

**BİYOKÜTLEDEN BASINÇLI PİROLİZ
YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN
ÜRÜNLERİN CEVAP YÜZEY METODU
KULLANILARAK
OPTİMİZASYONU
VE KARAKTERİZASYONU**

Gamze AKAN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1210F167**



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gamze AKAN'ın “**Biyokütleden Basınçlı Piroлиз Yöntemiyle Elde Edilen Ürünlerin Cevap Yüzey Metodu Kullanılarak Optimizasyonu ve Karakterizasyonu**” başlıklı, **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi, 24.06.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Funda ATEŞ
Üye	: Doç. Dr. Nihal ERGİNEL
Üye	: Yard. Doç. Dr. Hande ÇELEBİ

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLEDEN BASINÇLI PİROLİZ YÖNTEMİYLE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN CEVAP YÜZEY METODU KULLANILARAK OPTİMİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Gamze AKAN
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Funda ATEŞ
2013, 104 sayfa

Bu çalışmada, biyokütle olarak seçilen sarı kantaron bitkisinin sabit yatak reaktörde basınçlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Biyokütle pirolizi üzerine sıcaklık, basınç ve ısıtma hızı parametrelerinin etkileri araştırılmış ve optimum parametreler cevap yüzey metodu ile belirlenmiştir. Piroliz deneyleri 400; 450; 500; 550 ve 600 °C'lik sıcaklıklar, 150; 300; 450; 600 ve 750 °C/dk'lık ısıtma hızları ve 1; 11, 21; 31 ve 41 barlık basınçlarda gerçekleştirilmiştir. Sıvı ve katı ürün verimleri cevap yüzey metodu ile değerlendirilmiş, bu değerlerin ANOVA analizleri gerçekleştirilmiş ve piroliz verimine etki eden parametreler ile bir model oluşturulmuştur. Bunun yanında bu değerlerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün için optimum verim, 513,13 °C sıcaklık, 1 bar basınç ve 489,40 °C/dk ısıtma hızında %32,98 olarak bulunmuştur. Katı ürün için ise bu değer, 400 °C sıcaklık, 41 bar basınç ve 150 °C/dk ısıtma hızında %41,23 olarak elde edilmiştir. Çeşitli sıcaklık ve basınçlarda elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizi gerçekleştirilmiş, ayrıca sıvı ürünlerin viskoziteleri belirlenmiştir. Buna göre basınç arttırıldığında, bio-oil içerisindeki Naphthalene, Phenanthrene ve Anthracene gibi nispeten daha az halkalı (iki-üç) polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) oluştukları saptanmıştır. Farklı basınçlarda elde edilen katı ürünlerin morfolojileri SEM ile analiz edilmiş ve artan basınç ile birlikte charın gözenek büyüklüğünün arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca charın elementel analizi ve BET analizi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sarı Kantaron, Basınçlı Piroliz, Cevap Yüzey Metodu, Bio-oil, Char

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**OPTIMIZATION OF PRODUCTS OBTAINED FROM THE
PRESSURIZED PYROLYSIS OF BIOMASS USING RESPONSE
SURFACE METHODOLOGY AND THEIR CHARACTERIZATIONS**

Gamze AKAN
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Funda ATEŞ
2013, 104 pages

In this study, pressurized pyrolysis experiments of St. John's wort biomass sample were performed in a fixed bed reactor. Influence of temperature, pressure and heating rate on biomass pyrolysis were investigated and optimum parameters were obtained by Response Surface Methodology (RSM). Pyrolysis experiments were performed at the temperatures of 400; 450; 500; 550 and 600 °C, at the heating rates of 150; 300; 450; 600 and 750 °C/min and at the pressures of 1; 11; 21; 31 and 41 bars. The yields of bio-oils and chars were analysed by response surface methodology, the ANOVA analysis were carried out and a model was formed with the conditions that have an effect on the yields. Also, optimizations of yields were carried out. Regarding to these optimizations, the optimum bio-oil yield was estimated as 32,98% at a temperature of 513,13 °C, at a heating rate of 489,40 °C/min and a pressure at 1 bar. Optimum char yield was estimated as 41,23%, at a temperature of 400 °C, at a heating rate of 150 °C/min and a pressure at 41 bars. Bio-oils obtained at different pyrolysis temperatures and pressures were analysed by GC/MS and also their viscosities were measured. Regarding to GC/MS analysis, comparatively less ring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in bio-oils like Naphthalene, Phenanthrene, Anthracene were formed with increasing pressures. Morphology of the chars obtained at different pressures were analysed by SEM. Char pore size was increased with increasing pressures. In addition, elemental analysis and BET analysis of the char samples were also performed.

Key Words: St. John's wort, Pressurized Pyrolysis, Response Surface Methodology, Bio-oil, Char

TEŞEKKÜR

Gülyüzü ve sakinliğiyle her zaman yanımda olan, yardımlarını ve desteğini her daim gördüğüm, değerli hocam Sayın Doç. Dr. Funda ATEŞ'e,

Zamanını, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Nihal ERĐİNEL'e,

Eskiőehir'de olup da yüz yüze görüşebilme Őansına sahip olduğum ve de uzaklarda olmalarına rağmen varlıklarını her daim yanımda hissettiğim dostlarıma,

Son olarak, hayattaki en büyük destekçim olan ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gamze AKAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Yenilenebilir Enerji	4
2.1.1. Yenilenebilir enerji kaynaklarının Dünya'daki durumu	6
2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye'deki durumu	7
3. BİYOKÜTLE VE BİYOKÜTLE ENERJİSİ	9
3.1. Biyokütle Kullanımı	11
3.2. Biyokütleden Enerji Elde Etme Yöntemleri.....	12
3.3. Sarı Kantaron.....	13
4. PİROLİZ	17
4.1. Piroliz Çeşitleri ve Teknolojisi.....	17
4.1.1. Yavaş piroliz	18
4.1.2. Hızlı piroliz	18
4.1.3. Ani piroliz	19
4.2. Pirolizi Etkileyen Koşullar	19
4.2.1. Hammadde	20
4.2.2. Sıcaklık	20
4.2.3. Basınç.....	21

4.2.4. Isıtma hızı.....	22
4.2.5. Piroliz ortamı	23
4.2.6. Katalizör.....	24
4.3. Piroliz Mekanizması.....	25
4.3.1. Pirolizde gerçekleşen reaksiyonlar	25
4.3.1.1. Dehidratasyon.....	27
4.3.1.2. Parçalanma	27
4.3.2. Ürünlerin oluşumu	27
4.3.2.1. Birincil ürünler	27
4.3.2.2. Uçucuların oluşumu	28
4.3.2.3. Olefinlerin oluşumu.....	28
4.3.2.4. Char oluşumu	28
4.4. Biyokütlenin Pirolizi	29
4.4.1. Selülozun pirolizi.....	30
4.4.2. Hemiselülozun pirolizi.....	31
4.4.3. Ligninin pirolizi	32
4.5. Pirolizin Enerji Verimi	33
5. BIO-OIL	35
5.1. Bio-oilin Potansiyel Kullanım Alanları.....	37
5.2. Bio-oilin Depolanması	39
6. CHAR	40
6.1. Charın Potansiyel Kullanım Alanları	41
6.2. Charın Depolanması	42
7. OPTİMİZASYON	43
7.1. Cevap Yüzey Metodu.....	43
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
8.1. Deneyde Kullanılan Biyokütle Adaylarının Özellikleri.....	46
8.1.1. Nem miktarı tayini	46

8.1.2. Kül miktarı tayini	47
8.1.3. Uçucu madde miktarı tayini	48
8.1.4. Biyokütlenin termal analizleri.....	48
8.2. Biyokütlenin Basınçlı Pirolizi	49
8.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	51
8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu	51
8.3.1.1. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analizi.....	51
8.3.1.2. Piroliz sıvı ürünlerinin viskoziteleri	51
8.3.2. Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu	52
8.3.2.1. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri	52
8.3.2.2. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizleri	52
8.3.2.3. Piroliz katı ürünlerinin BET yüzey alanı analizleri.....	53
9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	54
9.1. Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri	54
9.1.1. Biyokütlenin kısa analizleri	55
9.1.2. Biyokütlenin termal analizleri.....	55
9.2. Piroliz Ürünlerinin Cevap Yüzey Metodu ile Değerlendirilmesi.....	56
9.2.1. Sıvı ürünlerin cevap yüzey metodu ile değerlendirilmesi.....	56
9.2.1.1. Model.....	58
9.2.1.2. Cevap optimizasyonu	59
9.2.1.3. Hataların analizleri	60
9.2.2. Katı ürünlerin cevap yüzey metodu ile değerlendirilmesi	64
9.2.2.1. Model.....	65
9.2.2.2. Cevap optimizasyonu	67
9.2.2.3. Hataların analizleri	68
9.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	73
9.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu	73
9.3.1.1. Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS sonuçları.....	74
9.3.1.2. Piroliz sıvı ürünlerinin viskoziteleri	82
9.3.2. Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu	86
9.3.2.1. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri	86

9.3.2.2. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizleri	88
9.3.2.3. Piroliz katı ürünlerinin BET yüzey alanı analizleri.....	90

10. SONUÇLAR	92
---------------------	-----------

KAYNAKLAR	98
------------------	-----------

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Yenilenebilir enerji çeşitleri	6
2.2. Dünya birincil enerji kaynağı arzı	6
2.3. Türkiye enerji kaynakları dağılımı	7
3.1. Başlıca biyokütle çeşitleri	9
3.2. Fotosentez	11
3.3. Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş	13
3.4. Sarı kantaron bitkisinin genel görünümü	14
3.5. Sarı kantaron otu	16
4.1. Piroliz mekanizması	26
4.2. Biyokütlenin yapısı	29
4.3. Selüloz bozunması için basitleştirilmiş reaksiyon modeli	30
5.1. Bio-oilin genel görünümü	36
6.1. Charın genel görünümü	40
7.1. X_1 ve X_2 'nin y 'ye etkisinin cevap yüzey grafiği	44
8.1. Deney düzeneği	50
9.1. Biyokütlenin TG analizi	56
9.2. Biyokütlenin DTG analizi	56
9.3. Sıvı ürün verimi optimizasyonu	59
9.4. Hataların olasılık grafiği	60
9.5. Hatalar ile tahmin değerleri grafiği	61
9.6. Hatalar ile deney sırası grafiği	61
9.7. Sıcaklık ve basıncın ürün verimine etkisinin yüzey grafiği	62
9.8. Sıcaklık ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği	63
9.9. Basınç ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği	64
9.10. Katı ürün verimi optimizasyonu	68
9.11. Hataların olasılık grafiği	69
9.12. Hatalar ile tahmin değerleri grafiği	69
9.13. Hatalar ile deney sırası grafiği	70
9.14. Sıcaklık ve basıncın ürün verimine etkisinin yüzey grafiği	71
9.15. Sıcaklık ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği	72

9.16. Basınç ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği.....	73
9.17. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününü kromatogramı.....	74
9.18. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününün gaz kromatogramı	77
9.19. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününün gaz kromatogramı.....	78
9.20. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 400 °C’de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününün gaz kromatogramı.....	79
9.21. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 600 °C’de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününün gaz kromatogramı.....	80
9.22. Farklı akış özelliklerine sahip maddelerin viskoziteleri ile kayma hızları arasındaki ilişki.....	83
9.23. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen bio-oilin, kayma hızlarına karşılık 20 °C’deki viskozite değerleri	84
9.24. 500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızında, 1 ve 21 barda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin, 20-40 °C’deki viskozite değerleri	85
9.25. 21 bar basınç ve 450 °C/dk ısıtma hızında, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin, 20-40 °C’deki viskozite değerleri	85
9.26. Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen charın SEM görüntüsü.....	87
9.27. Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen charın SEM görüntüsü.....	87

9.28. Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen charın SEM görüntüsü.....88

ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Proses koşulları ve ürün dağılımına göre piroliz teknolojileri.....	18
5.1. Tipik bio-oil özellikleri	37
9.1. Sarı kantaron kısa analiz sonuçları.....	55
9.2. Sıvı ürün verimleri ANOVA tablosu	57
9.3. Modeli oluşturmak için kullanılan katsayılar.....	58
9.4. Sıvı ürün verimi optimizasyonu	59
9.5. Katı ürün verimleri ANOVA tablosu.....	65
9.6. Modeli oluşturmak için kullanılan katsayılar.....	66
9.7. Katı ürün verimi optimizasyonu.....	67
9.8. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününün bileşimi.....	75
9.9. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı üründe PAH'ların dağılımı	77
9.10. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı üründe PAH'ların dağılımı	78
9.11. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 400 °C'de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürününün bileşimi.....	79
9.12. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 600 °C'de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı üründe PAH'ların dağılımı	80
9.13. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri	90
9.14. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda elde edilen katı ürünlerin ısıl değerleri ile çeşitli literatür ısıl değerleri	90
9.15. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda elde edilen katı ürünlerin BET yüzey alanları.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ANOVA	: Varyans Analizi
cm	: Santimetre
Cp	: Centipoise
dk	: Dakika
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
GC/MS	: Gaz Kromatografi/ Kütle Spektrometre
HHV	: Yüksek Isıl Değer
m	: Metre
MJ/kg	: Megajoule/kilogram
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
NO_x	: Azot Oksitler
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PEE	: Petrol Enerjisi Eşdeğeri
ppm	: Milyonda bir
rpm	: Dakikadaki dönme sayısı
RSM	: Cevap Yüzey Metodu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SO_x	: Kükürt oksitler
TG	: Termogravimetri
TIC	: Toplam İyon Kromatogram
μ	: Viskozite
τ_{yx}	: Kayma gerilimi

1. GİRİŞ

Enerji, insan yaşamının temel girdilerinin karşılanmasında önemli bir paya sahip olmakla birlikte, aynı zamanda ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak büyümesini sağlayan en temel öğelerin başında gelir. Dünyada kullanılan enerji kaynakları genel olarak iki ana grupta toplanmaktadır. Bunlar fosil yakıt olarak da bilinen yenilenemeyen ya da geleneksel enerji kaynakları (petrol, kömür, doğalgaz) ile yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, dalga enerjisi, hidrojen enerjisi vs.) İnsanlığın refah seviyesinin hızla artışı özellikle fosil yakıtların kullanılması ile mümkün olmuş, fakat sanayinin gelişmesinin, hava ve çevre kirliliğini de beraberinde getirmesine yine bu yakıtlar sebep olmuştur (Ölçüm, 2006; Çağlar, 2004).

Nüfus ve endüstriye bağlı olarak enerji ihtiyacının devamlı artması nedeniyle petrol, kömür ve doğalgaz gibi geleneksel yakıtlar tükenme tehlikesiyle karşı karşıya kalmıştır. Sonuç olarak yenilenebilir, ucuz ve kirliliğe neden olmayan alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur (Ertaş ve Alma, 2010). Günümüzde ana seçenekler biyokütle, güneş enerjisi ve rüzgar enerjisidir. Güneş enerjisi ve rüzgar enerjisi iklim koşullarına bağlı olarak değişim gösterdiğinden sürdürülebilir enerji kaynağı olarak biyokütle daha önemli görülmektedir. Biyokütle terimi genel olarak yaşayan organizmalardan üretilen maddeleri ifade etmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakılması sonucu oluşan CO₂, sera gazı etkisine neden olmaktadır ve Kyoto sözleşmesi gereği çevreye salım miktarı sınırlanmıştır. Bu nedenle, günümüzde genellikle biyokütlenin enerji yoğunluğu arttırılır ve fuel yakıtıya dönüştürülerek kullanılır. Biyokütle bir termokimyasal yöntem olan piroliz ile yakıt formlarına dönüştürülebilir (Olgun, 2005; Üçgül ve Akgül, 2010).

Oksijen içermeyen bir ortamda, organik maddenin termal olarak bozunması anlamına gelen piroliz sonucunda, gaz, sıvı ve katı ürün olmak üzere başlıca üç ürün oluşur. Pirolizi etkileyen en önemli etkenler sıcaklık, basınç, ısıtma hızı ve hammadde kompozisyonudur. Piroliz temel olarak yavaş piroliz ve hızlı piroliz olarak iki şekilde gerçekleştirilebilir. Yavaş pirolizde biyokütle düşük ısıtma hızları ile ısıtılır ve daha fazla char oluşumu sağlanır. Hızlı piroliz ise

yüksek ısıtma hızları ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve daha çok sıvı ürünü elde edilmesini sağlar. Piroliz ile elde edilen üç ürün bio-oil, char ve gaz üründür. Özellikle bio-oil, yüksek enerji içeriği, kullanım, taşınım ve depolamadaki uygunluğu sayesinde çekici bir üründür (Di Blasi, 2008; Kumar ve ark., 2010; Pan ve ark., 2010).

Mühendislikte optimizasyon, verimlilik ve uygun ürünler elde edilebilmesi için kullanılır ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Cevap yüzey metodu (RSM), optimizasyonu da içeren istatistiksel bir tekniktir. Deney setlerinden türetilen basit empirik modellerin kullanıldığı bu metod, günümüzde özellikle gıda teknolojileri başta olmak üzere, teknolojinin her alanında kullanılabilen bir optimizasyon tekniğidir (Koç ve Kaymak Ertekin, 2009).

Bu çalışmada piroliz parametrelerinin cevap yüzey metodu ile deney tasarımı gerçekleştirilmiş, daha sonra da bu parametrelerle sarı kantaron bitkisinden basınçlı hızlı piroliz yöntemiyle bio-oil, char ve gaz ürün elde edilmiştir. Piroliz bio-oil ve char ürün verimleri cevap yüzey metodu ile değerlendirilerek, verilerin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürünlerinin karakterizasyonu, o ürünlerin geleneksel yakıtlarla karşılaştırılarak, bu yakıtlar yerine mi, yoksa kimyasal hammaddesi olarak mı kullanılacağına belirlenmesi açısından önemlidir. Sıvı piroliz ürünü bio-oil için önem arz eden analizlerden vizkozite tayininin yanında, GC-MS analizi de yapılmış ve bio-oilin yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Katı piroliz ürünü char için ise elementel analiz ve gözenekliliğinin incelendiği SEM analizleri ile BET yüzey alanı analizi yapılmıştır.

2. ENERJİ

Enerji, nesnelere iş yapabilme kapasitesi olarak tanımlanır ve ısı enerjisi, mekanik enerji, elektrik enerjisi ve kimyasal enerji gibi değişik şekillerde ortaya çıkar (Satman, 2007). Enerji, gelişmiş ve gelişmekte olan bütün ülkelerde ekonomik faaliyetlerin önde gelen koşuludur. Günümüzde enerji üretim ve tüketimi ülkelerin gelişmişlik derecesini belirleyen bir ölçüt olarak görülmektedir. Dünya nüfusunun hızla artması nedeniyle, insan gereksinimleri hızla yükselmiş ve bunun sonucunda ülkelerin hem pahalı olmayan hem de çok miktarda bulunabilen enerji kaynaklarına ihtiyacı günden güne artmıştır (Temurçin ve Aliagaoglu, 2003; Yılmaz ve Kösem, 2011).

Enerji ve tercih edilen enerji kaynağı değerlendirilirken kaynağın fiyatı, kaynağın elde edilme kolaylığı, başka ülkelere bağımlılık ve ayrıca çevre ve sağlık etkileri göz önüne alınır. Enerji kaynakları genelde yenilenebilir ve tükenebilir ya da yenilemeyen enerji kaynakları olmak üzere iki gruba ayrılır. Yenilenemeyen enerji, kullanılan fakat kısa zaman aralığında yeniden oluşamayan enerjidir. Petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlar tükenbilir enerji grubuna girmektedirler. Fosil yakıtlar adlarını, yaşamları milyonlarca yıl önce sona ermiş bitki ve hayvan organik kalıntılarının, yerkürenin içinden gelen ısı ve bu kalıntıların üzerinde bulunan kayaçlardan kaynaklanan basınç altında oluşmuş fosillerden almaktadır (Satman, 2007). Fosil kökenli yakıtlar son iki yüzyıl içerisinde, üretim teknolojilerinin oldukça gelişmiş ve ucuz olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmış, fakat 1973 Petrol Krizi enerji kaynakları konusunda ilk kez bir güvensizlik ortamı yaratmıştır. Bu güvensizlik ortamı, bütün dünyada yenilenebilir kaynaklara karşı yoğun bir ilgiye yol açmış, 80'li yılların ortalarında petrol fiyatları düşmesine rağmen petrole dayalı enerji kullanımını riskli olarak kabul edilmiştir. Yine günümüzde artan petrol ve doğal gaz fiyatları ve "enerji güvenliğinin sağlanması gerekliliği" nedenleriyle, enerjinin çeşitlendirilmesi enerji politikalarının vazgeçilmez unsurlarından biri haline gelmiştir. Başta, enerji fiyatlarındaki yükseliş olmak üzere, fosil enerji kaynaklı yakıtlar küresel ısınmayı tetiklerken aynı zamanda da çevreyi kirletmektedir. Bu nedenlerle, fosil yakıtların birçok olumsuz etkiler oluşturduğu görülmektedir. Tükenmekte olan fosil

kaynaklara alternatif olan yeni enerji kaynakları üzerinde durularak artan enerji ihtiyacının diğer kaynaklardan temini üzerinde durulmalıdır (Çağlar, 2013; Yılmaz ve Kösem, 2011; Temurçin ve Aliğaoglu, 2003).

2005 yılı içinde dünya enerji tüketimi 10,5 milyar ton petrol enerjisi eşdeğeri (PEE) kadardır. Bunun %36'sı petrolden, %28'i kömürden, %23'ü doğal gazdan, %6'sı hidrolik enerji ve %6'sı nükleer enerjiden karşılanmıştır. Toplam enerji tüketiminde yenilenebilir enerjinin (jeotermal, güneş, rüzgar, odun, ...) payı ise %10 olarak tahmin edilmektedir. 2005 yılı içinde tüketilen birincil enerji kaynaklarının %22,2'si ABD, %28,3'ü Türkiye ve Rusya'yla birlikte Avrupa ve Avrasya, %14,7'si Çin ve %5'i Japonya tarafından kullanılmıştır.

Ülkemizin, kömür ve yenilenebilir birincil kaynaklarının rezerv ve potansiyelleri, girilmesi hedeflenen Avrupa Birliği ülkelerine kıyasla iyi düzeyde olmasına rağmen, toplam enerji tüketiminin %60'ını oluşturan petrolde ve doğal gazda, görünür rezervler yok denecek kadar azdır (Satman, 2007).

2.1. Yenilenebilir Enerji

Yenilenebilir enerji, sınırsız olduğu varsayılan, tekrar tekrar kullanılabilen enerjidir. Enerji Bakanlığı yenilenebilir enerjiyi "doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlamaktadır. Bu kaynakların çevre dostu olması, dışa bağımlılığı azaltması, istihdamı artırıcı bir etkisinin olması gibi avantajları vardır. Hidrolik, rüzgar, jeotermal, güneş, biyokütle, dalga ve med-cezir başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Satman, 2007; Yılmaz ve Kösem, 2011; Çağlar, 2013).

Jeotermal enerji, yer kürenin daha sıcak olan merkezinden, yüzeye doğru sürekli akan yer kürenin iç ısıdır. Jeotermal enerji buhar ve sıcak su boruları ile güç santraline taşınarak elektrik enerjisi üretiminde ya da konutların ısıtılmasında kullanılmaktadır. Bunun yanında üretim endüstrilerinde ve seracılıkta da kullanılabilir (Anonim, 2013).

Rüzgar, Güneş'in yeryüzündeki farklı yüzeyleri, farklı hızlarda ısıtması ve daha sonra bu yüzeylerin soğumasıyla oluşur. Rüzgar enerjisi de, hareket halindeki havanın kinetik enerjisidir. Rüzgar enerjisi temizdir, girdisi ücretsizdir

ve üretim tesisleri hızlı bir şekilde inşa edilebilmektedir, bu nedenle avantajlı bir yenilenebilir enerji kaynağıdır (Yılmaz ve Kösem, 2011).

Hidrolik enerji, hareket halindeki suyun enerji gücünden türemiştir ve çeşitli amaçlar için şekillendirilebilir. Suyun yoğunluğunun havanın yoğunluğundan çok daha fazla olduğu düşünüldüğünde, yavaş bir su akışının ya da orta dereceli bir deniz dalgalanmasının bile önemli derecede enerji üretebileceği görülmektedir. Hidrolik enerji, düşen ya da akan suyun yerçekim gücünün kullanıldığı hidroelektrik enerji ve okyanus dalgalarının taşıdığı enerji olan okyanus enerjisi şeklinde iki grupta toplanabilir (Banos ve ark., 2011).

Güneş enerjisi, Güneş tarafından üretilen ışımaya enerjisidir. Dünyanın birçok yerinde, direkt güneş ışması en önemli enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir (Banos ve ark., 2011). Bu enerjiden, ısıtmadan soğutmaya, ısı enerjisinin kullanılabilirdiği birçok alan ile elektrik enerjisi üretiminde faydalanılmaktadır (Anonim, 2013).

Dünyanın dörtte üçü suyla kaplıdır. Bu nedenle gün geçtikçe artan enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla, denizlerdeki ve okyanuslardaki enerji potansiyelinden yararlanma çalışmaları yapılmaktadır. Deniz dalga enerjisi, deniz akıntıları enerjisi ve med-cezir enerjisi olarak tanımlanabilmektedir. Med-cezir enerjisi, Ay'ın çekim kuvveti ile deniz ve okyanusların alçalıp yükselmesi ile oluşan seviye farkı ile ifade edilir (Anonim, 2013; Yılmaz ve Kösem, 2011).

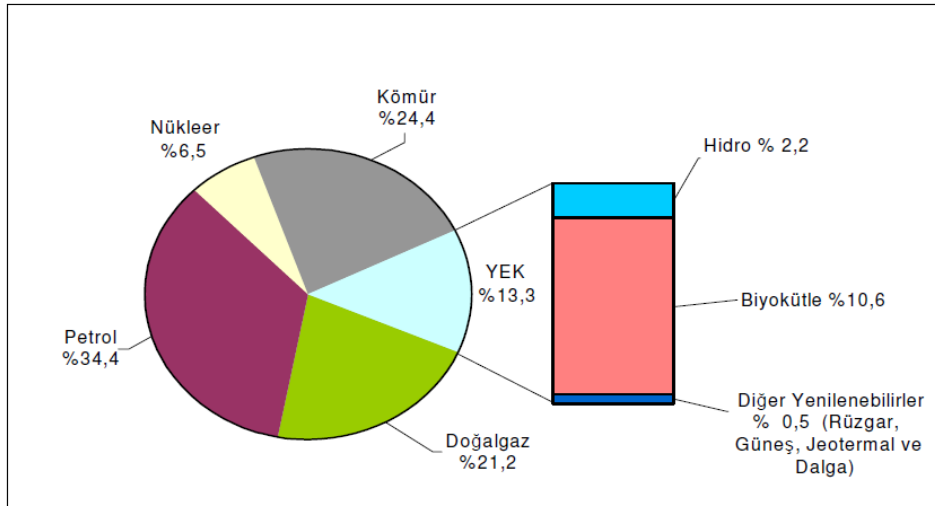
Biyoenjerji ise, bitki ve hayvan gibi yaşayan ya da yaşamış biyolojik kaynaklardan elde edilen yenilenebilir enerjidir (Banos ve ark., 2011). Yenilenebilir enerji kaynaklarının bazıları Şekil 2.1'de görülebilmektedir.



Şekil 2.1. Yenilenebilir enerji çeşitleri (Katz, 2012)

2.1.1. Yenilenebilir enerji kaynaklarının Dünya'daki durumu

2003 yılı Dünya'daki toplam birincil enerji kaynağı arzı 10579 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) dür. Şekil 2.2'de görülebildiği gibi bunun %13,3'ü (1404 MTEP) yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmıştır. Toplam birincil enerji kaynağı arzı içinde diğer kaynakların sahip olduğu oranlar ise; petrol %34,4, kömür %24,4, doğal gaz % 21,2 ve nükleer enerji ise % 6,5'dir.



