publishers*, London, 747-759, 1985.
- [71] Ateş, F., 'Euphorbia Rigida'nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi', doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, Türkiye, 23, 2001.

- [72] Sunol, Z.S.G. ve Sunol, A.K., Pyrolysis of Coal, Coal, Resources, Properties, Utilization, O.Kural (Eds.), İstanbul, 337-351, 1994.
- [73] Çağlar,A., Çay atığının katalitik pirolizi: sıvı ürün verimi üzerine etkisi, Kastamonu Eğitim Dergisi, Cilt:12, 2, 385-392, 2004.
- [74] Ateş, F., Pütün, A.E., Pütün, E., Fixed pyrolysis of Euphorbia rigida with differnt catalysts, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 73(2), 299-304, 2005.
- [75] Jones, S.B., Production of gasoline and diesel from biomass via fast pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case, U.S. Department of Energy, Washington, 2009.
- [76] Anonim, 2005
<http://www.kimyamuhendisi.com>
- [77] Demirbas, A., Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion Management*, 42,1357-1378, 2001.
- [78] Çayır, G., ‘Kayısı çekirdeğinin pirolizi, Bitirme Tezi’, Müh- mim. Fak., Kimya Müh. Bölümü, Anadolu Üniversitesi, 29-30, Eskişehir, 2003.
- [79] Varol, E.A., Pütün, E., Pütün, A.E, Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel* , 86 ,1892-1899, 2007.
- [80] Özbay, N., Uzun, B.B., Apaydın V., Pütün, E., Pütün, A.E., Comparative analysis of pyrolysis oils and its subfractions under different atmospheric conditions. *Fuel Process Technol*, 87, 1013-1019, 2006.

- [81] Ateş, F., Pütün, E., Pütün, A.E., Fast Pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 71, 779-790, 2004.
- [82] Onay, Ö., Fast and catalytic pyrolysis of pistacia khinjuk seed in a well-swept fixed bed reactor, *Fuel*, 86, 1452-1460, 2007.
- [83] Tsai, W.T., Lee, M.K., Chang, Y.M., *Fast Pyrolysis Of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-heating Reactor*. *J Anal Appl Pyrolysis*, 76, 230-7, 2006.
- [84] Park, Y.H., Kim, J., Kim, S.S., Park, Y.K., Pyrolysis Characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor, *Bioresource Technology*, 100, 400-405, 2009.
- [85] Raman, K.P., Walawender, L.T. Fan and C.C. Chang, Mathematical model for fluid bed gasification of biomass material. Application to feedlot manure. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 686-692, 1981.
- [86] Bridgewater, A.V., Biomass Fast Pyrolysis, Review paper, 2, 21-49, 2004.
- [87] Robert C. Brown, Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading, Iowa State University and Jennifer Holmgren, 2009.
- [88] Oasmaa, A., Czernik, S., Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end-users. *Energy Fuels*, 13, 914-21, 1999.
- [89] Shihadeh, A., Hochgreb, S., Impact of biomass pyrolysis oil process conditions on ignition delay in compression ignition engines. *Energy Fuels*, 16, 552-61, 2002.

- [90] Scholze, B, Meier, D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin) Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups. *Journal and Analytical Applied Pyrolysis*, 60, 41–54, 2001.
- [91] Luo, ZY, Wang, SR, Liao, YF, Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass Bioenergy*, 26, 455–462, 2004.
- [92] Sipilae, K, Kuoppala, E, Fagernae's L, et al. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass Bioenergy*, 14(2), 103–113, 1998.
- [93] Diebold JP. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oil. Available from: webdev.its.iastate.edu/webnews/data/site_biorenew_reading/19/webnewsfilefield_file/ReviewOfMechanisms.pdf
- [94] Boucher, M.E, Chaala, A., Roy, C., Pakdel, H., Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. *Biomass Bioenergy*, 19, 337–350, 2000.
- [95] Beis, S.H., Onay, O., Kockar, O.M., Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy*, 26, 21–32, 2002.
- [96] Ozcimen D, Karaosmanoglu F. Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake. *Renew Energy*, 29, 779–787, 2004.
- [97] Scahill, J, Diebold, J.P., Feik, C., Removal of residual char fines from pyrolysis vapors by hot gasification. In: Bridgewater AV, Bock DGB, editors. *Developments in thermochemical biomass conversion*. London: *Blackie Academic and Professional*, 253–266, 1996.

- [98] Guo, Y., Wang, Y., Wei, F., et al. Research progress in biomass flash pyrolysis technology for liquids production. *Chemistry Ind. England Prog.*, 8, 13–7, 2001.
- [99] Wang, SR., Luo, Z.Y., Tan, H., The analysis of characteristics bio-oil produced from biomass flash pyrolysis. *J. Eng. Thermophysical*, 25(6) 1049–1052, 2004.
- [100] Zhang, S.P., Yan, Y.J., Ren, Z.W., Analysis of liquid product obtained by the fast pyrolysis of biomass. *J. China Science Technology*, 27, 666–668, 2001.
- [101] Peng, W.M, Wu, Q.Y. Production of fuels from biomass by pyrolysis. *New Energy Sources*, 22(11), 39–44, 2000.
- [102] Pindoria, R.V, Megaritis, A, Herod A.A, A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics. *Fuel* , 77(15)1715–1726,1998.
- [103] Zhang, S.P, Yan, Yongjie, Li, T, Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresources Technology* , 96, 545–550, 2005.
- [104] Senol, A., Influence of diluent on amine extraction of pyruvic acid using Alamine system , *Chemical Engineering and Processing*, 45(9), 755-763, 2006.
- [105] Adam, J., Blazso, M., Meszcras, E., Stöcker, M., Nilsen, H.M., Bouzga, A., Hustad, J.E., Gronli, M., Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts, *Fuel*, 84(12-13), 1494-1502, 2005.
- [106] Adjaye, J.D, Bakhshi, N.N., Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst

- performance and reaction pathways. *Fuel Process Technology*, 45(3), 185–202, 1995.
- [107] Adjaye, J.D, Bakhshi, N.N., Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. part I: conversion over various catalysts. *Fuel Process Technology*, 45(3), 161–183, 1995.
- [108] Guo, XY, Yan, YJ, Ren, ZW. The using and forecast of catalyst in bio-oil upgrading. *Acta Energie Solaris Science*, 124(12), 206–212, 2003.
- [109] Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M.H., Bouzga, A., Stöcker, M., Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals , *Fuel*, 85, 2202-2212, 2006.
- [110] Dominguez, A, Menendez, J.A, Inguanzo, M, Bernad, P.L, Pis J.J, Gas chromatographic–mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography*, 1012, 193–206, 2003.
- [111] Ateş, F., Işıkdağ, M.A., Evalutaion of the Role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC-MS. *Energy and Fuels*, 22, 1936-1943, 2008.
- [112] Williams PT, Brindle AJ, Catalytic pyrolysis of tyres: influence of catalyst temperature, *Fuel*, 81, 2425-2434, 2002.