Şekil 2.2. Dünya birincil enerji kaynağı arzı (Çağlar, 2013)

Dünya enerji arzı içinde yenilenebilir enerji kaynakları %13,3'lük bir paya sahiptir. Dünya genel enerji arzının %10,6'sını biyokütle, %2,2'sini hidrolik ve %0,5'ini de diğer yenilenebilir (rüzgar, güneş, jeotermal, dalga vb.) enerji kaynakları oluşturmaktadır. Bu kaynaklar içerisinde ilk sırada jeotermal enerji bulunmaktadır. Rüzgar ve güneş gibi diğer yenilenebilir enerji kaynakları ise küçük bir paya sahiptir. Toplam yenilenebilir enerji kaynakları içerisindeki en büyük pay, biyokütleyle aittir. Biyokütle enerjisinin büyük bir kısmı Güney Asya ve Afrika gibi gelişmekte olan ülkelerde ısınma ve yemek pişirme gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Bu nedenle gelişmekte olan ülkeler en önemli yenilenebilir enerji kaynağı kullanıcısı olarak görülmektedir (Çağlar, 2013).

2.1.2. Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye'deki durumu

2004 yılında, yerli birincil enerji kaynakları üretimimiz 25,2 MTEP (Milyon ton petrol eşdeğeri), genel enerji tüketimimiz ise 87,8 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Genel enerji tüketiminde %38 ile petrol en büyük paya sahiptir. Daha sonra %27 ile kömür, %23 ile doğal gaz gelmektedir. Kalan %12'lik bölüm ise hidrolik enerjinin de dahil olduğu yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. 2004 yılı rakamlarına göre toplam enerji arzımızın %72'si ithalat yoluyla karşılanmıştır. Enerji talep artışının, herhangi bir tedbir alınmadığı takdirde 2020 yılında ancak %22'sinin yerli üretimle karşılanabileceği öngörülmektedir. Yapılan arz ve talep projeksiyonları ile artan enerji talebinin mevcut yerli kaynaklarımız tarafından karşılanamayacağı görülmüştür.

Ülkemizin orman, bitki ve hayvan atıklarından oluşan biyokütle kaynakları çoğunlukla geleneksel yöntemler kullanılarak enerjiye dönüştürülmektedir. Bu miktar yıllık genel enerji tüketimimizin %6,7'sini teşkil etmektedir.

Türkiye güneş, rüzgar ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları bakımından zengin bir ülkedir. Ancak, enerji olarak kullanımları yeterli düzeylerde değildir. Özellikle biyokütle enerjisinin, geniş tarım alanlarına sahip Türkiye'de daha yaygın bir kullanıma sahip olması beklenmektedir (Satman, 2007).

Türkiye yenilenebilir enerji kaynakları açısından potansiyeli yüksek bir ülke olmasına rağmen, teknolojik yetersizlikler, bürokratik engeller ve gereken teşviklerin sağlanamayışı nedeniyle, bu kaynaklardan etkin bir şekilde faydalanılamamaktadır. Gelişmiş ülkelerle rekabet edilebilirliği yükseltmenin koşulu yeni teknolojiler yaratarak, Türkiye'nin yenilenebilir enerji potansiyelini ekonomiyi güçlendirecek şekilde geliştirmektir. Yapılacak her yatırım dışa bağımlılığı ve çevre kirliliğini azaltır. Bunun yanında bu durum, ülkedeki en önemli sorun olan işsizlik için de bir çözüm olabilir (Yılmaz ve Kösem, 2011).

3. BİYOKÜTLE VE BİYOKÜTLE ENERJİSİ

Ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle, bu kaynaklardan üretilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle ısı ve yakıt üretimi için kullanılan temiz, maliyet açısından verimli, CO₂ içermeyen ve düşük kükürt içerikli yenilenebilir bir maddedir. Dünyadaki en büyük enerji kaynaklarından biridir. Biyokütlenin içeriği, çeşitli organik bileşik ve polimerin kompleks bir karışımıdır. Lignin, selüloz ve hemiselüloz, biyokütlenin temel bileşenleridir. Bu maddelerin oranları ve özellikleri, biyokütlenin çeşidine göre farklılık gösterir (Ölçüm, 2006; Chen ve ark., 2011; Prakash ve Karunanithi, 2008).

Odun, mısır sapı, çimen ve atık gibi biyokütle çeşitleri, önemi gün geçtikçe artan bir enerji kaynağı konumundadır. İnsanlar biyokütleyi diğer tüm enerji kaynaklarından çok uzun bir zamandır kullanmaktadır. Binlerce yıldır, evlerin ısıtılması ve yemek pişirilmesi için odun yakılmıştır. Biyoenerji yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacın sağlanması ve fosil yakıtlar ve bunların küresel ısınma üzerine olan etkileri açısından önemli bir alternatif olarak kabul edilmektedir (Xue ve ark., 2011; Baumann ve ark., 2012).

Kuru bazda biyokütle, % 88-99,9 aralığında organik bileşiklerden oluşur. Biyokütle oksijence zengindir ve düşük bir ısı değere sahiptir. Gazlaştırma ve yanma hammaddesi olarak büyük avantajlara sahiptir. Bazı biyokütle çeşitleri Şekil 3.1’de görülebilmektedir.



Şekil 3.1. Başlıca biyokütle çeşitleri (Olgun, 2005)

Biyokütlenin kül içeriği, genel olarak düşük olmakla birlikte, biyokütle çeşidine göre farklılık gösterir. Ayrıca karbon içeriği bakımından da zengin olan biyokütle, düşük azot içeriğine sahiptir (Vigouroux, 2001; Prakash ve Karunanithi, 2008).

Biyokütle enerjisi:

- Klasik biyokütle enerjisi
- Modern biyokütle enerjisi olmak üzere ikiye ayrılır.

Klasik biyokütle kaynakları:

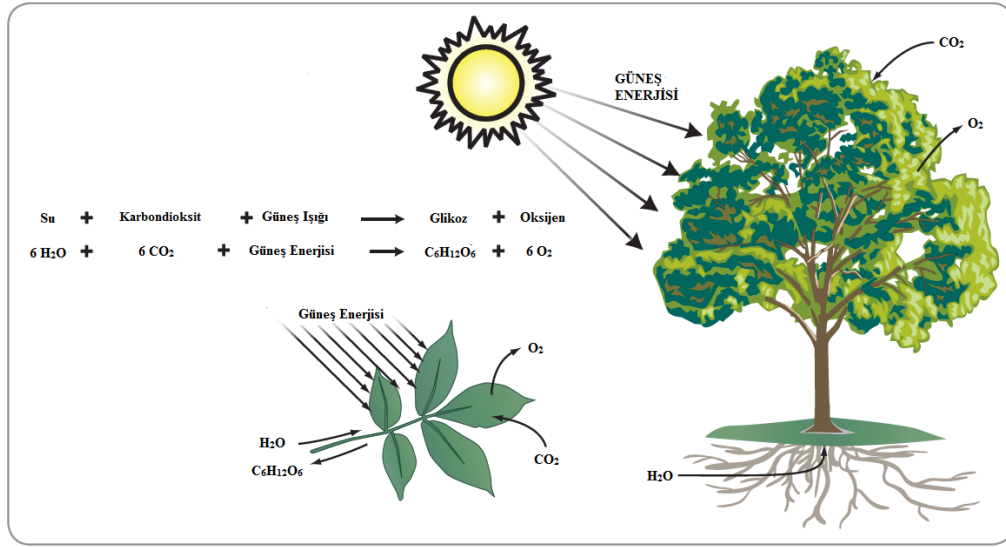
- Geleneksel ormanlardan elde edilen yakacak odun
- Yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıkları (özellikle tezek) dir.

Modern biyokütle kaynakları:

- Enerji ormancılığı ürünleri
- Orman ve ağaç endüstrisi atıkları
- Enerji tarımı (bir yetiştirme sezonunda ürün alınan enerji bitkileri)
- Tarım kesimindeki bitkisel ve hayvansal atıklar
- Kentsel atıklar
- Tarıma dayalı endüstri atıklarıdır.

Biyokütleyle örnek olarak ağaçları, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri, otları, yosunları, denizlerdeki algleri, evlerden atılan meyve sebze artığı gibi tüm organik çöpleri, hayvan dışıklarını, gübre ve gıda sanayi atıklarını saymak olasıdır (Olgun, 2005).

Biyokütle, enerjisini Güneş'ten almaktadır. Bitkiler fotosentez olarak adlandırılan olayda güneş ışığını absorblamaktadır. Bitkiler güneş ışığı, hava, su, topraktan gelen besinler ile karbonhidrat adı verilen şekerler üretmektedir. Bu olay Şekil 3.2'de de görülmektedir. Karbonhidrat bakımından zengin besinler (makarna gibi) insan vücudu için iyi birer enerji kaynağıdır. Biyokütle kısa zamanda daha çok üretilmediği için yenilenebilir bir enerji kaynağıdır (Baumann ve ark., 2012).



Şekil 3.2. Fotosentez (Baumann ve ark., 2012)

3.1. Biyokütle Kullanımı

1800'lerin ortasına kadar, odun ABD'de kullanılan enerjinin %90'ını karşılamıştır. Günümüzde bu oran aynı ülke için, tüm enerji ihtiyacının dörtte biri kadardır. Çünkü kömür, petrol, doğalgaz ve diğer enerji kaynakları da kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi yine başta odun olmak üzere biofuel, atık, çöp ve landfill gazından gelmektedir. Biyokütle; endüstride, taşıma sektöründe, evlerde ve işyerlerinde kullanılmaktadır (Baumann ve ark., 2012).

Biyokütleden enerji elde edilmesi yanında, mobilya, kağıt, yalıtım maddesi yapımı gibi daha bir çok alanda yararlanılmaktadır. Enerji olarak kullanılmasında ise katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyo-etanol, biyo-gaz, biyo-dizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi daha birçok yakıt türü saymak olanaklıdır (Olgun, 2005).

Biyokütle yakılma esnasında fosil yakıtlar kadar olmasa da havayı kirletmektedir. Biyokütle yakıtlarını yakmak, asit yağmurlarına neden olan kükürt gibi kirleticiler üretmez. Ayrıca bitkiler karbondioksit kullanıp oksijen ürettiklerinden, biyokütle yakıtları için bitki yetiştirmek sera gazlarının azalmasında etkilidir. Karbondioksit önemli bir sera gazıdır (Baumann ve ark., 2012).

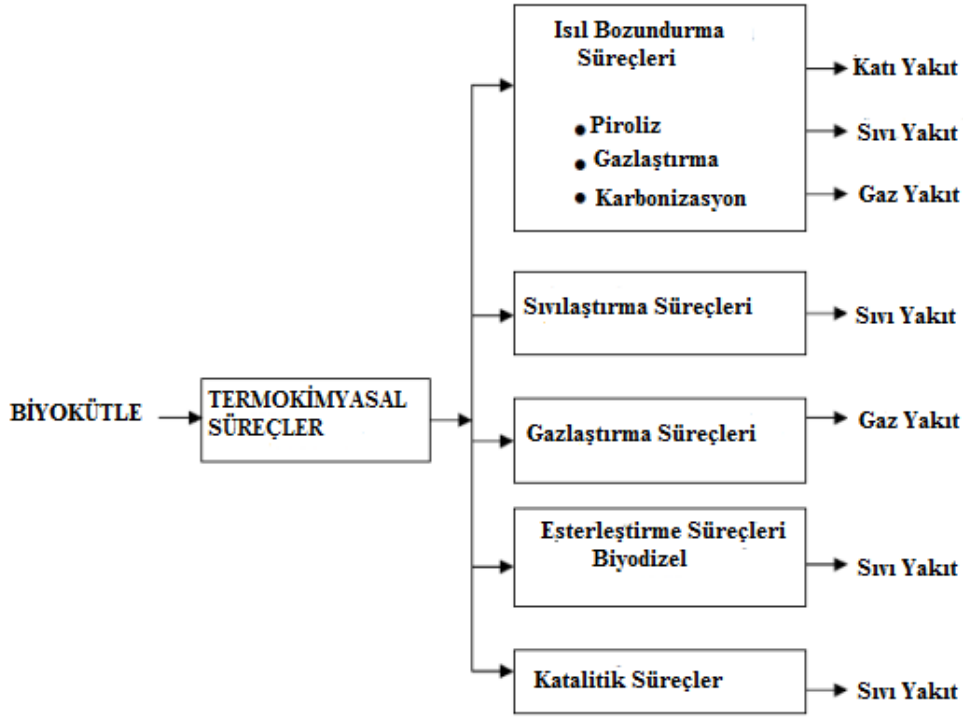
3.2. Biyokütleden Enerji Elde Etme Yöntemleri

Biyokütleden enerji elde edilebilmesi amacıyla; biyokütle doğrudan yakılabilir ya da bazı yöntemlerle fosil yakıtlara dönüştürülebilir.

- **Termal Dönüşüm Süreçlerinden Piroliz:** Piroliz ile tarım ve ormansal atıkları da kapsayan çeşitli biyokütle kaynakları; sıvı, katı ve gaz formlarına dönüştürülebilmektedir. Bu üç fraksiyon da çeşitli şekillerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Yenilenebilir biyokütle kaynağının sıvı, katı ve gaz fraksiyonlarına dönüştürülmesi, biyokütlenin oksijen yokluğunda ısıtılması ile gerçekleştirilir. Piroliz esnasında biyokütle buharlaşır, parçalanır ve reaktörün içerisinde yoğunlaşır (Hossain ve Davies, 2013).

Dönüşüm süreçleri ile karbon ve hidrojen zengin, yüksek ısı değerli, mevcut yakıtlara alternatif özelliklerde pek çok biyoyakıt elde edilebilmektedir. Bu yakıtlar arasında biyo-gaz ve etanol uygulaması en yaygın olanlarıdır (Ölçüm, 2006). Biyokütlenin dönüşüm aşaması genellikle malzemenin su içeriğinin azaltılmasını içerir, böylece termal değeri ve koruma potansiyeli yükselir, ayrıca gaz ya da sıvı gibi bir akışkana dönüştürülerek, biyokütlenin karakteristiklerinin yönetiminde bir gelişme sağlanır (Vigouroux, 2001).

Şekil 3.3'de biyokütlenin hangi termokimyasal yöntemlerle katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebildiği görülmektedir. Isıl bozundurma süreçlerinden piroliz yöntemi, bu işlemlerin en çok kullanılanlarından.



Şekil 3.3. Biyokütleden termokimyasal dönüşüm süreçleri ile biyoyakıtlara geçiş (Ölçüm, 2006)

3.3. Sarı Kantaron

Sarı kantaron (*Hypericum perforatum*), halk arasında kanotu, kılıçotu, yaraotu, mayasılotu hatta binbirdelik otu olarak da bilinir. Sarı kantaron otu, üzerinde pek çok sarı çiçeği olan bir çalı türüdür. Avrupa, Kuzey Afrika ve Batı Asya'da doğal olarak yetişmektedir. Ayrıca Avrupa'da tarla, yol ve orman kenarlarında kendiliğinden yetişen bu bitki Kuzey Amerika'ya da uyum sağlamış ve doğal olarak kırlarda yetişmeye başlamıştır (Çam, 2007; Maranki ve Maranki, 2008). Şekil 3.4'de sarı kantaron bitkisinin genel görünümü verilmiştir.



Şekil 3.4. Sarı kantaron bitkisinin genel görünümü (Anonim, 2013)

Hypericum cinsinin dünyada 350-400, Türkiye’de ise 70 farklı türü vardır. Dünyanın ılıman ve tropikal bölgeleri boyunca, çoğunlukla yol kenarlarında, çimenli nehir kenarlarında, bakımsız tarlalarda, kışı nemli, yazı kurak olan bölgelerde yayılış gösterir. Hafif asidik-nötr topraklarda daha verimlidir (Çakmak ve Bayram, 2003).

Temmuz’dan Eylül’e kadar çiçeklenen bu bitki, 25-60 cm boyunda olup, çok dallıdır ve sapsarı ayrı olduğu halde bir şemsiye biçimindeki çiçekleri 5 parçalı, korolla altın sarısı renkli ve kenarları siyah renkli guddeli tüyler ile çevrilidir. Ayrıca kırmızı, sarı, mavi ve nadiren beyaz çiçekli türleri de bulunmaktadır. Daha çok sarı renkte olanları kullanılmaktadır. Erkek organları çok adette ve 3 demet halinde bir araya toplanmıştır. Yapraklar ışığa karşı tutulduğunda, yağ guddeleri, parlak noktacıklar halinde kolaylıkla görülebilir. Çoğunlukla acı olan kökleri kullanılır, yaz aylarında toplanıp kurutulur (Kaçar ve Azkan, 2004; Maranki ve Maranki, 2008).

Hypericum perforatum, ülkemizde Marmara, Karadeniz, Ege, Orta ve Doğu Anadolu, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yayılış göstermektedir. Ülkemizdeki türlerinden büyük çiçekli olanını yiyen hayvanlardan yalnız beyaz tüylü olanlarda bazen ölümle sonuçlanan, deri hastalıkları meydana gelebilir. Siyah tüylü hayvanlarda bu tip bir duyarlılık meydana gelmemektedir. Anadolu’da oldukça yaygın olan bu bitkinin; Hristiyan inancında da kutsal bir yeri vardır. Avusturya’da İsa’nın haç kanı, tanrı kayrası

otu ve peygamber kanı gibi isimlerle de anılmaktadır (Kaçar ve Azkan, 2004; Çam, 2007).

Sarı kantaron, yaklaşık 1300 yıldan beri Hristiyan geleneğinin sembolik bir bitkisi olarak görülmektedir. Bitki Avrupa ülkelerinde çoğunlukla St. John's Wort olarak bilinmektedir. Rivayetlere göre bitkinin ismi Yahya (Johannas) peygamberden gelmektedir. İncil'de geçen bir olaydan ötürü Yahya Peygamber, Hristiyanlar için mucizevi bir bitki getirmiştir. Bu bitki H. Perforatum yani sarı kantarondur. Diğer bir rivayete göre ise Haçlı seferleri sırasında yaralanan St. John şövalyelerinin yaralarının tedavisi bu bitki ile yapılmış ve bu nedenle bu ismi almıştır (Kaştan Yücel, 2006). Haçlılar bitkinin sarı çiçeklerini toplayarak zeytinyağında bekletmiş, yağın kırmızı renk almasından sonra bu maddeyi kesik ve çizikler için tedavi edici olarak kullanmışlardır. Sarı kantaron bitkisi eski Yunan ve Roma medeniyetleri zamanında, kötü büyülere karşı koruyucu olarak da kullanılmıştır. Bunun için kullanılan madde, çiçeklenme döneminde toplanan çiçek ve tomurcukların hemen kurutulması ile elde edilmiştir (Çam, 2007).

Sarı kantaron, son zamanlarda dünyanın her yerinde özellikle de Almanya, diğer Avrupa ülkeleri ve Amerika'da antidepresan olarak kullanılmaktadır. Sarı kantaronun geleneksel anti depresanlara tercih edilmesinin nedeni, bitkinin doğal ve güvenli olması ve daha az yan etkiye sahip olmasıdır. Depresyon önleyici olarak kullanılmasının nedeni; sarı kantaronun içerdiği (başta hiperisin olmakla birlikte) bileşikler sayesinde, beyin içerisinde sinir uyarılarının iletiminde önemli seviye artışı sağlamasıdır (Kaştan Yücel, 2006; Çam, 2007).

Yapılan araştırmalara göre bitki birçok etken madde içermekte olup; bunlardan en önemlileri hiperisin (hypericin), flavonoidler, taninler, resin ve polisiyanidlerdir. Hiperisin beyindeki Teta dalgalarını da arttırmaktadır. Teta dalgaları normalde uyku esnasında meydana gelmekte ve derin düşünce veya meditasyon, memnuniyet ve yaratıcı düşüncenin artması ile ilişkilendirilmektedir. Sarı kantaron ile ilgili çalışmalarda; endişe, kayıtsızlık, uyuşukluk, fazla uyuma, uykusuzluk, depresyon ve umursamazlık hissi gibi semptomlarda olumlu gelişmeler görülmüştür.

Genel olarak faydaları anti-stres ve anti-depresyondaki olumlu etkileridir. Kaygı ve çaresizlik duygularının giderilmesinde faydalıdır. Uykusuzluğun

yanında fazla uyuma problemleri için de faydalıdır, yara ve yanıkların iyileşme sürecini hızlandırmaya yardımcı olur. Geleneksel olarak halk arasında zeytinyağı içerisine bu bitkinin çiçeklerinin katılarak güneşte bekletilip, elde edilen karışımın yara iyileştirici olarak haricen uygulandığı bilinmektedir. Kronik yorgunluk sendromunda ve menopoz dönemindeki sıkıntı, stres ve gerginliklerin giderilmesinde yardımcı etkisi bulunmaktadır. Ayrıca sinir yaralanmalarında ve her türlü sinirsel şikayetlerde, çarpma sonucu yaralanmalarda ve ağır kaldırma sonucu ortaya çıkan rahatsızlıklarda kullanılabilir. Bunların haricinde, ishale karşı da etkili bir bitkidir (Çam, 2007; Kaştan Yücel, 2006).

Bitki, medikal kullanım ya da bitki çayı olarak kullanılmak için kesilir ve kurutulur. Ayrıca çiçekleri ve sapları, kırmızı ve sarı boya yapımında kullanılır. Sinirsel yüz ağrıları, günde 2-3 bardak şeklinde içilip, haricen de ağrılı bölgeler uzunca bir süre yağı ile ovalanarak iyileştirilebilir. Bitkinin antidepresan etkisi geniş bir şekilde araştırılmıştır. Fakat, aynı zamanda sarı kantaronun önemli bir antioksidan olabileceği de düşünülmektedir ve araştırmalar devam etmektedir. Sarı kantaron hamilelikte ve antidepresanlarla birlikte dikkatli kullanılmalıdır (Csurhes ve Zhou, 2008; Silva ve ark., 2005; Çam, 2007). Şekil 3.5’de kurutulmuş sarı kantaron bitkisinin genel görünümü verilmiştir.



Şekil 3.5. Sarı kantaron otu (Anonim, 2013)

4. PİROLİZ

Piroliz temel olarak, kimyasal bağların yalnızca termal enerji kullanılarak kırılması işlemidir. Piroliz düşük yoğunluklu biyokütle ve diğer organik materyalleri bio-oil olarak da bilinen yüksek yoğunluklu sıvı, char olarak da bilinen yüksek enerjili katı ve görece düşük yoğunluklu gaz ürüne dönüştürebilen bir termokimyasal prosestir. Temel olarak piroliz, oksijen yokluğunda organik materyallerin 400 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda ısıtılmasını içerir. Bu sıcaklıklarda organik materyal; gaz ve katı fazı ortaya çıkararak ısısal olarak bozunur. Piroliz buharının soğutulmasıyla, polar ve yüksek molekül ağırlıklı bileşikler sıvı olarak yoğunlaşırken, düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşikler ise gaz fazında kalır. Pirolizin ürün aralığı proses sıcaklığı, basıncı ve piroliz buharlarının alıkonma süresine bağlıdır. İstenilen ürüne göre, sıcaklık ve ısıtma hızı değiştirilerek farklı çeşitlerde piroliz teknolojileri uygulanır. Katı piroliz ürünü olan char, büyük oranda karbondan oluşur, ayrıca biyokütledeki mineralin çoğunu içerir. Üretilen gazların yoğunlaştırılmasıyla elde edilen sıvı ürün, kahverengi bio-oildir ve yoğunlaşmayan gazlar ise direkt kullanımı olan yakılabilir bir yakıt olan gaz üründür (Wampler, 2007; Laird ve ark., 2009; De Wild ve ark., 2011; Danje, 2011).

4.1. Piroliz Çeşitleri ve Teknolojisi

Piroliz teknolojileri yavaş piroliz, ani piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere üç sınıfta toplanabilir (Laird ve ark., 2009). Çizelge 4.1'de proses koşulları ve ürün dağılımına göre piroliz teknolojileri verilmiştir.

Çizelge 4.1. Proses koşulları ve ürün dağılımına göre piroliz teknolojileri (Patwardhan, 2010)

Piroliz	Alıkonma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık	Char	Bio-oil	Gaz
Yavaş piroliz	5-30 dk	<50 °C/dk	400-600 °C	< %35	< %30	< %40
Hızlı Piroliz	<5 s	~1000 °C/s	400-600 °C	< %25	< %75	< %20
Ani Piroliz	<0,1 s	~1000 °C/s	650-900 °C	< %20	< %20	< %70

4.1.1. Yavaş piroliz

Bu proseste biyokütle pirolizi uzun buhar alıkonma süresi ve düşük ısıtma hızında gerçekleştirilir ve yavaş piroliz, charı maksimize etmek için kullanılan piroliz türüdür (Melligan ve ark., 2011). Yavaş piroliz reaktörleri charcoal fırınları olarak bilinen kesikli bir sistem olabileceği gibi, sürekli sistemler de olabilir. Yavaş piroliz ürün verimleri yaklaşık olarak ağırlıkça % 35 char, %30 bio-oil ve %35 gaz üründür. Buhar ve aerosol şeklindeki bio-oil, gaz üründen ayrıştırılamayabilir. Eğer bu karışım çevreye verilirse, ciddi kirlilik problemlerine neden olur (Laird ve ark., 2009).

4.1.2. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz ile biyokütle yüksek sıcaklıkta hızla bozundurulur. Hızlı pirolizde amaç, en yüksek sıvı verimine ulaşmaktır (Üçgül ve Akgül, 2010). Biyokütle öncelikle kurutulmalı ve 2 mm'lik partikül boyutundan küçük hale getirilmelidir. İnce olarak öğütülmüş kuru biyokütle (nem içeriği ağırlıkça %10), 500 °C civarındaki sıcaklıkta hızla ısıtılır. Bu olayda bio-oil adı verilen ve yoğun organik bileşikler ve suyun bir karışımı olan sıvı piroliz ürünü, birçok termal bozunma ürününün birkaç saniye içinde ortaya çıkmasıyla oluşur (De Wild, 2011). Ani ısıtma, biyokütlenin buhar, aerosol ve hafif gaz gibi ürünler vermek üzere bozunmasına neden olur. Hızlı piroliz ürün verimleri genelde ağırlıkça %50-70 bio-oil, %10-30 char ve % 15-20 gazdır. Bio-oil verimini maksimuma

çıkarmak için, uçucular katılardan hızla ayrılmalı ve soğutulmalıdır (Laird ve ark., 2009).

Hızlı pirolizin temel özellikleri,

- Genellikle ince olarak öğütülmüş biyokütle gerektiren, çok yüksek ısıtma ve ısı transferi hızları,
- 2 saniyeden daha az buhar alıkonma süresiyle birlikte, dikkatli bir şekilde kontrol edilen buhar fazında 500 °C civarı sıcaklık ve
- Bio-oil ürününü verecek olan piroliz buharlarının, hızlı bir şekilde soğutulmasıdır (Bridgwater ve ark., 1999).

4.1.3. Ani piroliz

Ani piroliz, çok yüksek ısıtma hızları, kısa alıkonma süreleri ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Genellikle yüksek sıvı verimi elde edilir. Alıkonma süresini minimuma indirebilmek için özel bir reaktör çeşidi ve sonuç olarak yüksek bir ısıtma hızı sağlayabilmek için de küçük partikül boyutlu katı gerektirir (Weerachanchai, 2009). 1000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ani piroliz işlemlerinde ise en yüksek verimle elde edilen ürün gaz ürün olmaktadır.

4.2. Pirolizi Etkileyen Koşullar

Ürünler; partikül ve reaksiyon ortamındaki taşınımları sırasında hem katı yakıtın birincil bozunmaları, hem de uçucu yoğunlaşabilir organik ürünlerin ikincil reaksiyonlarının, düşük molekül ağırlıklı gaz ve char ürüne dönüşümü ile oluşur. Sıcaklık, ısıtma hızı ve basınç başlıca etken parametrelerdir. Bunun yanında biyokütle özellikleri de (kimyasal kompozisyon, kül içeriği ve kompozisyonu, partikül boyutu ve şekli, yoğunluğu ve nem içeriği vb.) piroliz üzerinde önemli bir rol oynamaktadır (Di Blasi, 2008).

4.2.1. Hammadde

Biyokütle, genel olarak canlı ve ölü bitki hücrelerinden türemiş kompleks ve heterojen hammaddelerdir. Yapı ve kompozisyonları, biyokütlenin türediği tür ve bitkiye göre çeşitlilik gösterir (Sadaka, 2013). Biyokütle, doğal polimerik maddelerin üç temel grubundan oluşur. Bu gruplar selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütlenin içerdiği diğer bileşikler, ekstraktifler (daha küçük organik molekül ya da polimerler) ve mineraller (inorganik bileşikler) olarak gruplandırılabilir. Bu gruplar, farklı biyokütle çeşitlerinde farklı oranlarda bulunur. Bu oranlar pirolizin ürün dağılımını etkiler.

Pirolizde hemiselüloz ve selüloz bozunmasının birincil ürünleri yoğunlaşabilir uçucular yani sıvı ürünler ve gaz ürünlerdir. Lignin sıvı, gaz ve katı ürünler olarak bozunur. Ekstraktifler, basit buharlaşma ve bozunma ile sıvı ve gaz ürünleri oluştururken, mineraller ise char içinde kalarak, kül adı verilen maddeyi oluştururlar. Biyokütlerdeki mineraller, özellikle de alkali metaller, piroliz üzerinde katalitik bir etki yaratabilir. Bu etki bazı koşullarda char verimini ve bunun yanında char verimi ile direkt olarak ilişkilendirilebilen kül etkisini artırır. Mineraller ayrıca, charın reaktivite ve yanma gibi özelliklerini de etkiler (Brownsort, 2009).

Hammadde partikül boyutu da piroliz üzerine etkilidir. Büyük partikül boyutlarında, ürünlerin alıkonma süresi, birincil reaksiyonlar tarafından üretilen uçucuların ikincil reaksiyonları ile sonuçlanacak kadar yeterli bir uzunluktadır. Ayrıca büyük partikül boyutu büyük termal gradient sağlar. Bir partikülde nem bulunuyorsa, yüzeyin parçalanmasına neden olacak kadar şiddetli bir şekilde yüzeyden uzaklaşır (Sinha ve ark., 2013).

4.2.2. Sıcaklık

Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı gibi koşullar, piroliz sonucunda oluşan üç ürünün dağılımındaki anahtar faktörlerdir. Yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızlarında biyokütle termal prosesi sonucunda, daha yüksek sıvı ve gaz ürün verimi elde edilirken, yüksek char verimi ise genellikle daha düşük sıcaklık ve

düşük ısıtma hızlarında elde edilir (Yan ve ark., 2011). Yüksek sıcaklıklarda char üzerinden daha çok uçucu madde çıkışı olur, bu da verimi azaltır, fakat charın karbon içeriğini artırır (Brownsort, 2009). Ayrıca, char sıcaklıkla birlikte H₂ ve O₂ kaybı yaşarken, charın aromatikliği de artar. Yüksek sıcaklık altında, uçucu ürünlerin bir kısmı, char yüzeyi üzerinde desorbe edilmeden ya da char kütlesini terk edemeden önce, kömür oluşturmak üzere bozunur. Sonuç olarak, yüksek sıcaklıklarda elde edilen char, genellikle uçucuların bir parçası olarak kömür de içerebilir (Yan ve ark., 2011).

Sıvı ve gaz verimi üzerindeki sıcaklık etkisi ise daha karmaşıktır. Sıvı verimi piroliz ekipmanı ve diğer koşullara da bağlı olmakla birlikte, genellikle 400-550 °C civarındaki maksimum değere kadar sıcaklık arttıkça artar. Bu değer üstündeki sıcaklıklarda, buhar bozunmasına neden olan ikincil reaksiyonlar baskın olmakta ve yoğun sıvı verimi düşmektedir. Gaz verimi, sıvı verimi tepe noktasının altında, sıcaklıkla düzensiz olarak bağlı olmakla birlikte genellikle düşüktür. Bu sıcaklığın üstünde ise, buhar bozunmasının temel ürünleri gaz ürünler olduğu için, sıcaklık yükseldikçe bu verim güçlü bir şekilde artar. Hızlı piroliz için maksimum sıvı verimi, 500 °C civarında elde edilir (Brownsort, 2009).

4.2.3. Basınç

Basınç, biyokütle pirolizi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Piroliz ürünleri üzerindeki basınç etkisi, uçucu ürünlerin alıkonma süreleri ile ilişkilendirilebilir (Sadaka, 2013). Yüksek basınç, char içindeki ve yüzeyindeki buharın aktivitesini arttırarak, ikincil char oluşumunun da artmasını sağlar. Bunun tersine, vakum altındaki piroliz sıvı ürün verimini arttırarak, char verimini azaltır (Brownsort, 2009). Vakum altında birincil ürünler, gaz fazından hızlıca uzaklaştırılır ve daha sonraki parçalanma ve reaksiyonlara izin vermez (Sadaka, 2013). Basınç altındaki pirolizde ise, buhar fazındaki nem, char verimini sistematik olarak artırır. Bunun suyun kendi kendine parçalanma özelliğiyle, piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Brownsort, 2009).

Blackadder ve Rensfelt'in yaptıkları odun, lignin ve selülozun basınçlı pirolizinde, basınçla char veriminin arttığı görülmüştür. Bu çalışmada, selülozun basınca bağımlılığının yüksek olduğu, lignin için ise durumun bunun tam tersi olduğu görülmüştür. Basıncın etkisi, 350 °C'den yüksek sıcaklıklarda gözlenebilmiştir.

Yüksek basınç, reaksiyon bölgesindeki uçucuların alıkonma süresini arttırarak, düşük molekül ağırlıklı gaz ürün verimini arttırır, parçalanma reaksiyonları nedeniyle de bio-oil verimini düşürür. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, gaz-katı reaksiyonları (gaz ürünler ile) oluşur. Düşük basınç ve bunun neden olduğu kısa alıkonma sürelerinde, bio-oil molekülleri daha fazla bozunmaya uğramadan reaksiyon ortamından kaçar. Gaz ürünler de char ile reaksiyona girmeden ortamdaki uzaklaşır (Sadaka, 2013).

4.2.4. Isıtma hızı

Isıtma hızı, reaksiyon basamaklarını ve sonuç olarak oluşan ürünleri etkiler. Piroliz ısıtma hızları 10 °C/dk derecesinde ısıtma hızına sahip yavaş piroliz ve yaklaşık 1000 °C/dk derecesindeki ısıtma hızlarına sahip hızlı/flash piroliz olarak sınıflandırılır (Sinha ve ark., 2013).

Piroliz reaksiyonları geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bunun sonucunda, daha erken oluşan ürünler, ardışık reaksiyonlar serisi içinde, daha fazla dönüşüm ve bozunma eğilimi gösterirler. Daha sonra ise, çeşitli ürünler, birincil ürünlerin sürekli ısıtılması ile bazı ikincil reaksiyonlar oluştururlar. Uzun ısıtma süreleri, bu reaksiyon dizisinin oluşumuna izin verirken, ani ısıtma (flash piroliz) bu ikincil reaksiyonları ve önceden oluşan ürünlerin daha sonraki bozunmalarını azaltır. Flash piroliz esnasında ısı eğer yeteri kadar hızlı verilirse, char hiç oluşmayabilir ya da çok az bir miktar char elde edilebilir, ki bu işlem, daha sonraki prosesi büyük ölçüde basitleştirebilir (Sadaka, 2013).

Char oluşumu üzerine, ısıtma hızının güçlü etkisi biyokütlenin yüksek selüloz içeriği ile ilişkilendirilebilir. Çünkü selüloz pirolizinde, ısıtma hızının önemli bir etken olduğu bilinen bir gerçektir. Selülozun su kaybederek daha kararlı susuz selüloza dönüşümü, düşük sıcaklıklardaki baskın reaksiyondur ve

yüksek char verimi elde edilmesini sağlar. Yine düşük sıcaklıklarda, selüloz daha uçucu ürünler oluşturmak üzere parçalanır. Eğer ısıtma hızı çok yüksekse, düşük sıcaklıklarda, biyokütlenin alıkonma süresi kısadır. Bunun sonucunda, yüksek ısıtma hızı, dehidratasyon reaksiyonları için kısa bir süre sağlar (Yan ve ark., 2011).

Hızlı piroliz için ise, hızlı bir ısıtma hızı ve birincil buharların hızlı bir şekilde soğutulması, ikincil reaksiyon aralığını küçültmek için gereklidir. İkincil reaksiyonlar yalnızca sıvı ürün verimini azaltmakla kalmaz, ayrıca kalitesini düşürür; çok daha karmaşık bir karışım, yüksek bir polimerizasyon derecesi ve yüksek bir viskozite elde edilmesine neden olur (Brownsort, 2009).

Uçucu ürünlerin verimi (gaz ve sıvı ürünler), yükselen ısıtma hızıyla birlikte katı artık azalırken artar. Isıtma hızının etkisi sıcaklık ve alıkonma süresinin etkisi olarak görülebilir. Isıtma hızı arttıkça, düşük ve orta sıcaklıklarda, uçucuların alıkonma süreleri azalır. Bio-oilin gaz ürünlere dönüşümünü arttıran reaksiyonların çoğu sıcaklık yükseldikçe artar. Düşük ısıtma hızlarında, uçucular, önemli derecede parçalanma oluşmadan önce, reaksiyon bölgesinden kaçmak için yeterli zaman bulurlar.

Isıtma hızı hammadde boyutu ve piroliz ekipmanının bir fonksiyonudur. Bir partikül içerisindeki termal difüzyon hızı, artan partikül boyutuyla birlikte azalır ve daha düşük ısıtma hızlarına neden olur. Sıvı ürünler küçük boyutlu partiküllerin yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıklarda piroliziyle artarken, char ise büyük boyutlu partiküllerin düşük ısıtma hızları ve düşük sıcaklıklarda piroliziyle maksimize edilebilir (Sadaka, 2013).

4.2.5. Piroliz ortamı

Taşıyıcı gazın kullanım amacı, biyokütle pirolizi süresince oluşan uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Genellikle N_2 gibi inert gazlar taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Fakat bazı proseslerde CO, buhar ya da H_2 de taşıyıcı gaz olarak kullanılabilir (Yan ve ark., 2011). Piroliz esnasında, olayın gerçekleştiği ortamın ısı transferi ve ikincil reaksiyonlar üzerinde bir etkisi vardır. Ortamdaki

su ya da buhar varlığı, moleküllerin parçalanması ve bozunmasını hidroliz yoluyla hızlandırır. Bu durum ara ürünlerin dağılımını da etkiler (Sadaka, 2013).

Piroliz esnasındaki gaz ortamının ürün dağılımı ve reaksiyonun termodinamiği üzerindeki etkilerinin çoğu, birincil buhar ürünler ve sıcak char arasındaki ikincil char oluşum reaksiyonları düşünülerek anlaşılabilir. Reaktör içindeki gaz akış hızı, birincil buhar ürünler ve sıcak char arasındaki temas süresini etkiler ve bu durum da ikincil char oluşumunu etkiler. Düşük akışlar char verimini artırır ve yavaş piroliz için tercih edilirken; yüksek akışlar hızlı pirolizde kullanılır ve buharlar, oluştuğu anda etkili bir şekilde ortamdaki sıyrılır (Brownsort, 2009).

Taşıyıcı gaz akış hızı, char verimi ve özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Piroliz temel olarak öncül hızlı basamak ve daha sonraki yavaş basamak şeklinde iki basamakta ilerler. Biyokütlenin ani pirolizindeki birincil reaksiyonların saniyeler içinde gerçekleştiği, ikincil reaksiyonların ise tamamlanmasının dakikalar aldığı öne sürülmüştür. Yüksek sıcaklıklardaki uzun alıkonma süreleri, ikincil piroliz reaksiyonlarını artırırken, daha yüksek char verimi elde edilmesini sağlar, ayrıca gaz ürünlerin kompozisyonunu da etkiler. Taşıyıcı gaz olan azot akış hızı arttıkça, uçucuların reaktör içindeki alıkonma süreleri azalır. Bu da yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin nispeten daha az sayıda ikincil bozunmalarına neden olur. Sonuç olarak, termal parçalanma, yeniden polimerizasyon ve yeniden kondenzasyon gibi ikincil reaksiyonlar, maksimum sıvı verimi için azami miktarda tutulmalıdır (Yan ve ark., 2011).

4.2.6. Katalizör

Proses sıcaklığını düşürerek ve char oluşumunu artırarak temizlenebilen, biyokütledeki doğal safsızlıklar ve kül içeriğinin, piroliz üzerinde önemli etkileri olabilir. Ayrıca, katalizörlerin varlığı da piroliz üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Yapılan çalışmalarda ortak olarak bulunan sonuç, katalizörlerin selüloz pirolizi üzerindeki etkisinin büyük olduğu, fakat lignin pirolizi için ise aynı şeylerin söylenemeyecek olduğudur.

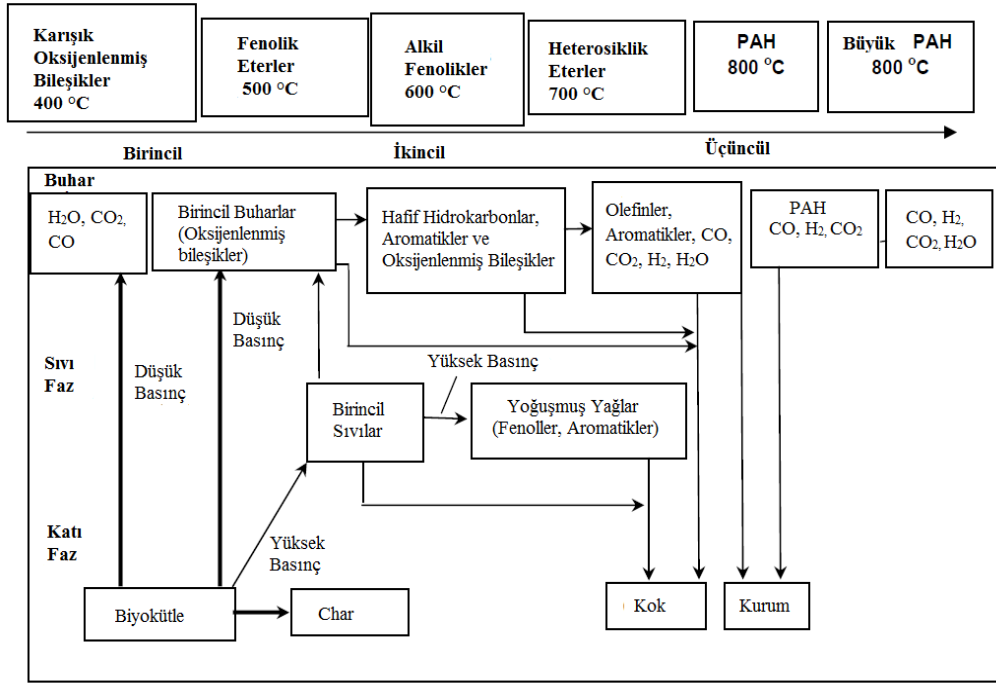
Utioh ve ark., bir piroliz çalışmasında, %15'lik K₂CO eklenmesiyle sentez gazı veriminde bir artış gözlemlediklerini rapor etmişlerdir. H₂ ve CO₂ üretimi artarken, CO verimi azalmıştır. Biyokütlenin monobazik amonyum fosfat tuzları ile muamele edilmesi, 350 °C altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz esnasında bile bozunma sıcaklığını düşürmüş ve ağırlık kaybını arttırmıştır. Ayrıca tuzlar da char üretimi ve reaksiyon hızlarını artırır (Sadaka, 2013).

4.3. Piroliz Mekanizması

Uygun sürekli piroliz prosesleri için, piroliz mekanizmasının anlaşılması gereklidir. Günümüzde piroliz mekanizması çalışmaları daha çok biyokütlede en çok miktarda bulunan selüloz üzerine yapılmaktadır. Fakat bu çalışmalar, tüm bir biyokütle pirolizinin mekanizması ile de tutarlıdır.

4.3.1. Pirolizde gerçekleşen reaksiyonlar

Biyokütle, proses aşamaları ilerledikçe direkt olarak görünür bir şekilde değişime uğramaktadır. Örneğin biyokütlenin rengi, beyazdan kahverengiye daha sonra da siyaha dönüşmektedir. Ölçüleri ve ağırlığı azalmakta, esneklik ve mekanik gücü ise kaybolmaktadır. 350 °C civarlarında, ağırlık kaybı %80'e ulaşmakta, kalan biyokütle ise chara dönüşmektedir. 600 °C civarındaki sıcaklıklara maruz kalma ya da uzun süreli ısıtma, char fraksiyonunu orijinal biyokütle ağırlığının %9'una düşürmektedir. Birincil piroliz reaksiyonları dehidratasyon ya da parçalanma (fragmentasyon) reaksiyonlarıdır. Bu aşamaların sonucunda bazı ürünler oluşacaktır. Genel kimyasal piroliz mekanizması Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Piroliz mekanizması (Garcia-Perez, 2008)

Birincil reaksiyonlar sonucu oluşan, birincil oksijene buharlar ve sıvı; selüloz türevli moleküller (levoglukosan ve hidroksi-asetaldehit), bu bileşiklere benzer hemiselüloz türevli ürünler ve lignin türevli metoksi-fenollerdir. İkincil reaksiyonlar süresince, birincil buharlar ve sıvılar gaz fazındaki olefinleri, aromatikleri, CO, CO₂, H₂, H₂O'yu ve fenol ve aromatikler gibi ikincil yoğuşmuş yağları oluştururlar. Birincil ürünler, 700 °C üzerinde ısıtıldığında, parçalanma ve polikondenzasyona uğrar. İkincil reaksiyon bölgesi, 700-850 °C aralığıdır. 850-1000 °C arasındaki ek ısıtma, ikincil ürünlerin CO, CO₂, H₂, H₂O ve “methyl naphtalene, toluen ve inden” gibi aromatiklerin metil türevlerini içeren polisiklik aromatik hidrokarbonları (PAH) oluşturduğu üçüncül reaksiyonlar ile sonuçlanır. Bazı üçüncül ürünler (başta “benzen, naphtalene, acenaphylene, anthracene/phenanthrene ve pyrene”) sıvı üçüncül fazı (katran) oluşturmak üzere yoğuşur. Kurum ve kok, ikincil ve üçüncül prosesler esnasında oluşur. Kok, organik buharlar ve sıvıların termolizi ile oluşurken, kurum ise hidrokarbonun yüksek sıcaklık bozunma ürünlerinin, homojen bir şekilde çekirdeklenmesi ile oluşur (Garcia-Perez, 2008).

4.3.1.1 Dehidratasyon

Düşük sıcaklıklarda baskın olan dehidratasyon, yavaş piroliz süresince gerçekleşen iki reaksiyondan ilkidir. Bu reaksiyonlar, 300 °C altında gerçekleşir ve biyokütle ortalama molekül ağırlığının azalması ve su, CO, CO₂ ve charın oluşması ile sonuçlanmaktadır.

4.3.1.2 Parçalanma

300 °C üzerindeki sıcaklıklarda çoğunlukla gerçekleşen olaydır. Biyokütlenin susuz glikoz bileşikleri ve diğer hafif yanabilir bileşiklere depolimerizasyonunu içerir. İlişkili sıcaklık aralığı nedeniyle, ani ve hızlı pirolizde parçalanma önemli bir yer tutar.

4.3.2. Ürünlerin oluşumu

Piroliz sonucunda oluşan ürünler üç kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar; CO, CO₂, su, asetol, furfural ve doymamış aldehitler gibi 105 molekül ağırlığı altındaki uçucu ürünler, daha yüksek molekül ağırlıklı bio-oil ve chardır.

4.3.2.1 Birincil ürünler

Pirolizin birincil ürünleri (uçucular ve hafif bio-oil) serbest radikallerle parçalanır ya da reaksiyon verir. Olayın gidişatı, prosesin sıcaklık, alıkonma zamanı ve basıncına bağlıdır.

Uzun alıkonma zamanları, düşük ve orta sıcaklıklar (200-600 °C) ve yüksek kısmi basınç, daha kararlı ikincil bio-oili oluşturacak birincil ürünlerin tekrar gerçekleşecek kombinasyonunu tetikler. Ayrıca buhar fazında da sıklıkla çarpışmalar olur. Fakat yine de, yüksek sıcaklıklarda ikincil bio-oil, hidrokarbonlar, CO, CO₂, H₂ ve karbon siyahı gibi maddeleri oluşturacak şekilde parçalanmaya uğrarken, düşük sıcaklıklarda uzun alıkonma süreleri ikincil bio-oilden su, CO, CO₂ ve charın oluşumuna neden olmaktadır.

4.3.2.2 Uçucuların oluşumu

Piroliz her koşulda char, gaz ve uçucu ürünler verecek şekilde iki temel aşamada gerçekleşir. Yaklaşık 300 °C'ye kadar ilk aşama hakimken, daha yüksek sıcaklıklarda ikinci aşamadaki olaylar gerçekleşir. İlk olarak, molekül ağırlığındaki azalma, serbest radikallerin oluşumu, suyun oluşumu, CO ve CO₂ gelişimi ve char kalıntısı oluşumu gerçekleşir. Daha sonra devam eden birincil reaksiyon ise depolimerizasyondur. Bu olay, moleküller yeterli bir şekilde aktifleştirildiğinde gerçekleşir. Devam eden sıcaklık artışı ile ise, char ve gazın üretiminden daha çok göze çarpan bio-oil oluşumu gerçekleşir.

4.3.2.3 Olefinlerin oluşumu

Olefinin oluşumunda, ilk olarak biyokütlenin yüzeyinde bio-oilin oluşması gereklidir. Daha sonra, yüksek sıcaklıklar, ani ısıtma hızları ve düşük buhar kısmi basınçları, olefin oluşumunu geliştirecektir. Reaksiyon sırası birincil bio-oilin buharlaşması, buharlaşmış bio-oilin parçalanması ve geçici oksijenlenmiş bileşenlerin olefin, CO, N₂ ve diğer hidrokarbonları oluşturacak şekilde parçalanması şeklindedir. Eğer uzun alıkonma süreleri baskın çıkarsa, olefinler ve diğer ilişkili ürünler, reaksiyona girerek, karbon siyahı, kalıcı denge gazları ve yoğunlaşabilir aromatik buharları oluşturmaya meyilli hale gelirler. Sonuç olarak olefinlerin oluşumu için, reaksiyonlarda dengeye ulaşılmadan önce, ara ürünlerin ani soğutulması ile reaksiyona ara verilmesi gerekir.

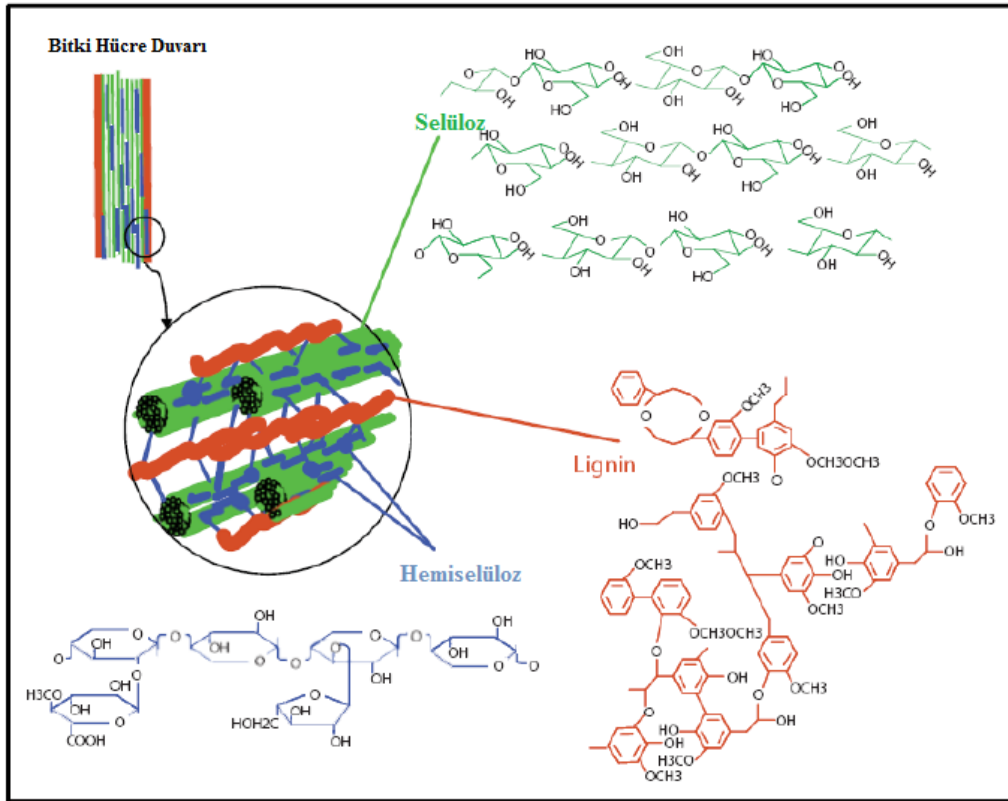
4.3.2.4 Char oluşumu

Pirolitik reaksiyonlar süresince, biyokütlenin devolatilizasyonu katı bir kalıntı olan charı oluşturur. Bu ürün biyokütle ya da saf karbonla hiçbir etkileşime girmez. Ayrıca ara charlar da oluşur ve bu ürünler, kendilerinde bulunan fonksiyonel gruplar (aromatik ve olefinik yapılar), geniş bir yüzey alanı ve yüksek dereceli bir reaktivite ile karakterize edilebilirler.

Isıl işlem sıcaklığını arttırmak, char verimini azaltır ve char aromatikleşmesini artırır. 400 °C'yi aşan sıcaklıklarda, aromatik kümeler sabit kalır, fakat aromatikleşme; yoğuşma ve bireysel aromatik kümelerinin büyümesi ile artarak daha düşük H/C oranlarına yol açar (Sadaka, 2013).

4.4. Biyokütlenin Pirolizi

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve ligninin yanında piroliz esnasında bozunmaya uğrayan bazı ekstraktifler de içerir ve bu ekstraktifler, piroliz ürünlerini daha da komplike hale getirir. Fakat, biyokütlenin pirolizi, içeriğindeki temel bileşenlerinin pirolizlerinin toplamıdır (Zhu ve Lu, 2010). Biyokütlenin yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



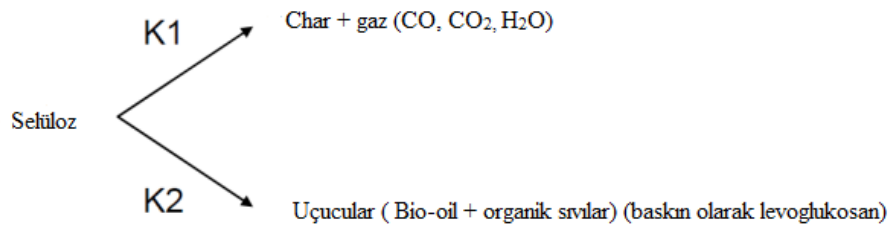
Şekil 4.2. Biyokütlenin yapısı (Gopakumar, 2012)

4.4.1. Selülozun pirolizi

Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin temel bileşenidir ve genel olarak hücre duvarında yerleşik olarak bulunmaktadır. Selüloz, “B(1,4) d-glucopyranose” birimlerinin lineer zincirlerini içeren bir “glucon” polimeridir. Ortalama molekül ağırlığı, 100000’dir. Mikrofibril içeren bu lineer zincirlerin yığılması, kristal bir yapı sağlar. Bu kristal yapı sayesinde, selüloz yüksek oranda inertlik ve kimyasal maddelere ulaşamamazlık gibi özellikler kazanır. Lignoselülozik biyokütlenin üç temel bileşeni arasında piroliz mekanizmaları en çok çalışılan bileşen, selülozdur. Çünkü, selüloz %35-50 oranıyla biyokütlerde en çok bulunan bileşendir, ayrıca biyokütlenin en az komplike ve en iyi tanımlanmış bileşenidir (Gopakumar, 2012; Zhu ve Lu, 2010; Sinha ve ark., 2013; Sadaka, 2013).

Belirli şartlar altında selülozun pirolitik termal bozunması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Ve bu çalışmalar, genel olarak kabul edilmiş basitleştirilmiş, iki basamaklı bir mekanizma altında toplanmıştır.

Reaksiyon 1 düşük sıcaklıklarda, reaksiyon 2 ise yüksek sıcaklıklarda baskındır. İki basamağın varolması, selülozun ağırlık kaybı hızlarının çalışmaları ile gösterilir ve geçişin yaklaşık 300°C civarında gerçekleştiği görülür. Bu sıcaklık altında, moleküler ağırlığın azalması, serbest radikallerin ortaya çıkması, oksidasyon, dehidratasyon ve dekarbonizasyon gibi bazı kimyasal reaksiyonlar ortaya çıkar. Ürünler genel olarak CO, CO₂, su ve char kalıntısıdır. Selülozun iki basamaklı bozunma mekanizması Şekil 4.3’de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Selüloz bozunması için basitleştirilmiş reaksiyon modeli (Sadaka, 2013)

2. basamak, 300 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir ve selülozun ana bileşen olarak (%22-50) katranımsı “pyrolyzat” içeren levoglukosan oluşturmak üzere bozunmasını içerir. Bu madde önce buharlaşır, daha sonra artan sıcaklıkla birlikte bozunur. Sıcaklık 300 °C'den 500 °C'ye yükseldiğinde, katranımsı ürünlerin miktarı artar, char bileşeninin oranı azalır ve levoglukosan neredeyse sabit kalır.

Selülozun 500 °C altındaki pirolizinden elde edilen başlıca ürünler char, bio-oil (büyük oranda levoglukosan), su, CO ve CO₂'tir. C₁ ve C₄ gibi hafif hidrokarbonların verimi, 500 °C altında önemsiz bir değerdir, fakat yüksek sıcaklıklarda daha yüksek verimler elde edilebilmektedir. Piroliz sıcaklığı 600 °C'den yüksek sıcaklıklara yükseldiğinde, bio-oil verimi düşmeye başlar. Gaz verimindeki ani yükseliş neredeyse sıvı veriminin düşmeye başladığı noktayla aynıdır. Bu birincil bio-oilin parçalanmasının, yüksek sıcaklıklarda toplam gaz üretiminde bir payı olduğunun göstergesidir (Sadaka, 2013).

4.4.2. Hemiselülozun pirolizi

Hemiselüloz, biyokütlede bulunma oranı %20-35 olan ve başlıca, “glucose, mannose, galactose, xylose, arabinose, 4-O methylglucuronic acid ve galakturonic acid” kalıntılarından oluşan polisakkaritlerin bir karışımıdır. Birincil hemiselüloz bileşikleri “galactoglucomannan (glucomannan) ve arabinoglucuronoxylan (xylan)”dir. Genel olarak hemiselülozun molekül ağırlığı selülozunkinden çok daha düşüktür. Hemiselülozun, selüloza göre daha dağınık bir yapısı vardır ve kristalliğinin olmaması nedeniyle daha düşük bir termal kararlılığa sahiptir (Gopakumar, 2012; Sinha ve ark., 2013; Zhu ve Lu, 2010; Garcia Perez, 2008).

Soltes ve Elder'a göre, hemiselüloz termal olarak en hassas olan biyokütle bileşimidir. Hemiselüloz selülozdan daha düşük sıcaklıklarda (150-300 °C) bozunur. Hemiselülozun bozunma mekanizması, daha düşük miktarda bulunması ve yapısındaki çeşitlilik nedeniyle daha az çalışılmıştır. Yine Soltes ve Elder'a göre hemiselülozun bozunması iki basamakta gerçekleşir. Bu basamaklar, polimerin çözünebilir bileşiklere bozunması ya/ya da daha sonra uçucu ürünlere

parçalanacak monomer birimlerine dönüşümüdür. Hemiselülozun pirolizinin, reaksiyon mekanizmaları bakımından selülozun pirolizine benzer olduğu düşünülmektedir. Hemiselülozun termal davranış çalışmalarının çoğu, bitki hemiselülozunun temel bileşiği olan xylan ile sınırlıdır. Glukomannanların hızlı pirolizi, selülozunkine benzer piroliz ürünleri üretirken, xylanin piroliz ürünleri ise selülozunkilerden farklılık gösterir. Genel olarak, xylanin hızlı pirolizinden selülozunkinden daha yüksek char verimi elde edilir. Selüloz pirolizindeki levoglukosan ara ürününün tersine, xylan tam bozunmadan önceki ara ürünler olarak furan türevleri üretir (Sinha ve ark., 2013; Gopakumar, 2012; Zhu ve Lu, 2010).

Selüloza göre hemiselüloz, daha çok uçucu ve daha az bio-oil ve charın oluşumunu sağlar. Bio-oildeki bileşikler ise asetik asit, formik asit ve birkaç furfural bileşenidir (Sinha ve ark., 2013).

4.4.3. Ligninin pirolizi

Lignin selüloz liflerini çevreleyen ve bu lifleri birbirine bağlayan amorf bir maddedir. Komplike, heterojen bir polimerdir ve üç fenil propan molekülünün polimerizasyonu ile oluşur. Lignin biyokütlenin en karmaşık ve en az anlaşılmiş bileşenidir. Biyokütlenin lignin içeriği % 15 ile % 30 arasında değişmektedir. Lignin, biyokütlerde termal olarak en kararlı bileşiktir, hidrofobiktir ve aromatik bir yapısı vardır. Lignini oluşturan üç temel bileşik, “p-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol ve sinapyl alcohol”dür. (Zhu ve Lu, 2010; Sinha ve ark., 2013; Gopakumar, 2012).

Ligninin birincil pirolizi, 200 °C civarı sıcaklıklarda termal olarak yumuşamayla başlar. Lignin pirolizinin çoğu, selülozun hızlı bozunmasının gerçekleştiği yüksek sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Ligninin hızlı pirolizi ile, holoselülozunkinden daha yüksek bir char verimi ve daha düşük bir sıvı verimi elde edilir (Zhu ve Lu, 2010). Böylelikle, % 55 gibi bir verimle, lignin pirolizi ile en çok elde edilen ürün char olur (Sinha ve ark., 2013).

Sıvı ürün üç grup olarak sınıflandırılabilir. Bu gruplar, büyük oligomer molekülleri (pirolitik lignin olarak da bilinirler), monomerik fenolik bileşikler ve

metanol, asetik asit gibi hafif bileşiklerdir (Zhu ve Lu, 2010). Gaz ürünler ise ligninin % 10'unu temsil eder ve metan, etan ve karbonmonoksitten oluşur (Sinha ve ark., 2013).

4.5. Pirolizin Enerji Verimi

Piroliz prosesi enerji tüketir ve bu nedenle endotermik olarak adlandırılır. Fakat aslında yalnızca orta derecede endotermiktir ve söz konusu piroliz için gereken enerji ihtiyacı olduğunda, asıl önemli faktör başlangıç biyokütlesinin su içeriğidir. Bir ağacın kimyasal enerji içeriği yalnızca 18,6 kJ g⁻¹ iken, 100 °C'de saf suyun buharlaşma ısısı 2,26 kJ g⁻¹'dir. Eğer yüksek nem içerikli bir biyokütleyle çalışılıyorsa, piroliz prosesinin enerji verimi çok düşük olacaktır. Çünkü piroliz ve gazlaştırma prosesleri için gereken enerji temel olarak bir ya da daha çok piroliz ürününün (char, bio-oil, ya da yanma gazları) yanmasından kaynaklanır. Çoğu biyokütle nem çeken bir yapıya sahip olduğundan, absorpsiyon enerjisinin üstesinden gelmek için gereken enerji nedeniyle, suyun giderimi daha da endotermik olacaktır. Isıtma esnasındaki biyokütle davranışları, suyun giderimi ve piroliz prosesi arasındaki komplike bir etkileşimdir (Overend, 2013).

Olaya işletme boyutunda bakıldığında ise, bir piroliz fabrikasında harcanan enerji konusundaki sınırlamalardan fabrikadaki mühendisler sorumludur. Bu enerji gideri, genelde fabrikanın başlıca ürününe göre hesaplanır ve bu giderin bir kısmı önemli ekonomik değerleri olduğu sürece bazı yan ürünlerden de karşılanabilir. Örneğin; geleneksel mangal kömürü fırını, mangal kömürünü kendisinin tek ürünü saymaktadır, çünkü enerjinin çoğu kaçak enerji ve yanmamış buhar ve gaz formunda boşa gittiği için, mangal kömürü üretiminin enerji verimi görece düşüktür. Öte yandan, modern hızlı piroliz reaktörü, ürünlerin ağırlıkça %75'ini temsil eden bio-oili ekonomik değeri olan tek ürün sayar. Bu temelde, verim %70'tir. Fakat charın enerji içeriği göz önüne alınırsa, toplam enerji verimi %90'ın üzerindedir. Tabi ki, bir de fabrikanın sınırları dışında, piroliz ürünlerinin üretimi ile ilişkili olarak ortaya çıkan enerji vardır. Enerji biyokütleyi yetiştirmek, toplamak ve taşımak için gereklidir. Enerji aynı zamanda bio-oil ve char ürünlerini pazara ve oradan da kullanım alanlarına

taşımak için de gereklidir. Tüm bir yaşam döngüsü hesabı, bu enerji harcamalarının yanında piroliz ekipmanı ve fabrikayı kurma ve işletme masraflarını da içerir (Laird ve ark., 2009).

5. BIO-OIL

Bio-oil biyokütledaki üç temel bileşen olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin, depolimerizasyon ve parçalanma reaksiyonları ile oluşan bileşiklerin komplike bir karışımıdır (Bertero ve ark., 2012). Yüksek oranda oksijenlenmiş bileşiklerden oluşan koyu kahverengi renkli, serbest akışlı bir sıvıdır ve diğer hidrokarbon yapılu yakıtlarla karışmaz (Danje, 2011). Bio-oil petrol yakıtlarından fiziksel özellik ve kimyasal kompozisyon bakımından tamamen farklıdır. Bu sıvılar genelde su içeriği bakımından zengin, yüzen katı içerebilen sıvılardır ve geleneksel yakıtlardan daha yüksek bir yoğunluğa, mineral yağlarının yarısı kadar bir ısı değere ve yüksek bir polariteye sahiptirler. Mineral yağlarıyla karışmazlar. Mineral yağları ppm seviyelerinde oksijen içerirken, bio-oil kuru bazda ağırlıkça %35-40 oranında oksijen içeriğine sahiptir (Oasmaa ve Peacocke, 2010). Bu oran bio-oilin su içeriğine de bağlıdır. Bio-oil viskoz, aşındırıcı, asidik, görece kararsızdır. Bio-oilde bulunan yüksek oranda oksijen içeren bileşikler su, karboksilik asit, suda çözünemeyen lignin parçaları, keton, alkoller, furfural, karbonhidratlar, aldehitler ve fenollerdir. Bu bileşikler hidrokarbon yakıtlar ve bio-oiller arasındaki fiziksel ve kimyasal farklılıkların temel nedenidir. Bu bileşikler nedeniyle bio-oil, daha düşük enerji içeriğine, daha yüksek bir asiditeye ve kendini zamanla artan bir viskozite ve azalan bir uçuculuk olarak gösteren kimyasal bir kararsızlığa sahiptir. Sonuç olarak bio-oili büyük oranda kabul edilebilir ve ekonomik olarak çekici bir sıvı taşıyım yakıtına dönüştürebilmek için oksijenin verimli bir şekilde giderilmesi gereklidir.

Bio-oilin daha çok asetik ve formik asitler olmak üzere organik asitleri içermesi, pH'ının 2-3 aralığında olmasına neden olmaktadır. Bu pH derecesi bio-oili, özellikle de su varlığındaki yüksek sıcaklıklarda aşındırıcı bir madde yapar. Bu nedenle proses tasarımında aşındırıcı maddelere karşı kullanılan paslanmaz çelik materyal kullanılmalıdır.

Bio-oilin ısı değeri, 16-22 MJ/kg aralığındadır ve geleneksel yakıtlarla karşılaştırıldığında bu değer düşük kalmaktadır. Bu değer, içeriğindeki nem uzaklaştırılarak ve oksijen giderimi yapılarak artırılabilir (Danje, 2011). Bio-oilin genel görünümü Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Bio-oilin genel görünümü (Anonim, 2013)

Bio-oil birkaç çeşit katı içerebilmektedir. Bu da kullanım esnasında pompalarda aşınmaya, enjeksiyon püskürteçlerine ve yüksek parçacık emisyonlarına neden olur. Bu katılar yoğun karbon içerikli maddeler, yıkanarak ayrılmış kum ya da metallere oluşabilir. Yakıtın kullanımına bağlı olarak, kül ve/veya char, içerik ve kompozisyon, yakıtın zararlı yan etkileri olup olmayacağı konusunda önemli bir belirteç görevi görür (Oasmaa ve Peacocke, 2010).

Bio-oilin kül içeriği korozyona neden olabilmektedir. Külde sonlanan inorganik kısım Na, K gibi alkali; Mg, Ca gibi toprak alkali; S, Cl, N, P, Si, Al gibi diğer elementlerle Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg gibi ağır metalleri içermektedir. Kül içeriği motorlarda kullanım için tercihen ağırlıkça % 0,1'den az olmalıdır. Bio-oilin kül içeriği depolama esnasında üründe yaşlanma reaksiyonlarına neden olabileceği için önemlidir. Hammaddedeki elek altı parçacıkların azaltılması ve hammaddenin kül giderme, alkali ve asit muamesesi gibi işlemlerle önışleme tabi tutulması kül içeriğini azaltmaktadır. Bio-oilin genel özellikleri Çizelge 5.1'de verilmiştir

Çizelge 5.1. Tipik bio-oil özellikleri (Bridgwater, 1999)

Nem içeriği	25%
pH	2,5
Spesifik Gravite	1,2
Elementel analiz (kuru baz)	
C	56,40%
H	6,20%
N	0,20%
S	< %0,01
Kül	0,10%
O (farktan)	37,10%
Yüksek ısıl değer, HHV (kuru baz)	22,5 MJ/kg
Yüksek ısıl değer, HHV(üretilen)	17 MJ/kg
Viskozite	30-200 cp
Akma noktası	-23 °C

Bio-oilin yoğunluğu biyokütlenin yoğunluğundan yüksektir. Bu nedenle bio-oilin birim hacimdeki enerjisi biyokütleninkinden fazladır. Yoğunluk ve enerji içeriği taşınım ekonomisi için çok önemlidir (Danje, 2011).

Yoğunluk, yanma karakteristiklerinin bir göstergesi olarak önemli bir yer tutmaz, fakat bu özelliğin bilinmesi ağırlık/hacim ilişkileri ve ısıl değer gibi bazı özelliklerin belirlenmesi için yararlı olmaktadır.

Bio-oil, 30 gün içerisinde %32-50 oranında biyolojik olarak bozunmaktadır. Fakat, bio-oiller genetik kod sistemini etkileme anlamına gelen “mutajenik” olarak kabul edilmektedir (Oasmaa ve Peacocke, 2010).

5.1. Bio-oilin Potansiyel Kullanım Alanları

Bio-oilin hem kimyası hem de ısıl değeri, önemli oranda hammaddenin organik doğası ve hammaddenin pirolizinin yapıldığı koşullara bağlı olarak değişir. Selülozik hammaddenin hızlı pirolizinden elde edilen bio-oil, su emülsiyonu (ağırlıkça %20) ve organik asitler, aldehit, alkol, fenol, karbonhidrat ve lignin bazlı oligomerler gibi oksijene edilmiş geniş çaplı organik bileşiklerdir. Bu biyokütleden elde edilen bio-oil, önsıtma olmadan verimli bir şekilde yanmaz, asidiktir (pH:2) ve özellikle de soğuk iklimlerde uzun periyotlarda bırakıldığında jelleşme eğilimlidirler (Laird, 2009). İçeriğinde düşük kaynama noktalı uçucular

ve reaktif oksijen içerikli bileşiklerin yüksek oranda bulunması nedeniyle kimyasal ya da termal olarak geleneksel yakıtlar kadar kararlı değildir. Havayla temas anında bio-oildeki uçucu bileşiklerin buharlaşması, O₂ adsorpsiyonu nedeniyle hava ile gerçekleşebilecek muhtemel reaksiyonlar, zamanla gerçekleşecek viskozite artışı ve faz ayrımı (yaşlanma) ya da ısıtıldığı anda ortaya çıkabilecek ani viskozite artışı ya da faz ayrımı gibi olaylarla kararsızlıkları gözlemlenebilir (Oasmaa ve Peacocke, 2010). Asitliğini azaltmak ve kararlılığını geliştirmek için araştırma programları olsa da, bu özelliklerinden dolayı bio-oil ev ısıtma uygulamalarında kullanılamaz, fakat endüstriyel kazanlarda yakılabilir (Laird, 2009). Bio-oilin direkt olarak ya da mazotla karıştırılarak bazı motorlarda yakıldığı bilinmektedir. Elektrik üretilen dizel motorları ya da türbinleri, özel olarak bio-oil yakmak üzere geliştirilmiştir (Hassan ve ark., 2009). Bio-oilin endüstriyel kullanımı, kazanın paslanmaz çelik ve plastik şerit kullanılarak yapılması, korozyona dayanıklılık için özel depoların olması, jelleşmeyi önlemek için bio-oili depolama esnasında ısıtan ve karıştıran ve ayrıca yanma verimini arttırmak için, püskürtmeden önce giren bio-oili önceden ısıtan bir sisteme sahip olmasını gerektirir.

Taşıma yakıtı olarak uygun olmasa da, bio-oil sentetik taşıma yakıtına yükseltilebilir. Bir yaklaşım, bio-oili gazlaştırma ve sentez gazını fischer tropsch (F-T) katalitik senteziyle sentetik benzin ve dizele dönüştürmektir. (Laird, 2009). Yüksek oksijen içeriği için ise, hidrojenle işlem ve katalitik parçalama gibi deoksijenasyon yöntemleri çözüm sunabilir (Gopakumar, 2012).

Ayrıca, bio-oil ısı ve güç üretimi için kullanılabilirdiği gibi kimyasallar için hammadde olarak da kullanılabilir (De Wild ve ark., 2011). Kimyasal üretimi bio-oil için temel bir ticari uygulamadır. Bio-oilden, gıda aromaları, reçineler, tarım kimyasalları ve gübre gibi birçok kimyasalın üretimi ekstraksiyon ya da çeşitli reaksiyonlar ile gerçekleştirilebilir. Yüksek fiyatlı değerlere sahip olmaları nedeniyle, tüm kimyasallar çekici bir olasılıktır (Weerachanchai, 2009).

5.2. Bio-oilin Depolanması

Bio-oil ihtiyacı arttıkça, ürünün güvenli ve çevre dostu olarak taşınması önemli bir hale gelmektedir. Bu esnada, uygun milli ve uluslar arası düzenlemeler karşılanmalıdır. Çünkü, taşınım esnasında bio-oil aşındırıcı, tehlikeli ya da zehirli olarak anılmaktadır. Yüksek asitliği bio-oilin, paslanmaz çelik ya da plastik kaplarda saklanması gerektirir. Bio-oil depolama esnasında homojen olmalı ve ürünün saklanması sırasında özellikleri değişmemelidir. Taze, tek fazlı, düşük ya da orta viskoziteli bio-oil, uygun saklama koşulları altında herhangi bir karışım olmadan, 6 ya da 12 aylık bir süre için homojen kalabilir. Bio-oildeki katı parçacıkları, yoğunluklarına göre alta çökebilir ya da üste çıkabilir (Oasmaa ve Peacocke, 2010; Brown ve Holmgren, 2013; Danje, 2011).

Bio-oilin kararsızlığı, depolama sırasında ortaya çıkan yavaş bir viskozite artışı ile kendini belli edebilir. Bio-oilin potansiyel kullanım olanakları nedeniyle, kimyasal ve fiziksel çözümlerin bu etkileri azaltması beklenmektedir (Danje, 2011).

Bio-oilin hava ile teması çeşitli nedenlerden dolayı önlenmelidir. Hava ile temas edildiğinde, hafif hidrokarbon kaybı ile çevreye güçlü kokular yayılır ve oksijenin neden olduğu polimerizasyon reaksiyonları ile ağır bileşikler çöker (Oasmaa ve Peacocke, 2010).

6. CHAR

Char, biyokütlenin içerdiği polimerler (selüloz, hemiselüloz ve lignin) oksijen içermeyen bir ortamda ısıya maruz kaldığında oluşan, karbonca zengin bir katı maddedir. İnce taneli ve gözeneklidir. Pirolizin tipik bir yan ürünüdür. Piroliz koşullarında bağların termal parçalanması ve polikondenzasyon olayları gerçekleşir. Bağların termal parçalanma reaksiyonları bio-oil ve gaz ürün oluşumuna yol açarken, polikondenzasyon reaksiyonları charın oluşumundan sorumludur. Yüksek char verimi elde edebilmek için, düşük sıcaklık ve düşük ısıtma hızları ile çalışılması gerekir. Char üretimi için genellikle sabit yatak reaktörü kullanılır (Granatstein ve ark., 2009; Manya, 2012; Weerachanchai, 2009).

Char, özelliklerinin devamlılığı hammaddenin özelliklerine, piroliz koşullarına ve pirolizden sonraki yaşlanma ve muamaleden kaynaklanan değişikliklere bağlı olan geniş bir materyal grubudur. Charın ilgili özellikleri C ve N'un kimyasal formları ve konsantrasyonları, charın toplam gözenekliliği, gözenek-boyut dağılımı ve polar yüzey fonksiyonel gruplarının yoğunluk ve çeşididir. Char konsantrasyonları ilk olarak biyokütle hammaddesinin mineral içeriğine bağlıdır. Yüksek sıcaklıklı charlar yoğun aromatik karbonun daha yüksek konsantrasyonlarına sahip olma eğilimindedirler, düşük sıcaklıklı charlar ise biyopolimer kalıntıları içerebilir (Laird ve ark., 2009). Charın genel görünümü Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Charın genel görünümü

6.1. Charın Potansiyel Kullanım Alanları

Elde edilen charın ısıl değeri linyit ve kokun ısıl değeriyle karşılaştırılabilir bir değerdedir. Char pulverize kömür kullanılan çoğu sistemde, enerji üretmek için yakılabilir katı olarak kullanılabilir. Ayrıca, piroliz prosesi için ısı sağlamada ve kurutma için katı yakıt olarak ya da yağ ile karıştırılarak bulamaç olarak kullanılabilir. Charın kükürt içeriği düşüktür ve bu nedenle charın endüstriyel kullanımını SO_x i uzaklaştırma teknolojilerini gerektirmez. NO_x emisyonu ise kömür yakılmasından gelen oranla karşılaştırılabilir ve benzer bir azaltma teknolojisini gerektirir. Charın kül içeriği önemli oranda hammaddeye bağlıdır. Bazı biyokütleler, görece yüksek seviyede Si içerir ve pirolizden sonra biyokütledeki Si charda toplanır. Yüksek Si içeren charların yakılması, yanma odalarının duvarlarında kabuklaşmaya neden olur ve bu durum oda duvarlarının ömrünü kısaltır. Düşük küllü charlar, metalurjide ve aktif karbon eldesinde hammadde olarak kullanılabilir. Ayrıca, chardan elde edilen karbon adsorbentlerinin hidrofilik yüzeyleri nedeniyle metal iyonları ve diğer kirleticilerin sudan giderilmesi konusunda etkili olduğu görülmüştür (Weerachanchai, 2009; Laird, 2009).

Char, geliştirilmiş şekilde su tutma ve arttırılmış toprak yüzey alanından sorumlu olan gözenekli yapısı nedeniyle, toprak ıslahı alanında kullanımı geniş bir maddedir. Bunun yanında, toprağa char eklenmesi, charda bulunan besinler ya da bu besinlerden daha iyi bir şekilde yararlanılmasına izin veren fizikokimyasal bazı prosesler nedeniyle, besinlerin verimli bir şekilde kullanılmasını da sağlamaktadır. Charın bu tarz alanlarda kullanılabilmesindeki anahtar özelliği, biyolojik ve kimyasal kararlılığıdır. Genel olarak bakıldığında charın, toprak gelişimi (hem üretim hem de kirlilik açısından), atık giderimi ve enerji üretimi gibi uygulama alanlarında kullanımı ile çevresel düzenlemeler konusunda önemli amaçlara ulaşılmış olur (Manya, 2012).

6.2. Charın Depolanması

Biyokütle piroliz işlemine sokularak bazı ürünler verdiğinde, bu ürünler piroliz ünitesinden, bir depolama merkezine aktarılmalıdır. Charın ekonomik bir şekilde, geniş bir açık alanda depolanabileceği düşünülebilir. Fakat, char, tozlu, kuru, tonlarca suyu absorplamaya müsait ve uygun depolanmadığı takdirde yangın oluşumuna neden olabilecek bir madde olduğu için, açık bir alanda depolanması çok uygun bir seçenek değildir (Shackley ve ark., 2011).

Hızlı piroliz ile elde edilen char, ince bir tozdur. Char tozlarının topraktaki yüzey uygulamaları önemli partikül emisyonlarına neden olacaktır. Bu emisyonlar, yaşam kalitesini ters yönde etkileyebilir ve toza maruz kalan herkes için kabul edilemez bir risk oluşturur. Char alev alan bir katıdır ve char tozları depolama süresince neme ve oksijene maruz kalırsa, kendiliğinden yanabilir. Kapalı bir alanda, büyük konsantrasyonlardaki char potansiyel bir patlayıcıdır. Bu sorunları çözmek için geliştirilmiş mühendislik çözümleri, charı pelletleştirme ve su, tuzlu su ya da süt gübresi gibi sıvı atıklarla charı çamurlaştırmadır. Fakat bu çözümler, charın depolanma ve tarımsal topraklara uygulama harcamalarını arttırabilir (Laird, 2009).

7. OPTİMİZASYON

Optimizasyon, prosesin belirlenen hedefler (cevaplar) doğrultusunda, bağımsız değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri ve bu bağımsız değişkenlerin hedefe (cevaba) olan etkileri de göz önünde bulundurularak bir araya getirilip uygulanmasıdır. Optimizasyon, genel olarak hedef fonksiyonu adı verilen önceden tanımlanmış kriterleri maksimize veya minimize etmek için (örneğin; ürün kalitesi veya kâr) karar (bağımsız) değişkenleri olarak tanımlanan, belirlenen koşulların değiştirilmesi işlemidir. Deneme setlerinden türetilen basit empirik modellerin kullanıldığı cevap yüzey metodu (Response Surface Methodology), günümüzde yaygın olarak kullanılan bir optimizasyon tekniğidir (Koç ve Kaymak Ertekin, 2009).

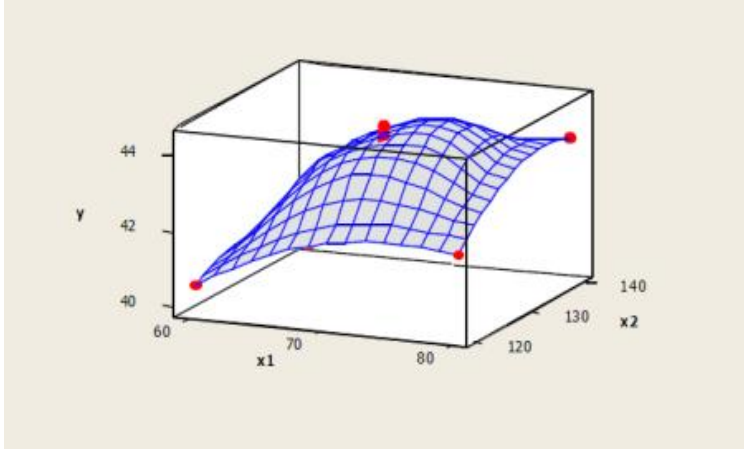
7.1. Cevap Yüzey Metodu

Cevap yüzey metodu ya da RSM (Response Surface Methodology), ilgili konunun cevabının çeşitli değişkenlerden etkilendiği ve amacın bu cevabı optimize etmek olduğu problemlerin modellenmesi ve analizi için yararlı matematiksel ve istatistiksel tekniklerin toplamıdır (Montgomery, 2009).

Problemlerin altında yatan mekanizma anlaşılmadığında, deneyleri yapan kişiler bilinmeyen bir fonksiyona empirik bir modelle yaklaşımda bulunmak durumunda kalırlar (Carley ve ark., 2004). Örneğin, bir kimya mühendisi bir proses verimini maksimize eden sıcaklık (X_1) ve basınç (X_2) seviyesini bulmak istemektedir. Proses verimi sıcaklık ve basınç seviyelerinin fonksiyonudur ve,

$$y=f(X_1, X_2)+e \quad (7.1)$$

Burada e , y cevabında gözlenen hatayı temsil etmektedir. Eğer beklenen cevap $E(y)=f(X_1, X_2)=\eta$ olarak isimlendirilirse; $\eta=f(X_1, X_2)$ ile temsil edilen yüzey, cevap yüzeyi olarak adlandırılmaktadır (Montgomery, 2009). Cevap yüzey grafiği Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1. X_1 ve X_2 'nin y 'ye etkisinin cevap yüzey grafiği (Bradley, 2007)

$$y=f(X_1, X_2)+e \quad (7.2)$$

Bu grafikte, X_1 ve X_2 'nin her değeri y 'yi oluşturmaktadır. Bu üç boyutlu grafik de cevap yüzey grafiği olarak adlandırılmaktadır (Bradley, 2007).

Çoğu cevap yüzey metodu probleminde, cevap ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki bilinmemektedir. Bunun sonucu olarak cevap yüzey metodundaki ilk adım y ve bağımsız değişkenlerin toplamı arasında doğru bir fonksiyonel ilişki için uygun bir yaklaşım bulunmasıdır. Genellikle bağımsız değişkenlerin bazı bölgelerindeki bir düşük dereceli polinom kullanılır. Eğer cevap bağımsız değişkenlerin doğrusal fonksiyonuyla iyi bir şekilde modellendiriliyorsa, öyleyse yaklaşım fonksiyonu birinci derece modeldir,

$$y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+e \quad (7.3)$$

Eğer sistemde bir eğri varsa, ikinci dereceden model gibi daha yüksek bir polinom derecesi kullanılmalıdır.

$$y=\beta_0+\beta_1X_1+\beta_2X_2+\beta_{11}X_{11}^2+\beta_{22}X_{22}^2+\beta_{12}X_1X_2+e \quad (7.4)$$

Neredeyse her cevap yüzey metodu problemi, bu modellerden birini kullanmaktadır (Montgomery, 2009).

Cevap yüzey metodunun en geniş uygulamaları, özellikle birkaç girdi değişkeninin potansiyel olarak bazı performans ölçümleri ya da kalite karakteristiklerini etkileme durumlarıdır. Sonuç olarak performans ölçümü ve kalite karakteristiklerine cevap adı verilmektedir. Girdi değişkenleri bazı yerlerde bağımsız değişken olarak da adlandırılır ve bunlar bilim adamı ya da mühendis konusudur (Carley ve ark., 2004).

Deneylein dikkatli bir şekilde yapılan tasarımında amaç birçok bağımsız değişkenden (girdi değişkeni) etkilenen cevabı (çıkıtı değişkeni) optimize edebilmektir. Deneyleer çıkıtı cevaplarındaki değişimlerin meydana gelme sebeplerini tanımlayabilmek için girdi değişkenlerinde değişiklik yapılan testler toplamıdır.

Fark cevap tarafından oluşturulan hata çeşidindedir. Fiziksel deneyleerde hatalar ölçüm hatalarından kaynaklanabilirken, bilgisayar deneyleeri, sayısal hatalar tekrarlanan proseslerin tamamlanmamış yaklaşımlarının, yuvarlama hatalarının ya da sürekli bir fiziksel olayın ayrı bir tasviri sonucu oluşmaktadır. Cevap yüzey metodunda hatalar rastgeledir.

Dizayn optimizasyonuna cevap yüzey metodunun uygulanmasında, pahalı analiz metotlarının maliyetlerini ve onlar ile ilişkili sayısal hataları azaltmak amaçlanmaktadır (Anonim, 2013). Aynı zamanda kalite gelişiminin amaçlanması, yani çeşitliliğin azaltılması ve geliştirilmiş proses ve ürün performansı, cevap yüzey metodunu direkt olarak kullanılarak gerçekleştirilebilir (Carley ve ark., 2004).

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, sarı kantaron bitkisi, biyokütle adayı olarak seçilmiştir. Sarı kantaron biyokütle adayının, sabit yatak reaktörde basınçlı pirolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonları yapılmıştır.

Öncelikli olarak, 0,60-1,25 mm aralıklı partikül boyutundaki biyokütle örneğinin, kısa analizi ve termogravimetrik analizleri yapılarak, yapılarındaki nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarları ile termal davranış özellikleri belirlenmiştir.

Biyokütle adayının sabit yatak reaktörde 100 cm³/dk'lık azot akış hızında, 150; 300; 450; 600 ve 750 °C/dk ısıtma hızlarında; 400; 450; 500; 550 ve 600 °C sıcaklıklarında; azot ortamında 1; 11; 21; 31 ve 41 bar basınçlarında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan piroliz deneyleri sonucunda, elde edilen sıvı ürün verimleri cevap yüzey metodu ile değerlendirilmiş, sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yapılmış ve viskozitelerine bakılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünlerin ise, verimleri yine cevap yüzey metodu ile değerlendirilmiş, elementel analizleri yapılmış, SEM görüntüleri alınmış ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

8.1. Deneyde Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri

Deneylerde kullanılan biyokütle adayı sarı kantaron, İç Anadolu Bölgesinden temin edilmiştir. Bitkiler laboratuarda kurumaya bırakılmıştır. Deneylerde, öğütülerek 0,60-1,25 mm aralığındaki parçacık boyutuna getirilen hammaddeler kullanılmıştır.

8.1.1. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örneklerden saat camının üzerine % 0,2 duyarlılıkla bir miktar alınarak, 103±2 °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.

$$\text{Nem(\%)} = [(g_1 - g_2) / g_2] * 100 \quad (8.1)$$

Burada;

g_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

g_2 : Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlık (g)

8.1.2. 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 konulur, 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 konulur. Daha sonra kroze ile birlikte tartımı alınan örnek, 100-105 °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 absorblamamasına dikkat edilmelidir. Kroze ve kapağı 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.

$$\text{Kül(\%)} = \{g_2 / [g_1 \cdot (1 - M)]\} * 100 \quad (8.2)$$

Burada;

g_1 : : Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

g_2 : Kül ağırlığı (g)

M: Kullanılan biyokütle örneğinin nem yüzdesi

8.1.3. 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.

$$\text{Uçucu madde miktarı(\%)} = \left\{ \frac{(g_1 - g_2)}{g_1} - M \right\} * 100 \quad (8.3)$$

Burada;

g_1 : Kullanılan biyokütlenin ağırlığı (g)

g_2 : Biyokütlenin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M: Kullanılan biyokütle örneğinin nem yüzdesi

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

$$\% \text{Sabit Karbon} = 100 - (\text{nem} + \text{kül} + \text{uçucu madde}) \quad (8.4)$$

8.1.4. Biyokütlenin termal analizleri

Biyokütleyle daha önceden belirlenmiş bir sıcaklık artışı uygulanarak, örnekte kütle kaybına neden olan ve bu sayede, örneğin termal özelliklerinin belirlenmesini sağlayan TG ve DTG analizleri yapılmıştır. Bu işlem için Anadolu Üniversitesi SAM laboratuvarındaki NETZSCH STA 409 PC/PG cihazı kullanılmıştır. Yüksek saflıktaki azot gazı, taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır ve bu

gazın akış hızı 40 cm³/dk'dır. Analizde biyokütle 10 °C/dk'lık hızla 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

8.2. Biyokütleinin Basıncılı Pirolizi

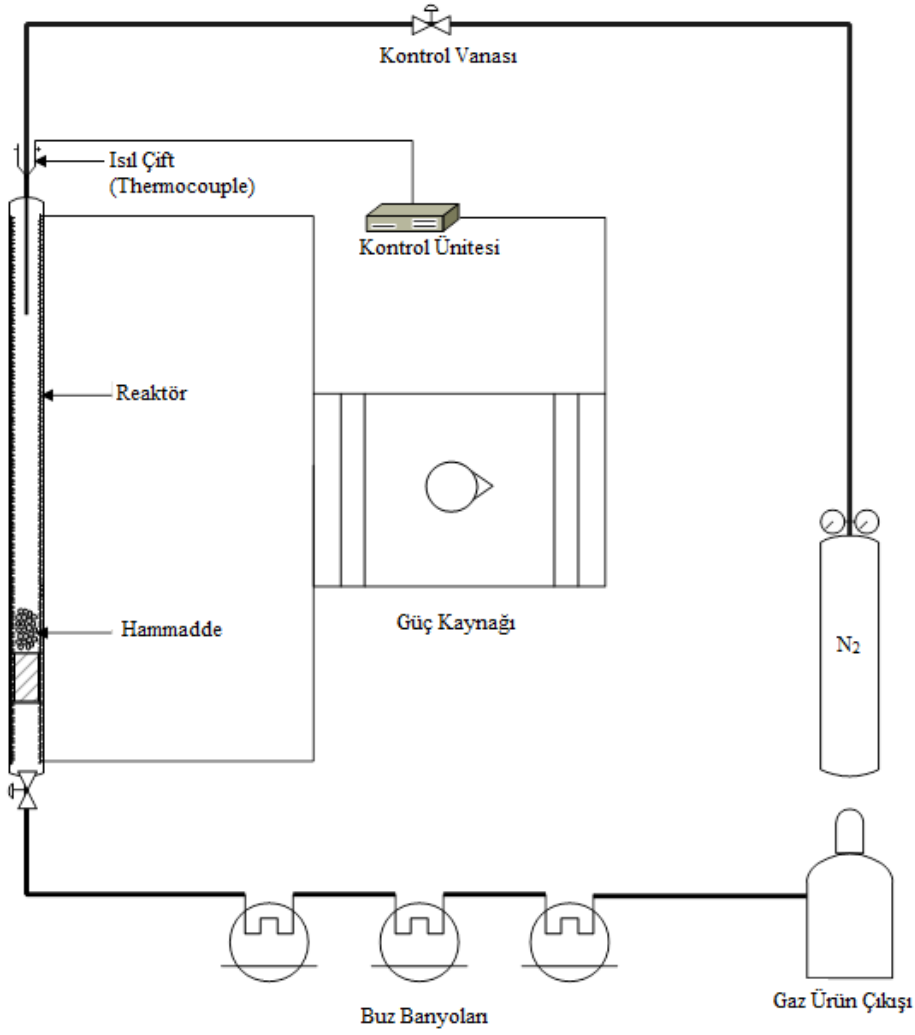
Piroliz çalışmalarıında reaktör sistemi olarak, ince borsal sabit yatak reaktör kullanılmıştır. Reaktör 0,75 cm iç çapa ve 90 cm uzunluğa sahip olup, sürükleyici gaz olarak azot kullanılmıştır. 0,60-1,25 mm parçacık boyutu ve 100 cm³/dk sürükleyici gaz (azot) akış hızında yürütülen deneylerde ilk olarak sıcaklığın (400; 450; 500; 550; 600 °C), ısıtma hızının (150; 300; 450; 600 ve 750 °C/dk) ve basıncın (1; 11; 21; 31 ve 41 bar) piroliz ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. Sabit yatak reaktörünün kullanıldığı deney düzeneğinin şeması Şekil 8.1'de gösterilmiştir.

Deney süresince reaktör sıcaklığının kontrol edilebilmesi amacı ile borsal reaktörün ortasında bulunan K tipinde ısı çifti (thermocouple) ile sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Isıl çiftlerden alınan sıcaklık ölçümleri kontrol ünitesinde bulunan sayısal göstergelerle izlenmiştir.

Deneylerde kullanılan parametreler Ordell AC-441 kontrol ünitesi ile kontrol edilmiştir. Deneylerde PID kontrol sistemi kullanılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler, değirmende öğütülmüş ve 0,60-1,25 mm partikül boyutu aralığına getirilerek 3 gram tartılmış, reaktörün içerisine daha önceden yerleştirilen çelik yünün üzerine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gerekli bağlantıları yapılarak deneyler sürdürülmüştür.

Deneye başlamadan önce azot gazı açılmış ve deneyin gerçekleştirileceği basınçlı ortam bu gaz sayesinde oluşturulmuştur. Güç kaynağı açılmış, kontrol ünitesinde ısıtma hızları ve sıcaklığa bağlı olarak oluşturulan program girilerek deneyler başlatılmış ve deney süresince, basınç ve piroliz sıcaklığının sabit olmasına dikkat edilmiştir. Programlar, piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için bir süre daha bu sıcaklıkta bekletilmiş ve program sona erdikten sonra, basınçlı ortamı oluşturan azot gazı da kapatılarak deneye son verilmiştir.



Şekil 8.1. Deney düzeneği

Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra, reaktörün tam altındaki vana hafifçe açılarak, oluşan uçucu bileşenler önce, 0 °C'deki buzlarda bekletilen seri treplerden geçirilerek yoğunlaşanlar treplerde toplanmış, yoğunlaşmayan uçucular (gaz ürün) ise atmosfere verilmiştir.

Piroliz işlemi sonunda, treplerde birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (DCM) ile yıkanarak ayırma hunisine alınmış, su ayrılarak miktarı belirlenmiştir. Geri kalan karışım susuz sodyumsülfattan (Na_2SO_4) geçirilerek susuzlaştırılmış, daha sonra döner buharlaştırıcıda sıvı ürün-diklorometan ayrılmış ve sıvı ürün (bio-oil) 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.

8.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Deneyler sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

8.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen bio-oillerin, GC/MS analizleri ve viskozite tayinleri gerçekleştirilmiştir.

8.3.1.1 Piroliz sıvı ürünlerinin GC/MS analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği bileşiklerin belirlenmesi amacıyla, HP 7890 GC/5975 MS cihazı kullanılmıştır. Cihazda 0,25 µm kalınlıkta %5 phenyl-methyl polysiloxane (HP-5), 30m x 0,25 mm kapiler kolon kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak ise 1,2 ml/dk akış hızında ilerleyen helyum kullanılmıştır. Başlangıç fırın sıcaklığı 45 °C olarak seçilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 45 °C'den 290 °C'ye dakikada 5 °C'lik sıcaklık artışıyla 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.

8.3.1.2 Piroliz sıvı ürünlerinin viskoziteleri

Çeşitli sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen bio-oil örneklerinin viskozite ölçümleri Brookfield Cone&Plate viskozimetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde CPA-52Z spindle kullanılmıştır. Viskoziteler 50 rpm ve 100 s⁻¹'lik kayma hızlarında ölçülmüştür.

Her bir örneğin viskozite değerinin okunması esnasında, su banyosunun sıcaklığı 20 °C ve 40 °C olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, bio-oilin kayma hızları ve viskoziteleri arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi amacıyla, 20 °C sıcaklıkta, 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350 ve 400 s⁻¹ gibi farklı kayma hızlarındaki viskozite değerleri de ölçülmüştür. Viskozite ölçümleri, hem termal denge hem de viskozite dengelerine ulaşıldığını gösteren sabit bir değer elde edilene kadar sürdürülmüştür.

8.3.2. Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu

Piroliz katı ürününün (char) elementel analizi yapılmış, taramalı elektron mikroskobu ile morfolojisi incelenmiş ve BET yüzey alanı analizi gerçekleştirilmiştir.

8.3.2.1 Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri

Farklı basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürün örneklerinin yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu (SEM) EVO 50 ile gözlemlenmiştir.

8.3.2.2 Piroliz katı ürünlerinin elementel analizleri

Deneyler sonucunda elde edilen piroliz katı ürünlerinin içeriğindeki karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içeriğinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Merkezi Araştırma Laboratuvarında, LECO-CHNS 628 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ürünlerin belirlenen karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt yüzdeleri kullanılarak, Dulong formülü yardımıyla ısıl değerleri belirlenmiştir.

$$\text{Isıl Değer(MJ/kg)}=33,86.C+144,4.[H-(O/8)]+9,428.S \quad (8.5)$$

8.3.2.3 Piroliz katı ürünlerinin BET yüzey alanı analizleri

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ürünlerin yüzey alanları, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi-Merkezi Araştırma Laboratuvarında, yüksek çözünürlüklü yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu analiz cihazı MICROMERITICS-ASAP 2020 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka ile kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer Emmett ve Teller teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Yapılan tüm deneylerle ilgili sonuçlar bu bölümde verilmiştir. İlk olarak, deneylerde hammadde olarak kullanılan sarı kantaronun özelliklerini belirlemek için kısa analiz sonuçları verilmiştir. Ayrıca, hammaddenin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, termogravimetrik ve diferansiyel termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur.

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ve katı ürünlerin verimlerinin değerlendirilmesi ve optimizasyonu amacı ile cevap yüzey metodu kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur.

Ürünlerin karakterizasyonu amacı ile ise ilk olarak, çeşitli sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünler, GC/MS ile karakterize edilmeye çalışılmış ve bu çalışmaların sonuçları ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucunda elde edilen bio-oilin, bir vizkozimetre yardımıyla 20 ve 40 °C'deki vizkozite değerleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur.

Yine biyokütlenin farklı basınçlar altında gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen katı ürünlerin gözenek yapıları, taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla analiz edilmiş, elde edilen görüntüler ileriki bölümlerde sunulmuştur. Charın elementel analizleri ve BET analizleri de gerçekleştirilmiş ve sonuçlar tablolar halinde verilmiştir.

9.1. Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri

Biyokütlenin nem, kül, uçucu madde gibi kısa analizleri ve TG ve DTG analiz sonuçları tablo ve grafikler halinde gösterilmiştir.

9.1.1. Biyokütlenin kısa analizleri

0,60-1,25 mm partikül boyutuna sahip sarı kantaron için yapılan kısa analiz sonuçları Çizelge 9.1’de verilmiştir.

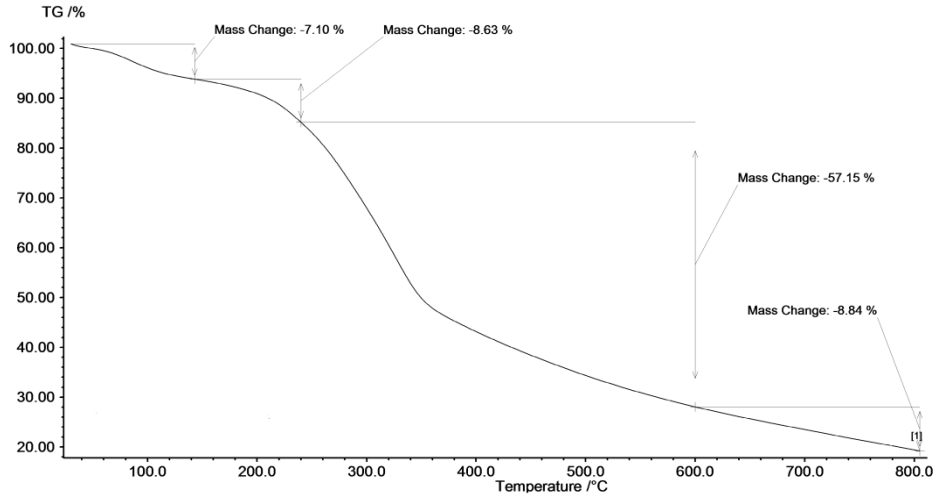
9.1.2. Biyokütlenin termal analizleri

Biyokütlenin termal davranışlarını incelemek amacıyla TG ve DTG analizleri gerçekleştirilmiştir ve Şekil 9.1. ve Şekil 9.2’de sunulmuştur. Biyokütlenin sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı bu analizler yardımıyla incelenmiştir.

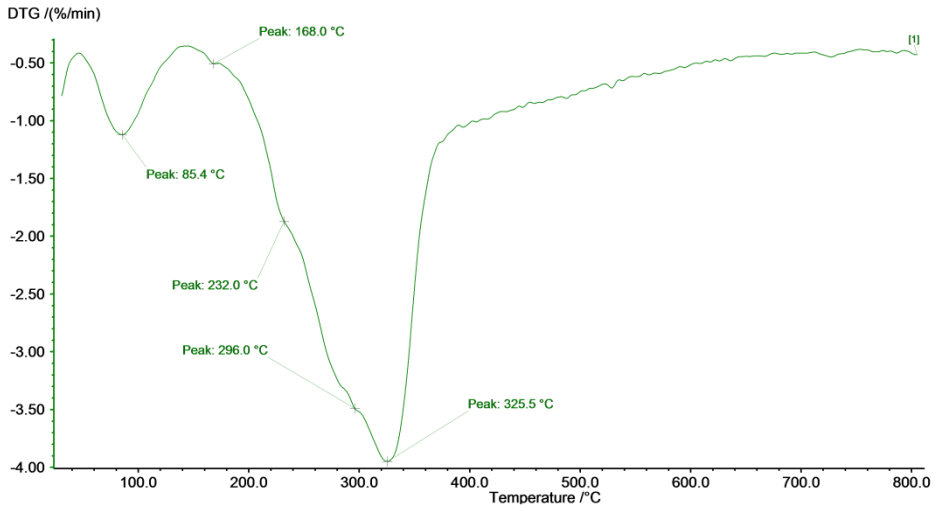
Çoğu biyokütle gibi, sarı kantaron örneğinin termal bozunması da farklı bölgelere ayrılabilir. Biyokütlenin bozunması, içerisinde bulunan temel gruplar olan selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunması şeklinde incelenebilir. Şekil 9.1 ve 9.2’den görülebildiği gibi 85,4 °C’de saptanan pik suyun biyokütleden uzaklaşmaya başlamasını göstermektedir. 168 °C’ye kadar suyun buharlaşması devam etmiş ve bu noktada kütle kaybının %7,1 olduğu tespit edilmiştir. 232 °C’de ise biyokütlenin içerisinde bulunan temel gruplardan termal olarak en az kararlılığa sahip olan hemiselülozun bozunması başlamış ve bu olay 325 °C’ye kadar devam etmiştir. Maksimum termal bozunma 325 °C’de gerçekleşmiştir. 325 °C ile yaklaşık 400 °C arasında ise selülozun bozunması gerçekleşmiştir. Hemiselüloz ve selülozun bozunması ile bu sıcaklık aralığında kütle kaybı maksimuma ulaşmıştır. Ligninin bozunması ise yavaş ama sürekli ve diğer iki maddenin bozunduğu sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda da bozunmaya devam etmiştir. Biyokütlenin toplam kütle kaybı %73 olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.1. Sarı kantaron kısa analiz sonuçları

Kısa Analiz	(% Ağırlıkça)
Nem	8,9
Kül	3,8
Uçucu Madde	69,7
Sabit Karbon	17,6



Şekil 9.1. Biyokütlenin TG analizi



Şekil 9.2. Biyokütlenin DTG analizi

9.2. Piroliz Ürünlerinin Cevap Yüzey Metodu ile Değerlendirilmesi

Piroliz sıvı ve katı ürünlerinin verimleri, cevap yüzey metodu ile değerlendirilmiş ve optimizasyonu yapılmıştır.

9.2.1. Sıvı ürünlerin cevap yüzey metodu ile değerlendirilmesi

Cevap yüzey metodu kullanılarak sıcaklık, basınç ve ısıtma hızı faktörlerinin sarı kantaron bio-oil verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Altı merkez

nokta alınmıştır. Elde edilen deney planına uygun olarak deneyler rassal sırada yapılmıştır. İncelenen faktörler ve seviyeleri aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık (°C): 400 450 500 550 600

Basınç (Bar): 1 11 21 31 41

Isıtma Hızı (°C/dk): 150 300 450 600 750

Yapılan analiz sonucu, hem doğrusal hem de kareli modelin çıktı üzerine etkisi olduğu görülmüştür. Buna ilişkin ANOVA tablosu aşağıda verilmiştir. Sonuçlar %95 güven seviyesinde test edilmiştir. Parametreler arasındaki etkileşimler etkin olmadığı için modelden çıkarılmıştır. P-value değerleri 0,05'den küçük olanlar modelde olacak şekilde, aşağıdaki son ANOVA tablosu elde edilmiştir. Ve bu tablo, Çizelge 9.2'de görülebilmektedir. Sıcaklık ve ısıtma hızınının kareli terimi etkin olduğu için bu parametreler modelde bırakılmıştır. Değişkenliğin %61,98' i bu modelle açıklanmıştır.

Çizelge 9.2. Sıvı ürün verimleri ANOVA tablosu

Analysis of Variance for Yield

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	87,465	87,465	17,4929	7,19	0,002
Linear	3	31,232	31,232	10,4106	4,28	0,024
Temperature	1	7,426	7,426	7,4256	3,05	0,102
Pressure	1	20,476	20,476	20,4756	8,42	0,012
Heating Rate	1	3,331	3,331	3,3306	1,37	0,261
Square	2	56,233	56,233	28,1164	11,56	0,001
Temperature*Temperature	1	38,451	46,892	46,8915	19,28	0,001
Heating Rate*Heating Rate	1	17,782	17,782	17,7815	7,31	0,017
Residual Error	14	34,043	34,043	2,4317		
Lack-of-Fit	9	32,168	32,168	3,5743	9,53	0,012
Pure Error	5	1,875	1,875	0,3750		
Total	19	121,508				

S = 1,55938 PRESS = 122,864
R-Sq = 71,98% R-Sq(pred) = 0,00% R-Sq(adj) = 61,98%

9.2.1.1 Model

Modelde basınç, sıcaklık ve ısıtma hızı bağımsız değişken, bio-oil verimi ise bağımlı değişken olarak kullanılmıştır. Merkez noktalı cevap yüzeyi modeli deney planlaması da kullanılmıştır. Bu şekilde her bir faktörün beşer seviyesi incelenebilmiştir. Deneyler rassal sırada yapılmıştır. Sonuçlar, MINITAB 16.0 paket programı kullanılarak, cevap yüzeyi modeli esas alınarak analiz edilmiştir. Analiz sonucu basıncın birinci dereceden, sıcaklık ve ısıtma hızının ise ikinci dereceden çıktı üzerine etkin olduğu tespit edilmiştir. Aşağıda verilen modelin (9.1) bio-oil verimini en iyi temsil eden model olduğu bulunmuştur. Bu model, Çizelge 9.3’de verilen katsayılar ile oluşturulmuştur. Modelde $R^2= 0,6198$ olarak bulunmuştur. Bu durum kurulan modelde toplam değişkenliğin % 61,98’inin açıklandığı anlamına gelmektedir. Bu iyi bir sonuçtur.

$$y_{\text{estimated}} = -116,0270 + 0,5472X_1 - 0,1131X_2 + 0,0359X_3 - 5,3357 \cdot 10^{-4}X_1^2 - 3,6508 \cdot 10^{-5}X_3^2 + \varepsilon_{ij} \quad (9.1)$$

Burada; “ $y_{\text{estimated}}$ ” sıvı ürün veriminin tahmini değerini, “ X_1 ” sıcaklığı, “ X_2 ” basıncı, “ X_3 ” ısıtma hızını ve “ ε_{ij} ” ise hatayı göstermektedir.

Çizelge 9.3. Modeli oluşturmak için kullanılan katsayılar

Estimated Regression Coefficients for Yield using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-116,027
Temperature	0,547196
Pressure	-0,113125
Heating Rate	0,0358988
Temperature*Temperature	-5,33571E-04
Heating Rate*Heating Rate	-3,65079E-05

9.2.1.2 Cevap optimizasyonu

Bu modelin en iyi değerlerinin elde edilmesi için optimizasyon yapılmıştır. Bu işlem izelge 9.4 ve Şekil 9.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 9.4. Sıvı rn verimi optimizasyonu

Parameters

	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Import
Yield	Maximum	24,9	35,5	35,5	1	1

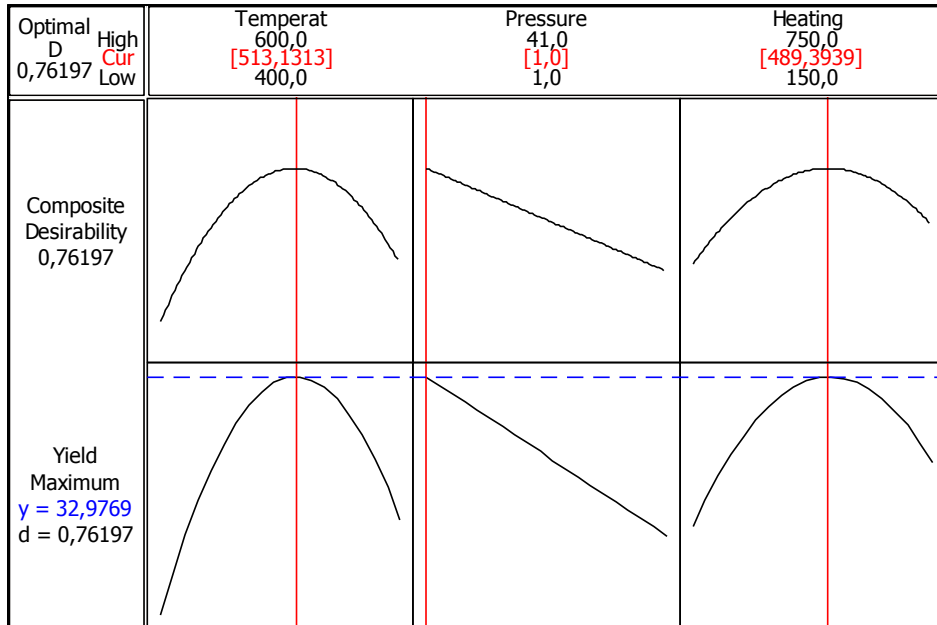
Global Solution

Temperature = 513,131
Pressure = 1
Heating Rate = 489,394

Predicted Responses

Yield = 32,9769 , desirability = 0,761968

Composite Desirability = 0,761968



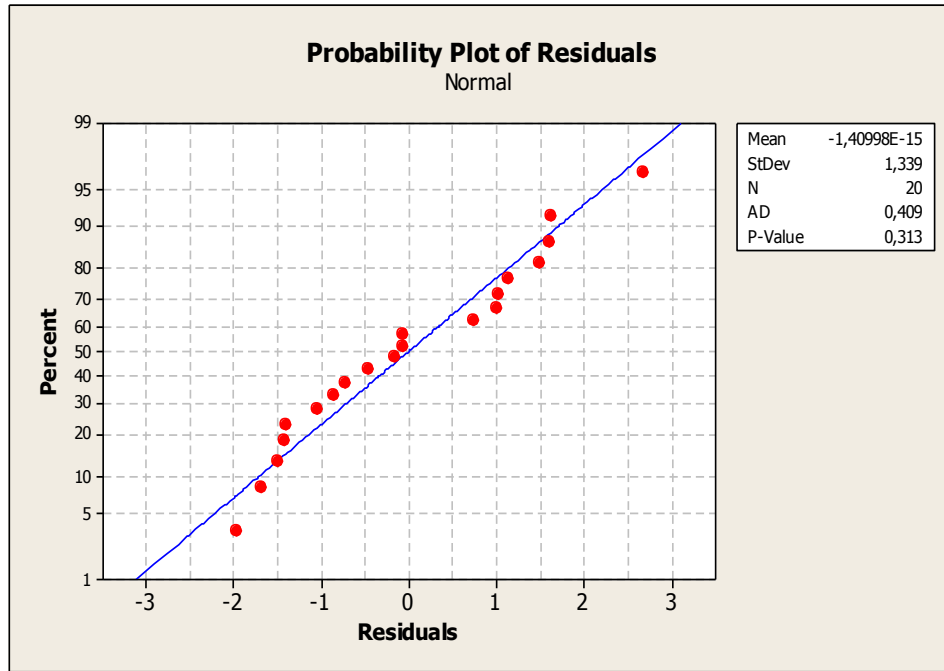
Şekil 9.3. Sıvı rn verimi optimizasyonu

Şekil 9.3'den de görülebildiği gibi, bu modelde sarı kantaronun pirolizi ile elde edilen bio-oil verimi için optimum nokta, parametreler sıcaklık, 513,13 °C; basınç, 1 bar ve ısıtma hızı ise 489,40 °C/dk olarak alındığında bulunmuştur. Ve bu noktalarda verimin beklenen değeri % 32,98'dir.

9.2.1.3 Hataların analizleri

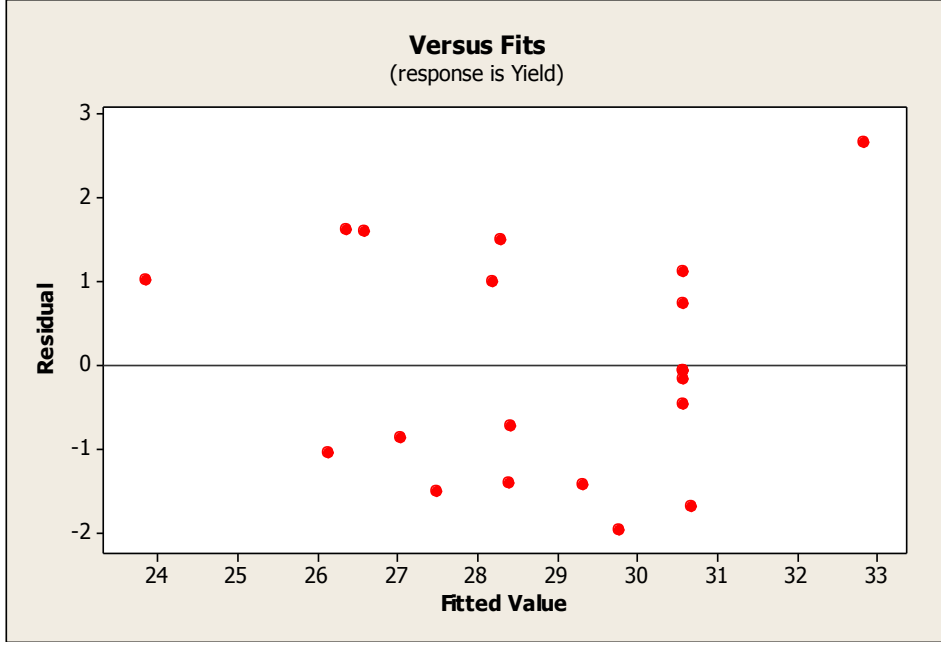
Modelin uygunluğunu test edebilmek için hata varsayımları analiz edilmiş ve varsayımlarda herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Analiz grafikleri Şekil 9.4-6'da gösterilmiştir.

Ayrıca parametreler arasındaki ikili ilişkiler, cevap yüzey grafikleri yardımı ile incelenmiş ve sonuçları Şekil 9.7-9'da verilmiştir.



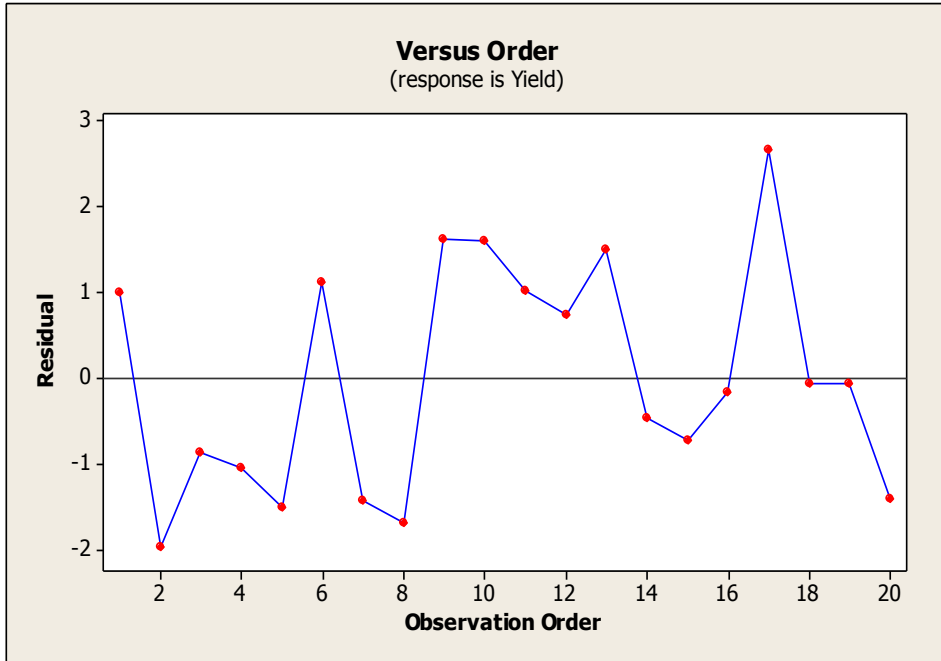
Şekil 9.4. Hataların olasılık grafiği

Hatalar normal dağılmaktadır.



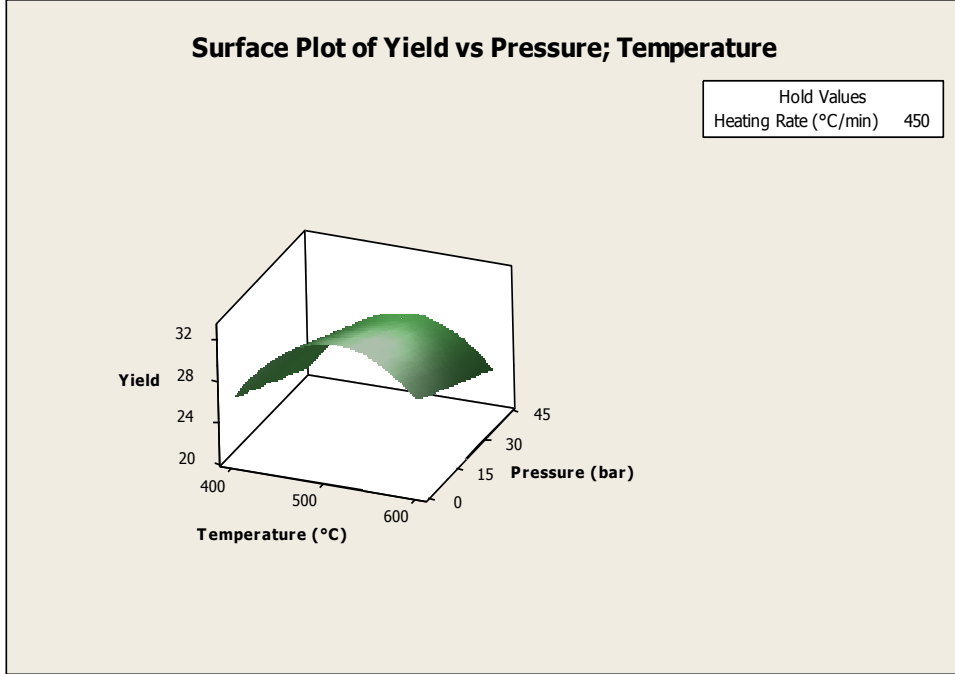
Şekil 9.5. Hatalar ile tahmin değerleri grafiği

Hata varyansları sabittir.



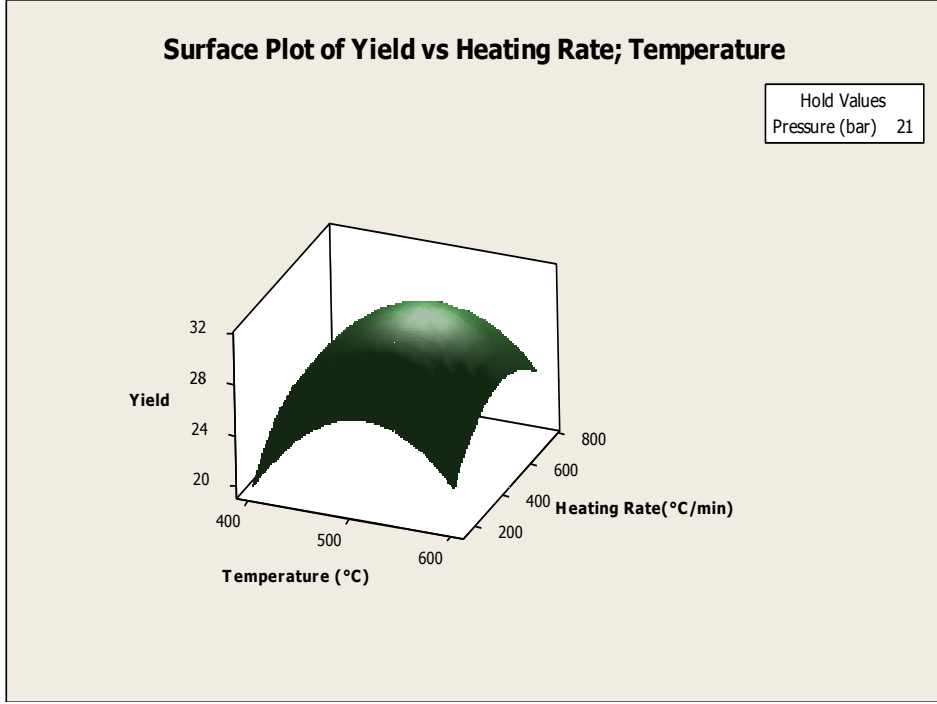
Şekil 9.6. Hatalar ile deney sırası grafiği

Hatalar birbirinden bağımsızdır.



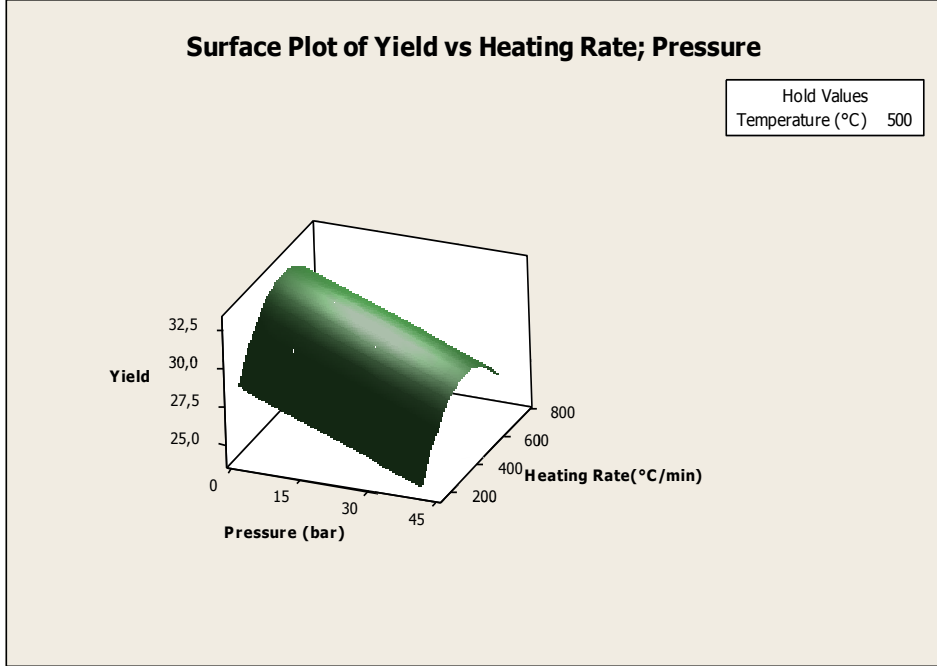
Şekil 9.7. Sıcaklık ve basıncın ürün verimine etkisinin yüzey grafiği

Şekil 9.7’de basınç ve sıcaklık ile bio-oil verimi arasında kurulan matematiksel modelin üç boyutlu cevap yüzeyi görülmektedir. Basıncın lineer, sıcaklığın ise kareli ilişkisi çıktı üzerine etkindir. Bu sonuç son anova tablosundan da görülmektedir. Bahsedilen kareli matematiksel modelden faydalanılarak, bio-oil verimi ile sıcaklık ve basınç değerleri ilişkilendirilebilir.



Şekil 9.8. Sıcaklık ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği

Şekil 9.8’de ısıtma hızı ve sıcaklık ile bio-oil verimi arasında kurulan matematiksel modelin üç boyutlu cevap yüzeyi görülmektedir. Hem ısıtma hızının hem de sıcaklığın kareli ilişkisi çıktı üzerine etkindir. Bu sonuç son anova tablosundan da görülmektedir. Bahsedilen kareli matematiksel modelden faydalanılarak, bio-oil verimi ile ısıtma hızı ve sıcaklık değerleri ilişkilendirilebilir.



Şekil 9.9. Basınç ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği

Şekil 9.9’da ısıtma hızı ve basınç ile bio-oil verimi arasında kurulan matematiksel modelin üç boyutlu cevap yüzeyi görülmektedir. Basıncın lineer, ısıtma hızının kareli ilişkisi çıktı üzerine etkindir. Bu sonuç son anova tablosundan da görülmektedir. Bahsedilen kareli matematiksel modelden faydalanılarak, bio-oil verimi ile ısıtma hızı ve basınç değerleri ilişkilendirilebilir.

9.2.2. Katı ürünlerin cevap yüzey metodu ile değerlendirilmesi

Cevap yüzey metodu kullanılarak sıcaklık, basınç ve hız faktörlerinin sarı kantaron char verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Altı merkez nokta alınmıştır. Elde edilen deney planına uygun olarak deneyler rassal sırada yapılmıştır. İncelenen faktörler ve seviyeleri aşağıda verilmiştir.

Sıcaklık (°C): 400 450 500 550 600

Basınç (Bar): 1 11 21 31 41

Isıtma Hızı (°C/dk): 150 300 450 600 750

Yapılan analiz sonucu, hem doğrusal hem de kareli modelin çıktı üzerine etkisi olduğu görülmüştür. Buna ilişkin ANOVA tablosu aşağıda verilmiştir. Sonuçlar %95 güven seviyesinde test edilmiştir. Parametreler arası etkileşimler etkin olmadığı için modelden çıkarılmıştır. P-value değerleri 0,05'den küçük olanlar modelde olacak şekilde, aşağıdaki son ANOVA tablosu elde edilmiştir. Ve bu tablo, Çizelge 9.5'de görülebilmektedir. Isıtma hızının kareli terimi etkin olduğu için bu parametre modelde bırakılmıştır. Değişkenliğin %69,80'i bu modelle açıklanmıştır.

9.2.2.1 Model

Modelde basınç, sıcaklık ve ısıtma hızı bağımsız değişken, char verimi ise bağımlı değişken olarak kullanılmıştır. Merkez noktalı cevap yüzeyi modeli deney planlaması da kullanılmıştır. Bu şekilde her bir faktörün beşer seviyesi incelenebilmiştir. Deneyler rassal sırada yapılmıştır. Sonuçlar MINITAB 16.0 paket programı kullanılarak, cevap yüzeyi modeli esas alınarak analiz edilmiştir.

Çizelge 9.5. Katı ürün verimleri ANOVA tablosu

Analysis of Variance for Yield

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	82,155	82,155	16,4309	9,78	0,000
Linear	3	26,512	26,512	8,8373	5,26	0,012
Temperature	1	10,401	10,401	10,4006	6,19	0,026
Pressure	1	12,781	12,781	12,7806	7,61	0,015
Heating Rate	1	3,331	3,331	3,3306	1,98	0,181
Square	2	55,643	55,643	27,8214	16,57	0,000
Temperature*Temperature	1	41,654	49,179	49,1786	29,28	0,000
Heating Rate*Heating Rate	1	13,989	13,989	13,9886	8,33	0,012
Residual Error	14	23,511	23,511	1,6793		
Lack-of-Fit	9	21,117	21,117	2,3464	4,90	0,047
Pure Error	5	2,393	2,393	0,4787		
Total	19	105,666				

S = 1,29589 PRESS = 88,3899
R-Sq = 77,75% R-Sq(pred) = 16,35% R-Sq(adj) = 69,80%

Analiz sonucu sıcaklık ve basıncın birinci dereceden, ısıtma hızının ise ikinci dereceden çıktı üzerine etkin olduğu bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığın kareli ilişkisi de çıktı üzerine etkindir. Aşağıda verilen modelin (9.2) char verimini en iyi temsil eden model olduğu bulunmuştur. Bu model, Çizelge 9.6’da verilen katsayılar ile oluşturulmuştur. Modelde $R^2 = 0,6980$ olarak bulunmuştur. Bu durum kurulan modelde toplam değişkenliğin % 69,80’inin açıklandığı anlamına gelmektedir. Bu iyi bir sonuçtur.

$$y_{\text{estimated}} = 179,2580 - 0,5626X_1 + 0,0894X_2 - 0,0322X_3 + 0,0005X_1^2 + 3,2381 \cdot 10^{-5}X_3^2 + \varepsilon_{ij} \quad (9.2)$$

Burada; “ $y_{\text{estimated}}$ ” sıvı ürün veriminin tahmini değerini, “ X_1 ” sıcaklığı, “ X_2 ” basıncı, “ X_3 ” ısıtma hızını ve “ ε_{ij} ” ise hatayı göstermektedir.

Çizelge 9.6. Modeli oluşturmak için kullanılan katsayılar

Estimated Regression Coefficients for Yield using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	179,258
Temperature (°C)	-0,562554
Pressure (bar)	0,0893750
Heating Rate (°C/min)	-0,0321845
Temperature (°C)*Temperature (°C)	0,000546429
Heating Rate (°C/min)* Heating Rate (°C/min)	3,23810E-05

9.2.2.2 Cevap optimizasyonu

Bu modelin en iyi değerlerinin elde edilmesi için optimizasyon yapılmıştır. Bu işlem izelge 9.7’de ve Şekil 9.10’da gsterilmiştir.

izelge 9.7. Katı trn verimi optimizasyonu

Parameters

	Goal	Lower	Target	Upper	Weight	Import
Yield	Maximum	25,2	35,1	35,1	1	1

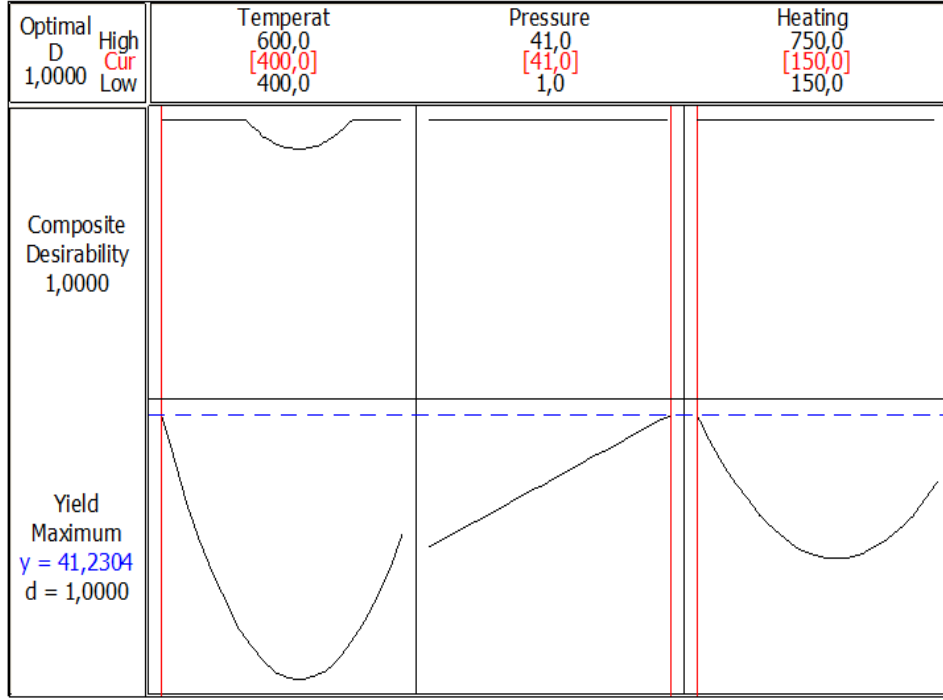
Global Solution

Temperature = 400
Pressure = 41
Heating Rate = 150

Predicted Responses

Yield = 41,2304 , desirability = 1,000000

Composite Desirability = 1,000000



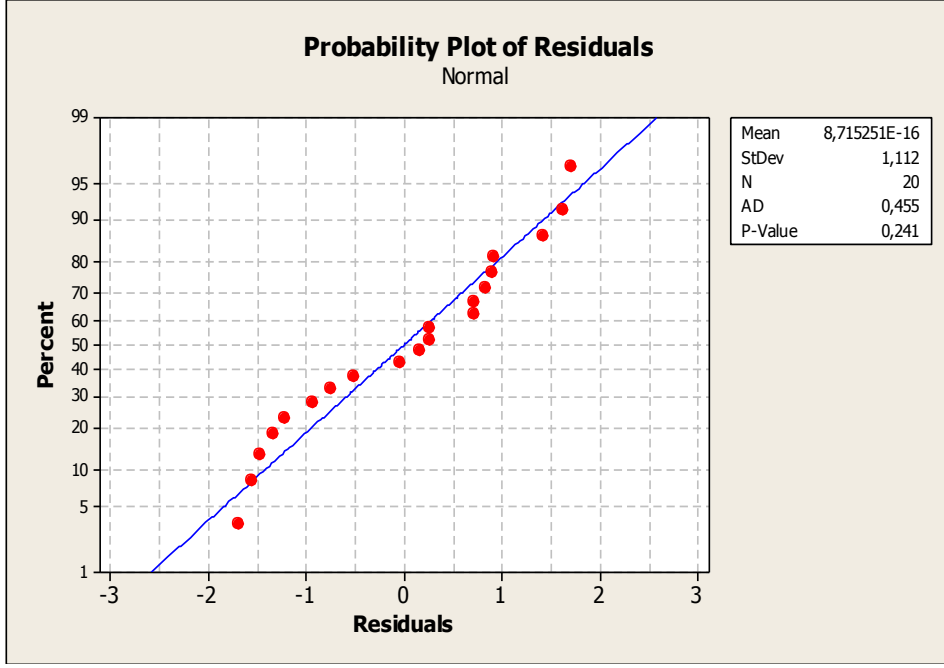
Şekil 9.10. Katı ürün verimi optimizasyonu

Şekil 9.10'dan da görülebildiği gibi, bu modelde sarı kantaronun pirolizi ile elde edilen char verimi için optimum nokta, parametreler sıcaklık, 400 °C; basınç, 41 bar ve ısıtma hızı ise 150 °C/dk olarak alındığında bulunmuştur. Ve bu noktalarda verimin beklenen değeri % 41,23'tür.

9.2.2.3 Hataların analizleri

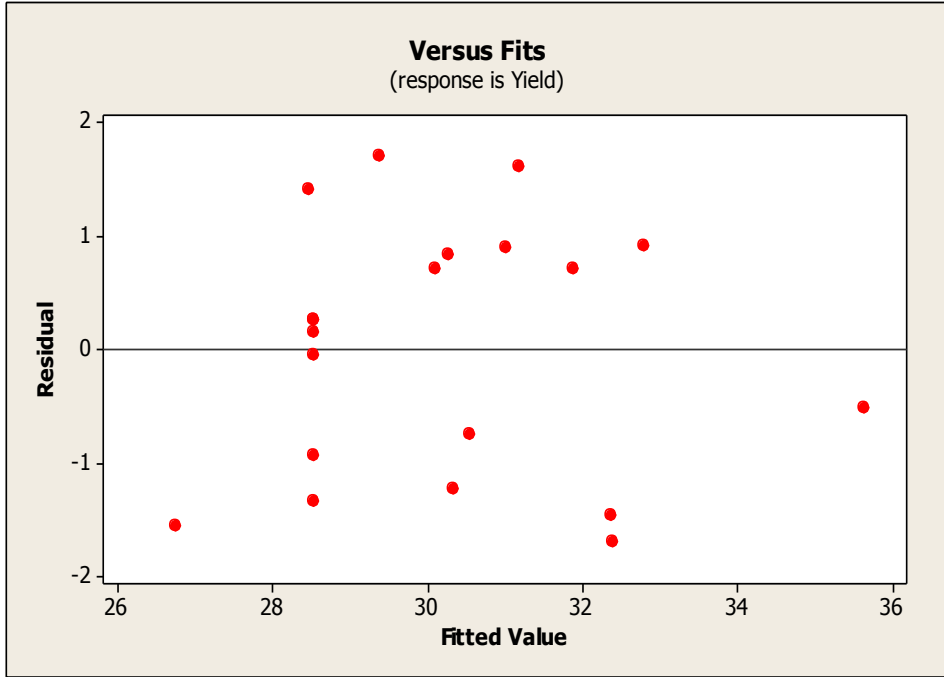
Modelin uygunluğunu test edebilmek için hata varsayımları analiz edilmiş ve varsayımlarda herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Analiz grafikleri Şekil 9.11-13'de gösterilmiştir.

Ayrıca, parametreler arasındaki ikili ilişkiler, cevap yüzey grafikleri yardımı ile incelenmiş ve sonuçları Şekil 9.14-16'da verilmiştir.



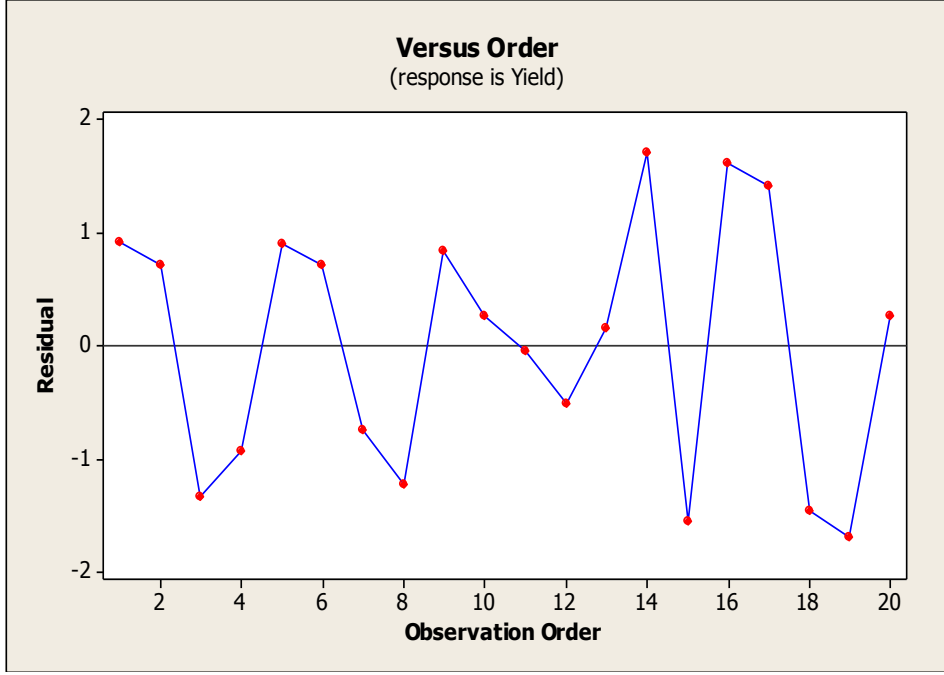
Şekil 9.11. Hataların olasılık grafiği

Hatalar normal dağılmaktadır.



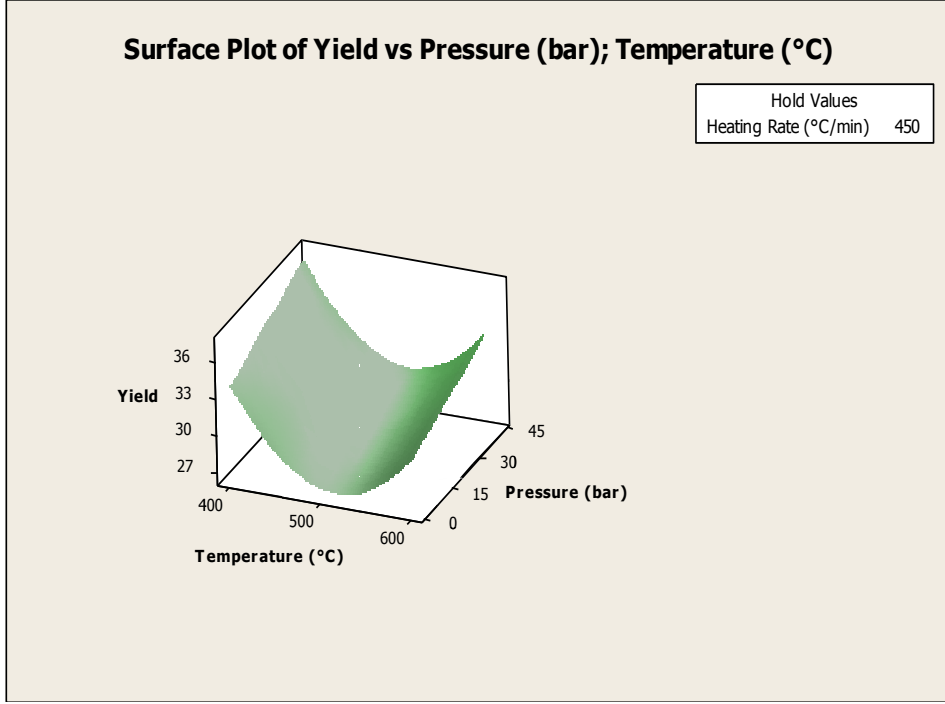
Şekil 9.12. Hatalar ile tahmin değerleri grafiği

Hata varyansları sabittir.



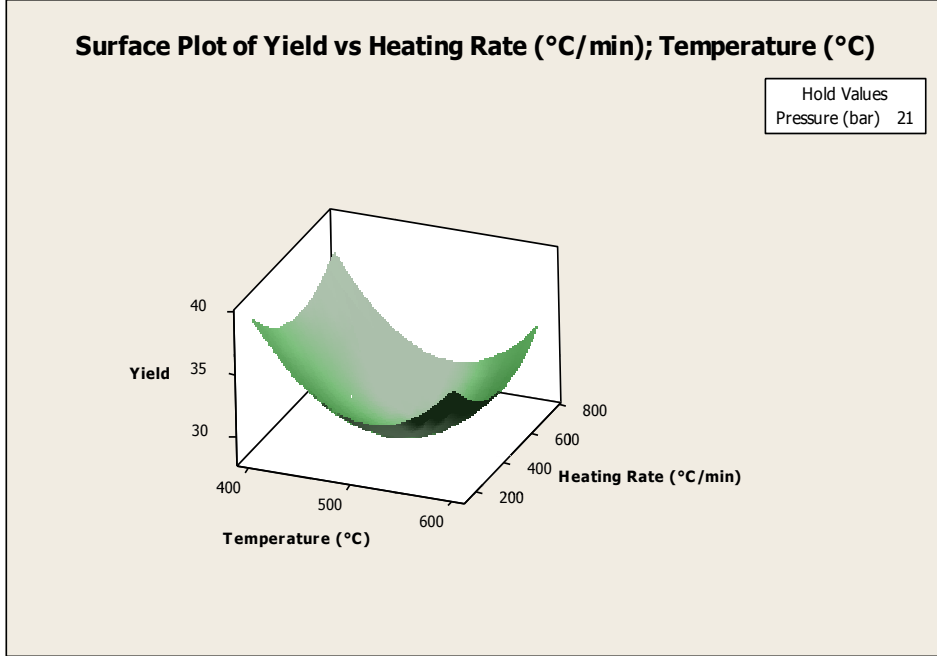
Şekil 9.13. Hatalar ile deney sırası grafiği

Hatalar birbirinden bağımsızdır.



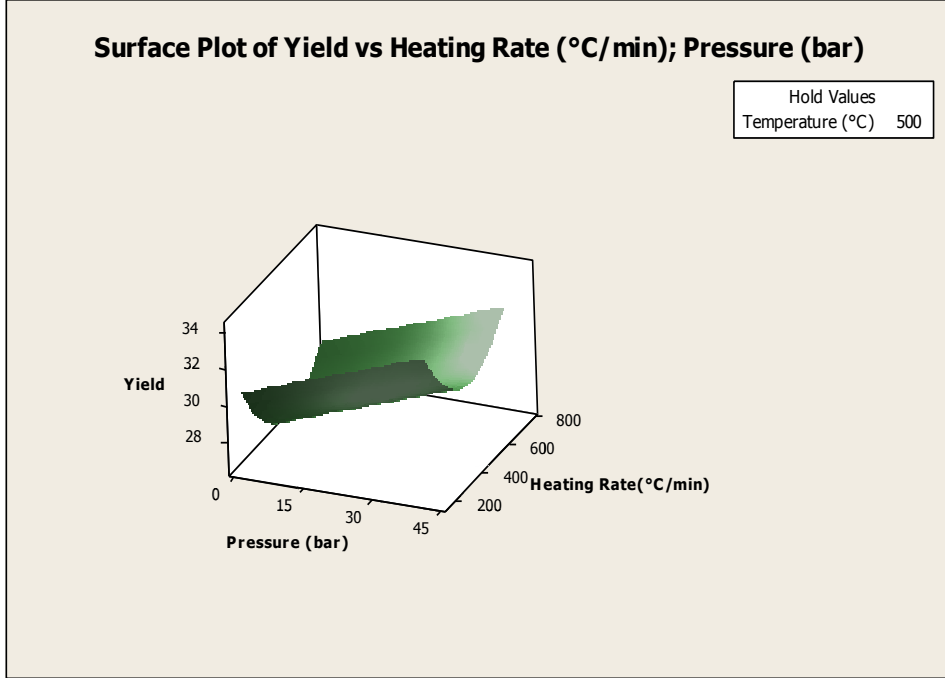
Şekil 9.14. Sıcaklık ve basıncın ürün verimine etkisinin yüzey grafiği

Şekil 9.14’de basınç ve sıcaklık ile char verimi arasında kurulan matematiksel modelin üç boyutlu cevap yüzeyi görülmektedir. Basıncın lineer, sıcaklığın ise hem lineer hem de kareli ilişkisi çıktı üzerine etkindir. Bu sonuç son anova tablosundan da görülmektedir. Bahsedilen kareli matematiksel modelden faydalanılarak, char verimi ile sıcaklık ve basınç değerleri ilişkilendirilebilir.



Şekil 9.15. Sıcaklık ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği

Şekil 9.15’de ısıtma hızı ve sıcaklık ile char verimi arasında kurulan matematiksel modelin üç boyutlu cevap yüzeyi görülmektedir. Hem ısıtma hızının hem de sıcaklığın kareli ilişkisi çıktı üzerine etkindir. Ayrıca sıcaklık lineer olarak da çıktı üzerine etkin bulunmuştur. Bu sonuç son anova tablosundan da görülmektedir. Bahsedilen kareli matematiksel modelden faydalanılarak, char verimi ile ısıtma hızı ve sıcaklık değerleri ilişkilendirilebilir.



Şekil 9.16. Basınç ve ısıtma hızının ürün verimine etkisinin yüzey grafiği

Şekil 9.16'da ısıtma hızı ve basınç ile char verimi arasında kurulan matematiksel modelin üç boyutlu cevap yüzeyi görülmektedir. Basıncın lineer, ısıtma hızının ise kareli ilişkisi çıktı üzerine etkindir. Bu sonuç son anova tablosundan da görülmektedir. Bahsedilen kareli matematiksel modelden faydalanılarak, char verimi ile ısıtma hızı ve basınç değerleri ilişkilendirilebilir.

9.3. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Biyokütlenin, çeşitli sıcaklık ve basınçlar altında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen ürünlerin farklı analiz sonuçları verilmiştir.

9.3.1. Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu

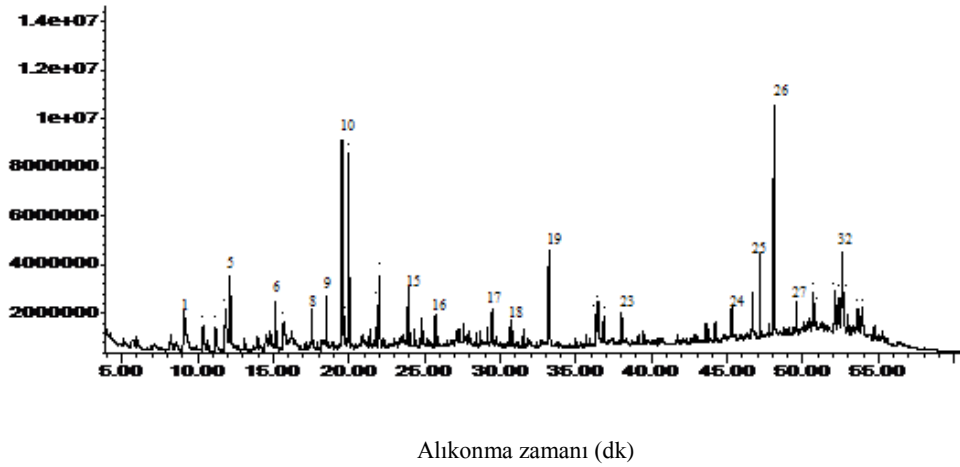
Biyokütlenin, farklı sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin farklı analiz sonuçları verilmiştir.

9.3.1.1 Piroлиз sıvı ürünlerinin GC/MS sonuçları

Biyokütlenin farklı sıcaklıklar ile, düşük ve yüksek basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerinin yapılarını detaylı olarak aydınlatmak amacı ile sıvı ürünlerin içerdiği bileşikler GC/MS yardımıyla incelenmiştir.

500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızlarında, 1, 21 ve 41 barlık farklı basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen bio-oil örneklerinin kromatogramları Şekil 9.17-19'da verilmiştir. Aynı örneklerin içerdiği bileşikler ise Çizelge 9.8-10'da verilmiştir.

21 bar basınç ve 450 °C/dk ısıtma hızlarında, 400, 500 ve 600 °C'lik farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen bio-oil örneklerinin kromatogramları Şekil 9.18, 9.20 ve 9.21'de verilmiştir. Aynı örneklerin içerdiği bileşikler ise Çizelge 9.9, 9.11 ve 9.12'de verilmiştir.



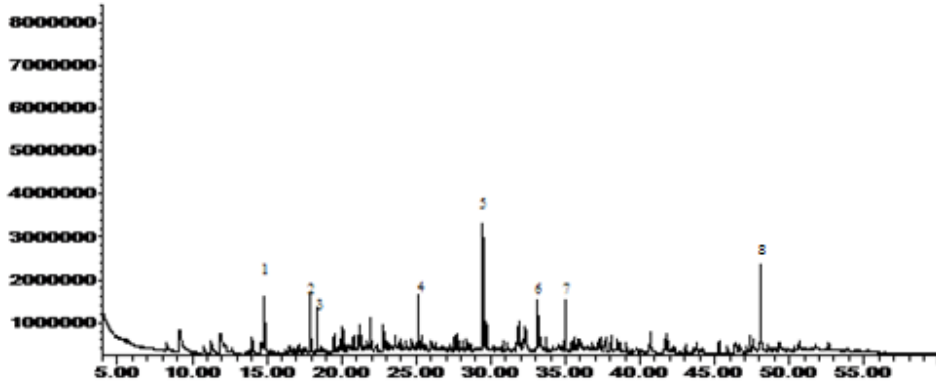
Şekil 9.17. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 9.8. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün bileşimi

Ahkonma Zamanı	Pik No	Bileşik Adı	% Alan
9,08	1	Phenol	5,28
10,37	2	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	1,87
11,20	3	Phenol, 2-methyl-	1,42
11,85	4	Phenol, 4-methyl-	4,09
12,15	5	Phenol, 2-methoxy-	4,1
15,16	6	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	2,3
15,70	7	1,2-Benzenediol	2,58
17,56	8	Benzeneethanol, 2-methoxy-	1,81
18,53	9	2-Methoxy-4-vinylphenol	1,63
19,54	10	Phenol, 2,6-dimethoxy-	8,96
19,68	11	Eugenol	0,94
20,01	12	p-Menth-3-en-9-al	5,63
21,99	13	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-	2,63
22,03	14	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	1,97
23,92	15	2,4-Dimethyl-3-(methoxycarbonyl)-5-ethylfuran	1,91
25,71	16	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	1,16
29,47	17	1-Butanone, 1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)-	1,62
30,68	18	NEOPHYTADIENE	0,79
33,23	19	Hexadecanoic acid	6,35
36,34	20	9,12-Octadecadienoic acid	1,39
36,46	21	7,10,13-Hexadecatrienoic acid, methyl ester	2,9
36,84	22	Octadecanoic acid	1,04
38,03	23	Methoxyellipticine	1,03
45,30	24	Heptacosane	1,09
46,80	25	Chol-7-en-12-one, (5.beta.)-	4,89
48,09	26	Nonacosane	8,95
49,56	27	2,2,6,2- Terpyridine	1,07
50,66	28	(22R,23R)-22,23-Methylenecholesta- 5,7-dien-3.beta.-ol	1,82
50,81	29	Pyrido[4,3-c]cholestene, 2'-methoxy-	1,12
52,11	30	6-Hydroxymethyl-4-methylbenzo[b]naphtho[2,1-d]thiophene	2,23

Çizelge 9.8. (Devam) Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün bileşimi

Ablonma Zamanı	Pik No	Bileşik Adı	% Alan
52,33	31	8.alpha.,13-epoxy-1,20-cyclolabdan -2-one	2,33
52,59	32	PERFLUORO-C3-CYCLOHEXANE-"A"	5,34
52,71	33	2,5-Dipiperonylidene-1-cyclopentanone	2,37
53,64	34	EICOSAFLUORO-1-METHYL- (DECAHYDRONAPHTHALENE)	1,78
53,92	35	(23S)-ethylcholest-5-en-3.beta.-ol	2,63

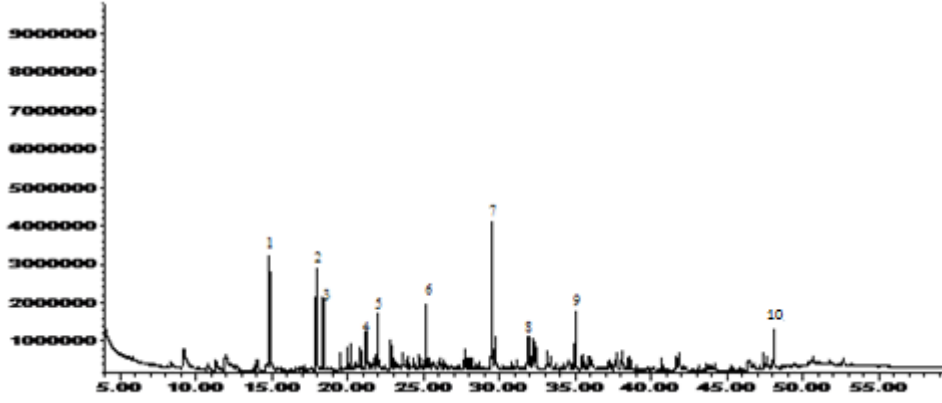


Alıkonma zamanı (dk)

Şekil 9.18. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 9.9. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı üründe PAH'ların dağılımı

Alıkonma Zamanı	Pik No	Bileşik Adı	% Alan
14,83	1	Naphthalene	12,97
17,92	2	Naphthalene, 1-methyl-	8,91
18,38	3	Naphthalene, 2-methyl-	7,01
25,14	4	9H-Fluorene	7,54
29,47	5	Phenanthrene	19,18
33,15	6	Hexadecanoic acid	8,46
34,98	7	Fluoranthene	2,93
48,06	8	Nonacosane	13,43

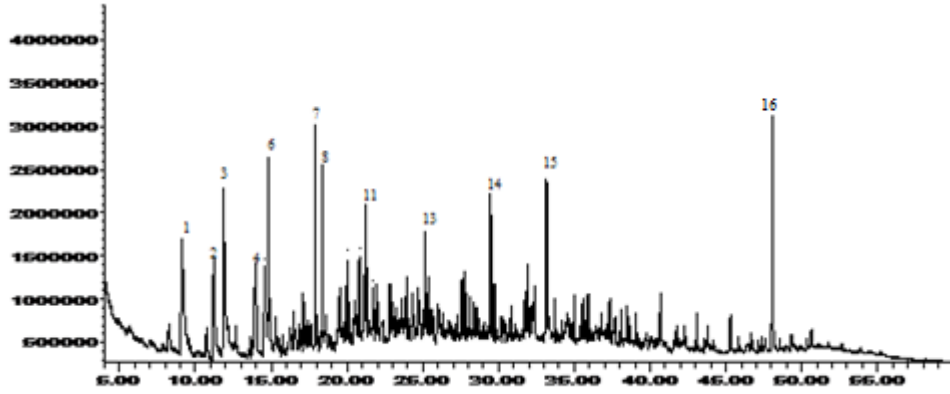


Alıkonma zamanı (dk)

Şekil 9.19. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 9.10. Sarı kantaronun 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı üründe PAH'ların dağılımı

Alıkonma Zamanı	Pik No	Bileşik Adı	% Alan
14,83	1	Naphthalene	16,2
17,92	2	Naphthalene, 1-methyl-	12,44
18,38	3	Naphthalene, 2-methyl-	8,79
21,20	4	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	2,85
21,93	5	Acenaphthylene	5,47
25,14	6	9H-Fluorene	8,02
29,48	7	Phenanthrene	17,9
31,94	8	Anthracene, 2-methyl-	4,39
34,98	9	Fluoranthene	2,35
48,06	10	Nonacosane	4,23

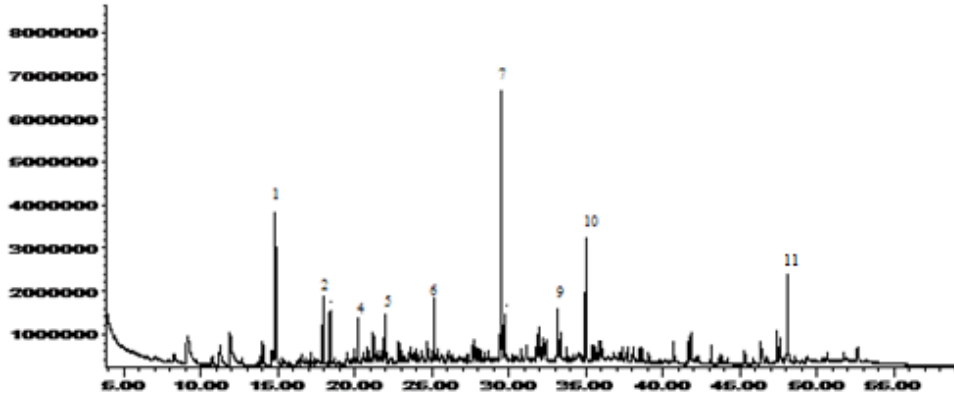


Altkonma zamanı (dk)

Şekil 9.20. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 400 °C’de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 9.11. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 400 °C’de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün bileşimi

Altkonma Zamanı	Pik No	Bileşik Adı	% Alan
9,09	1	Phenol	12
11,21	2	Phenol, 2-methyl-	5,42
11,85	3	Phenol, 3-methyl-	11,59
13,99	4	Phenol, 2,4-dimethyl-	6,91
14,56	5	Phenol, 3-dimethyl-	6,48
14,83	6	Naphthalene	9,18
17,92	7	Naphthalene, 1-methyl-	6,24
18,38	8	Naphthalene, 2-methyl-	5,93
20,00	9	Spiro[1-methylenecyclopropane,-2,1',-4'-methylcyclohexane-6'-ol]	2,31
20,82	10	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	2,82
21,20	11	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	4,29
21,27	12	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	2,62
25,14	13	9H-Fluorene	2,79
29,47	14	Phenanthrene	5,21
33,17	15	n-Hexadecanoic acid	5,41
48,06	16	Nonacosane	7,52



Alıkonma zamanı (dk)

Şekil 9.21. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 600 °C’de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı

Çizelge 9.12. Sarı kantaronun 21 bar basınç, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 600 °C’de gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı üründe PAH’ların dağılımı

Alıkonma Zamanı	Pik No	Bileşik Adı	% Alan
14,83	1	Naphthalene	14,32
17,92	2	Naphthalene, 1-methyl-	5,38
18,38	3	Naphthalene, 2-methyl-	4,5
20,18	4	Biphenyl	3,33
21,93	5	Acenaphthylene	3,07
25,14	6	9H-Fluorene	4,41
29,48	7	Phenanthrene	21,27
29,68	8	Anthracene	5,1
33,15	9	n-Hexadecanoic acid	4,61
34,98	10	Fluoranthene	5,25
48,06	11	Nonacosane	7,28

500 °C’lik sıcaklık ve 450 °C/dk’lık ısıtma hızlarında, öncelikle 1 barda gerçekleştirilen deneyden elde edilen bio-oilin içerdiği bileşikler, literatürdeki biyokütlenin basınçsız pirolizinden elde edilen sıvı üründe yaygın olarak rastlanılan fenol, alkil fenol, metoksi fenol, keton, asitler ve asit esterleri ve furanlar gibi bileşiklerdir. Basıncın, pirolizden elde edilen bio-oilin içeriğine önemli bir etkisi olduğu, Çizelge 9.9’da görülmektedir. 21 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün, “Naphthalene ve türevleri

(iki halkalı) ile Phenanthrene, Fluorene ve Anthracene (üç halkalı)” gibi polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) türevleri içermektedir. Çizelge 9.10’a bakıldığında ise, biyokütlenin 41 barlık basınçtaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içeriği, 21 barda elde edilene çok yakın saptanmıştır. Ayrıca, 41 barda gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün asit içermediği de gözlenmiştir. Sonuç olarak, pirolizin gerçekleştirildiği basınç arttıkça, bio-oilde polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) ve türevlerinin de arttığı saptanmıştır.

21 bar basınç ve 450 °C/dk’lık ısıtma hızlarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün içerdiği bileşikler değerlendirilirken, deneylerin yine 21 barlık bir basınçta gerçekleştirildiği gerçeği de göz önünde bulundurulmuştur. 400 °C’de gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen bio-oilin içerdiği bileşikler için Çizelge 9.11’e bakıldığında, özellikle deneylerde uygulanan 21 bar basıncın etkisiyle oluşan polisiklik aromatik hidrokarbonlar ile fenol ve alkil fenollerin de sıcaklığın 400 °C gibi düşük bir değerde olması nedeniyle örnek içerisinde oldukları tespit edilmiştir. Burada bio-oilin içerdiği bileşikler arasında, “Naphthalene ve Phenanthrene” gibi polisiklik aromatik hidrokarbonların, yüksek sıcaklıklara nispeten, daha az miktarda oldukları da görülebilmektedir. Biyokütlenin 500 °C’lik pirolizinden elde edilen sıvı ürünün içerdiği bileşiklerin verildiği Çizelge 9.9’dan da görülebildiği gibi, bu bileşikler arasında fenol ve türevleri bulunmamakta ve ağırlıklı olarak polisiklik aromatik hidrokarbon türevlerini içermektedir. 600 °C’deki piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün içerdiği bileşikler ise Çizelge 9.12’den görülebilmektedir. Fakat bu kez, 600 °C gibi daha yüksek bir sıcaklık uygulandığından bio-oilin, 500 °C’lik pirolizden elde edilen bio-oilin içerdiği polisiklik aromatik hidrokarbonlara nispeten daha da arttığı görülmektedir. Sonuç olarak artan sıcaklıkla birlikte, basıncın da etkisi ile, o sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin, daha çok miktarda polisiklik aromatik hidrokarbon türevi içermekte olduğu görülmüştür.

Artan sıcaklıkla birlikte fenol ve türevlerinin azalması, birincil bio-oilin ikincil bio-oile geçişi ve bu durumun fenollerin miktarının azalmasına yol açması ile açıklanabilir. Benzer şekilde, piroliz sıcaklığı arttırıldığında polisiklik aromatik

hidrokarbonlar gözlenmektedir. Bunun nedeni ise, ikincil ve özellikle de üçüncül bio-oil oluşumunun yükselen sıcaklıklarda artan basınçla gerçekleşmesidir. Üçüncül bio-oiller, aynı zamanda yüksek sıcaklık bio-oili olarak da bilinmektedir (Aigner ve ark., 2013). İkincil reaksiyonlar yalnızca ikincil bio-oilin değil, üçüncül bio-oilin oluşumuna da neden olmaktadır (Vreugdenhil ve Zwart, 2009).

Elde edilen sonuçlar, bio-oilin ikincil reaksiyonlarının polisiklik aromatik hidrokarbonların elde edilmesine neden olduğunun kanıtıdır. Yüksek basınç, reaksiyon bölgesindeki uçucuların alıkonma süresini arttırarak, ikincil reaksiyonların oluşumunu ve birincil bio-oilin parçalanmasını arttırır (Sadaka, 2013). Uzun alıkonma sürelerinde bio-oil daha çok miktarda üçüncül bio-oil (PAH türevleri) içermektedir (Vreugdenhil ve Zwart, 2009).

Son yıllarda, küresel ısınma ve atmosferik kirlilik gibi çevre problemlerinin gün geçtikçe kötü bir hal aldığı görülmektedir. Çevreyi kirleten maddelerden biri de dizel araçlardan, yanma fırınlarından ve diğer uygulamalardan çevreye yayılan kurum parçacıkları ve bu parçacıklarla yakından ilişkili polisiklik aromatik hidrokarbonlardır (Yamamoto ve Takemoto, 2013). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar, iki ya da daha çok aromatik halkanın birleşmesinden oluşan büyük organik bileşik gruplarıdır (Anonim, 2000). Bu maddeler, özellikle de yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşen piroliz ve yanma reaksiyonlarının yan ürünüdür. Ayrıca, otomobil ve fabrika baca gazlarında ve sigara dumanında bulunmaktadır (Sharma ve Hajaligol, 2003). Bu maddelerin özelliklerinin anlaşılabilmesi için günümüzde bir çok çalışma yürütülmektedir. Bunun yanında, polisiklik aromatik hidrokarbonların boya, ilaç ve güve uzaklaştırıcı tablet gibi endüstri alanlarında kullanımı mevcuttur.

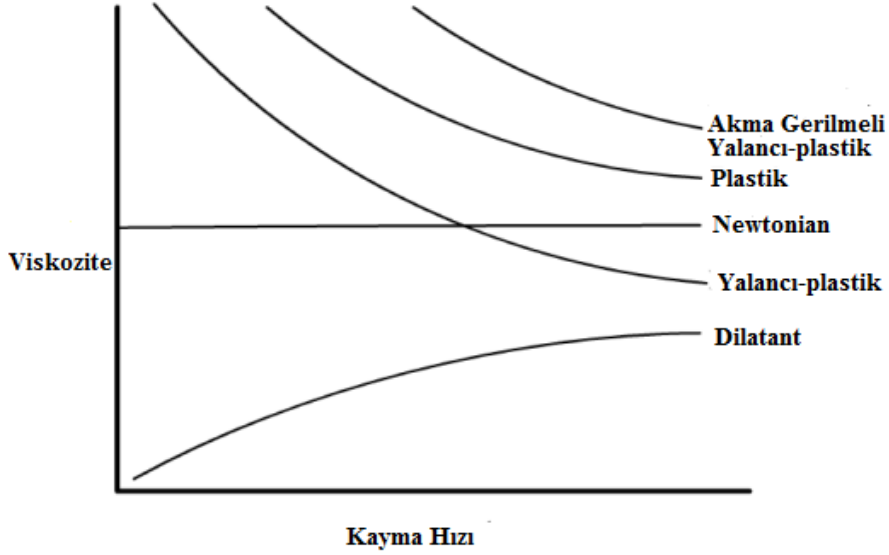
9.3.1.2 Piroliz sıvı ürünlerinin viskoziteleri

Akışkanlar kayma gerilimi ve hız gradienti arasındaki ilişki ile karakterize edilirler. Newtonian akışkanlarda bu ilişki lineerdir.

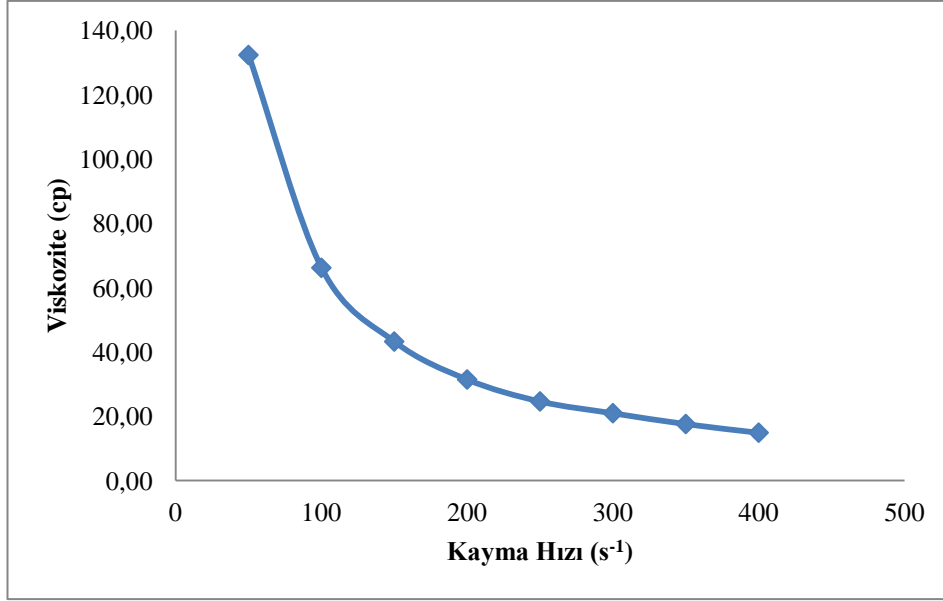
$$\tau_{yx} = \mu \cdot du/dy \quad (9.3)$$

Burada τ_{yx} hız yönünde uygulanan kayma gerilimi, y hıza dik olan uzaklık, μ dinamik viskozite ya da kısaca viskozite, du/dy ise hız gradientidir. Bir akışkanın viskozitesi o akışkanın ne kadar kolay bir şekilde aktığının göstergesidir (Dorf, 2000). Şekil 9.22’de farklı akış özelliklerine sahip maddelerin viskoziteleri ile kayma hızları arasındaki ilişki verilmiştir.

500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızında ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen bio-oilin 20 °C’de ölçülen, 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350 ve 400 s⁻¹ gibi farklı kayma hızlarındaki viskozite değerleri Şekil 9.23’de verilmiştir.



Şekil 9.22. Farklı akış özelliklerine sahip maddelerin viskoziteleri ile kayma hızları arasındaki ilişki (Weerachanchai, 2009)



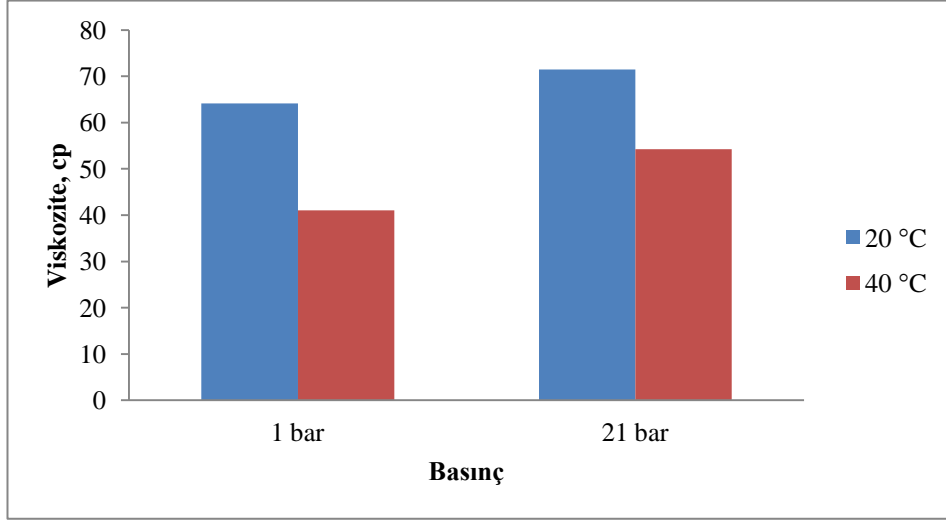
Şekil 9.23. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen bio-oilin, kayma hızlarına karşılık 20 °C'deki viskozite değerleri

Şekil 9.23'den kayma hızı arttıkça, bio-oilin viskozite değerlerinin azaldığı açıkça görülebilmektedir. Buradan, kayma hızlarına karşılık viskozite değerleri grafikleri, literatürdeki bilgilerle karşılaştırıldığında, 21 barda gerçekleştirilen pirolizden elde edilen sıvı ürünün, newtonian olmadığı ve yalancı-plastik bir akışkan olduğu görülmektedir. Yalancı-plastik akışkanlarda, kayma hızı-viskozite eğrisi konkav olarak en yukarıda başlar ve kayma hızı arttıkça viskozite düşer. Bu tür maddelerin, bir gerilim uygulandığında kırılabilen moleküller arası bir ağın özelliklerine sahip oldukları düşünülebilir (Weerachanchai, 2009).

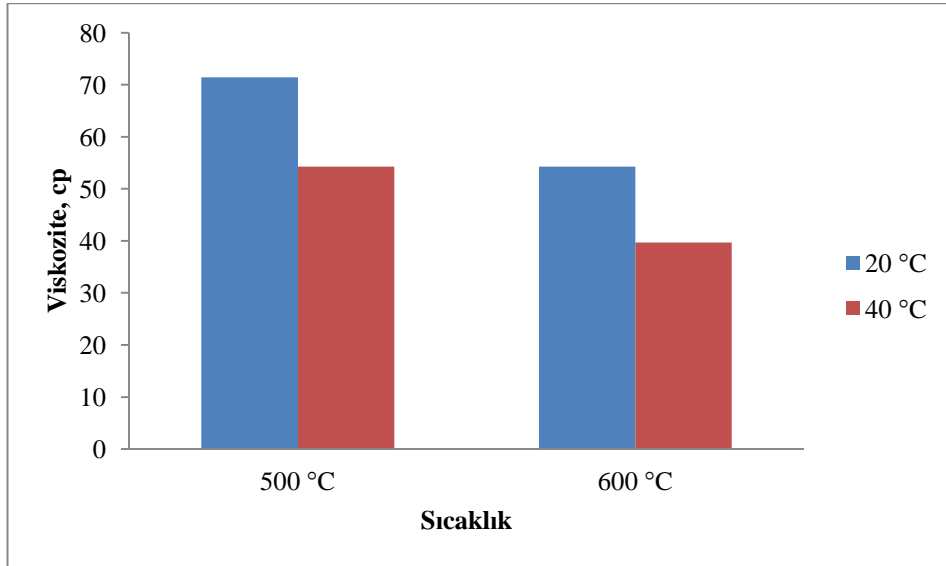
Ayrıca, çeşitli sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen bio-oil örneklerinin viskoziteleri, 50 rpm ve 100 s⁻¹'lik kayma hızlarında ölçülmüştür. Viskozite ölçümleri 20 °C ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle, 500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızında; 1 ve 21 barlık farklı basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin viskoziteleri, 20 °C ve 40 °C'de ölçülmüştür. Bu değerlerin grafiksel gösterimi, Şekil 9.24'de verilmiştir.

İkinci aşamada, 21 bar basınç ve 450 °C/dk ısıtma hızında; 500 ve 600 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin viskoziteleri, yine 20 °C ve 40 °C'de ölçülmüştür. Bu değerlerin grafiksel gösterimi, Şekil 9.25'de verilmiştir.



Şekil 9.24. 500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızında, 1 ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin, 20-40 °C'deki viskozite değerleri



Şekil 9.25. 21 bar basınç ve 450 °C/dk ısıtma hızında, 500 ve 600 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin, 20-40 °C'deki viskozite değerleri

Şekil 9.24'de artan piroliz basıncıyla birlikte sıvı ürünün viskozitesinin arttığı görülmektedir. Şekil 9.25'de ise, artan piroliz sıcaklığıyla sıvı ürünün viskozitesinin azaldığı görülebilmektedir.

Şekil 9.24 ve 9.25'den de görülebildiği gibi, sıvı ürünlerin viskoziteleri ölçülen sıcaklık arttıkça, belirgin bir şekilde azalmaktadır. Elde edilen bu bilgi, literatür bilgileriyle tutarlıdır. Sıvı içerisinde boşluklar bulunmaktadır ve sıvı molekülleri devamlı bu boşluklara doğru hareket eder. Fakat moleküller, bunun için bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyarlar. Yüksek sıcaklıklarda ise bu aktivasyon enerjisi daha kolay bir şekilde temin edilir ve bu nedenle sıvı moleküllerinin akışı kolaylaşır (Anonim, 2013).

Bio-oil kullanımında, viskozite önemli bir parametredir. Yüksek viskoziteli bio-oil, kullanım esnasında borularda büyük basınç düşüşlerine ve hatta borudan sızmalara neden olur ve daha yüksek bir maliyet gerektirir (Bridgwater, 1999). Bu nedenle, bio-oile su ve metanol gibi polar çözücüler eklenir, böylece bio-oilin viskozitesi düşürülerek bio-oil kullanımında iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilmiş olur.

9.3.2. Piroliz katı ürünlerinin karakterizasyonu

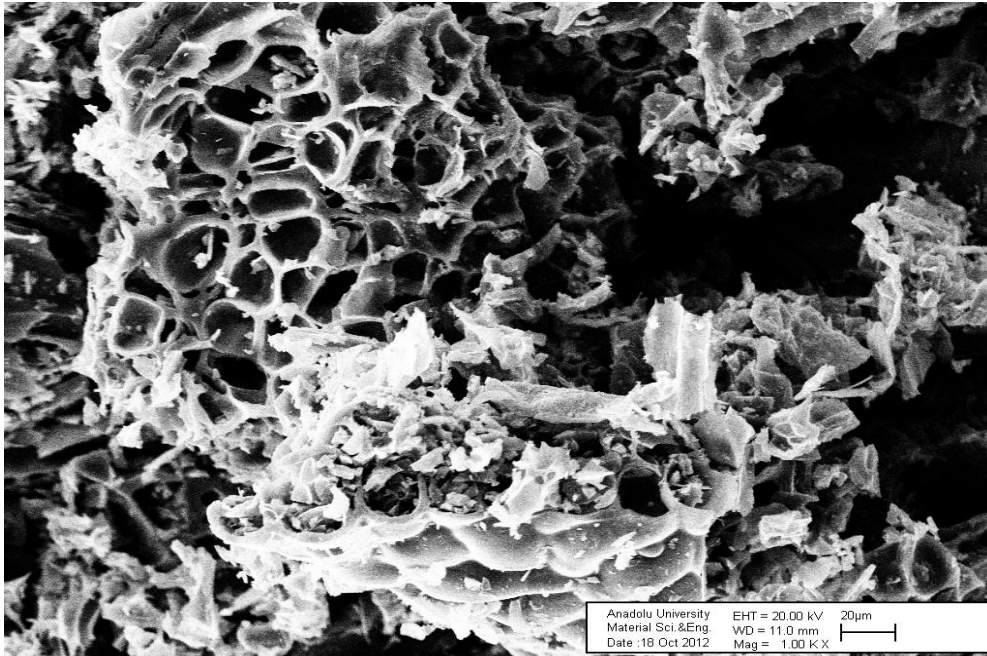
Biyokütlenin, farklı basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünlerin farklı analiz sonuçları verilmiştir.

9.3.2.1 Piroliz katı ürünlerinin SEM analizleri

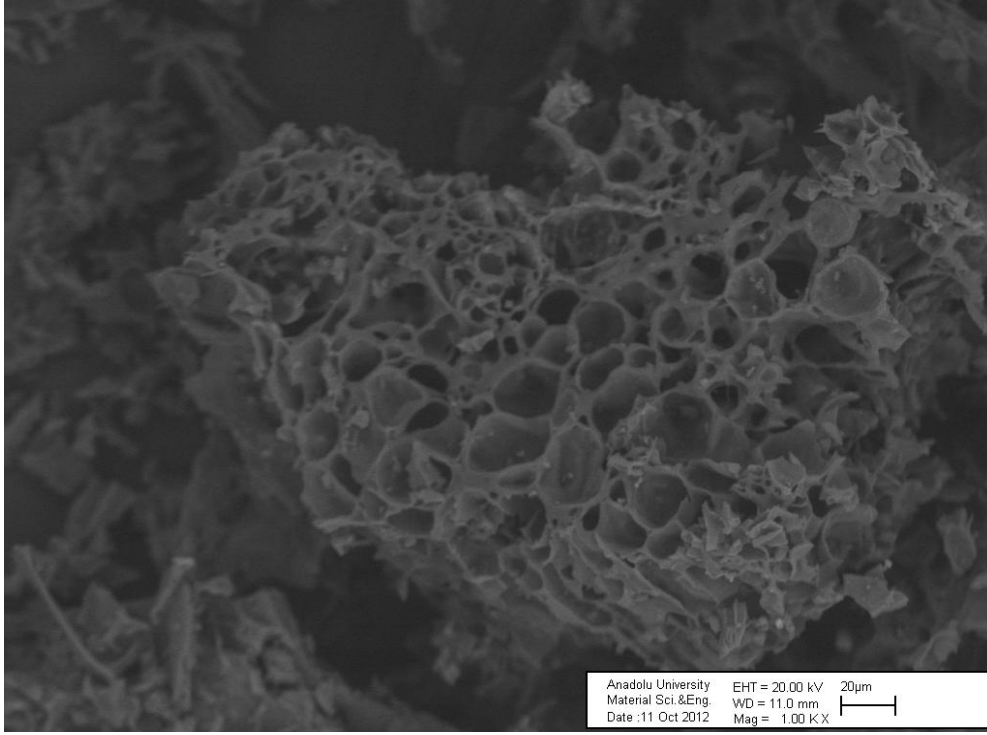
Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 barda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünlerin morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu görüntüler Şekil 9.26-28'de verilmiştir.



Şekil 9.26. Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen charın SEM görüntüsü



Şekil 9.27. Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen charın SEM görüntüsü



Şekil 9.28. Biyokütlenin 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen charın SEM görüntüsü

Pirolizde, artan basınçla birlikte char verimi de artmıştır. Bununla birlikte charın gözenek yapısında da Şekil 9.26-28’de de açıkça görülebildiği gibi piroliz basıncının büyük bir etkisi vardır. Pirolizin gerçekleştirildiği basınç arttıkça, charın gözenek büyüklüğünün arttığı ve hücre duvarı kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir.

Charıda oluşan boşlukların artan basınçla artmasının nedeni, numune akışkan haldeyken, gaz halindeki maddelerin numuneden uzaklaşması ile ilişkilendirilebilir (Jimenez ve ark., 2012). Bununla birlikte bazı daha küçük char parçacıkları da gözlenmektedir. Bu durum muhtemelen, yüksek basınçlar nedeniyle oluşan parçalanmadan kaynaklanmıştır. Ayrıca boşluklar arasındaki duvarların yüksek basınçlarda daha ince olduğu gözlemlenmiştir (Zeng, 2005).

9.3.2.2 Piroliz katı ürünlerinin elementel analizleri

Sarı kantaronun, 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızında ve 1, 21 ve 41 bar basınçta pirolizinden elde edilen katı ürünlerin, elementel analizleri

gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 9.13' de sunulmuştur. Ayrıca, Dulong formülü kullanılarak hesaplanan ısı değerleri ve çeşitli literatür değerleri Çizelge 9.14'de verilmiştir.

Çizelge 9.13'deki sonuçlara göre, uygulanan 21 bar basınçla birlikte katı ürünlerdeki C yüzdesi artmış, 41 bar basınçta da 21 bar basınçla yakın bir değer elde edilmiştir. C yüzdesinin artmış olması, yakıtın ısı değeri açısından olumlu bir sonuçtur. H yüzdesi basınç ile belirgin bir değişiklik göstermemekle birlikte, az miktarda azalmıştır. Bu da H/C oranının, uygulanan basınç ile azaldığını göstermektedir. Katı ürünlerdeki O yüzdesi uygulanan 21 barlık basınç ile belirgin bir azalma göstermiş, 41 bar basınçta da tıpkı ürünün C içeriği gibi yaklaşık olarak bu yüzdeyi korumuştur. Buradan, uygulanan basınç ile O/C oranının azaldığı görülmektedir. H/C ve O/C oranlarının düşük olması, ürünün enerji değerinin yüksek olduğunun göstergesi olduğu için, istenen bir özelliktir. Ürünün azot içeriğinin piroliz basıncıyla genel olarak bir bağlantısı olmadığı sonucuna ulaşılmış, çok düşük seviyedeki kükürt içeriği ise artan basınçla birlikte azalmıştır.

Elde edilen ürünlerin yakıt olarak kullanılabilmesi için, düşük seviyede oksijen içermeleri önemlidir. Oksijen yüzdelerinin az olması, ürünün ısı değerinin yüksek olması anlamına gelmektedir. Ürünlerin O yüzdelerinin gerçek anlamda az oldukları görülmüştür ve bu bağlamda olumlu bir sonuç elde edilmiştir.

Çizelge 9.14'e bakıldığında, daha önce H/C ve O/C oranları ile, ısı değerlerinin basınç ile birlikte arttığı düşüncesi kanıtlanmıştır. Sarı kantaronun 500 °C, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen katı ürünlerin, uygulanan basınç arttıkça ısı değerlerinin arttığı görülmüştür. Yine "*Mischantus x giganteus*"un, benzer basınçlarda gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen ürünlerin ısı değerlerinin, elde edilen sonuçlara paralel olarak, basınçla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca sarı kantaronun pirolizinden elde edilen char ısı değerlerinin, literatürdeki farklı charlar, linyit ve kokun ısı değerlerinden genel olarak daha yüksek oldukları gözlemlenmiştir. Bu durum, charın yakıt olarak kullanılabilmesi açısından oldukça olumlu bir özelliktir.

Çizelge 9.13. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri

500 °C	%C	%H	%N	%O	%S	H/C	O/C
1 bar	88,7	2,55	2,06	5,95	0,74	0,0287	0,0671
21 bar	92,2	2,36	2,02	2,73	0,69	0,0256	0,0296
41 bar	91,96	2,48	2,07	2,83	0,66	0,0260	0,0308

Çizelge 9.14. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda elde edilen katı ürünlerin ısı değerleri ile çeşitli literatür ısı değerleri

				HHV (Mj/kg)			
500 °C	Sarı Kantaron	Mischantus x Giganteus (Melligan ve ark., 2011)	Cassava Pulp Atığı (Weerach anchai, 2009)	Switchgrass (Imam ve Capareda, 2011)	Boş Meyve Demeti (Sukiran ve ark., 2011)	Linyit (Anonim, 1990)	Kok (Anonim, 1990)
1 Bar	32,712	28,9	28,6	29	22,94	26,7	28,4
21 Bar	34,199	30,8	-	-	-	-	-
41 Bar	34,27	-	-	-	-	-	-

9.3.2.3 Piroliz katı ürünlerinin BET yüzey alanı analizleri

Sarı kantaronun, 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızında ve 1, 21 ve 41 bar basınçta pirolizinden elde edilen katı ürünlerin, BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 9.15' de sunulmuştur.

Geniş yüzey alanı, charın reaktivitesini ve ayrıca adsorpsiyon kapasitesini artırır; böylece, charın aktif karbon eldesi ve toprak ıslahı alanında kullanımını sağlar.

Çizelge 9.15'e bakıldığında, atmosferik basınç pirolizinden elde edilen katı ürünün daha yüksek olan yüzey alanının, basınç artışıyla birlikte azaldığı ve böylece katı ürünün mikroporozitesinin azalırken, makroporozitesinin arttığı görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlar, yapılan SEM analizi ile tutarlılık göstermektedir.

Çizelge 9.15. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda elde edilen katı ürünlerin BET yüzey alanları

500 °C	Yüzey Alanı (m²/g)
1 Bar	16,2
21 Bar	10,2
41 Bar	8,4

10. SONUÇLAR

Artan nüfus ve daha iyi bir yaşam için gerekli olan enerji ihtiyacı ile birlikte, petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar gün geçtikçe tükenmekte, ayrıca hava kirliliği ve küresel ısınma da bu yakıtların tüketimiyle birlikte artmaktadır. Bu nedenle, daha az hava kirliliğine neden olan, sürekli olarak elde edilebilir olması nedeniyle insanların enerji ihtiyacını devamlı olarak karşılayabilecek bir enerji çeşidine ihtiyaç vardır. Bu enerji, rüzgar, güneş, jeotermal kaynaklar gibi doğal kaynaklardan elde edilebilen yenilenebilir enerjidir. Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde ise, biyokütlenin dünyanın her yerinde çok miktarda bulunması ve kolay kullanılabilir olması nedeniyle biyokütle enerjisi önemli bir konumdadır.

Biyokütle kaynaklarından daha verimli bir şekilde yararlanmak amacı ile, bazı dönüşüm süreçleri ile biyokütlenin düşük olan yoğunluğu artırılarak çeşitli yakıtlar elde edilmektedir. Bu dönüşüm süreçlerinden termal dönüşüm süreçleri, biyokütlenin ısı ile muamele edilerek kullanıma sunulmasıdır. Bu yöntemlerden piroliz yöntemi, günümüzde oldukça sık kullanılmaktadır ve biyokütlenin oksijensiz ortamda termal olarak bozundurulması anlamına gelmektedir. Piroliz sonucunda, bio-oil, char ve gaz ürün elde edilmektedir. Pirolizin uygulandığı sıcaklık, ısıtma hızı, basınç ve hammadde gibi parametreler, piroliz işleminde önemli rol oynar. Piroliz işleminin, yavaş piroliz, hızlı piroliz ve ani (flash) piroliz gibi çeşitleri bulunmakta ve piroliz çeşitleri arasındaki farklılık, özellikle uygulanan sıcaklık ve ısıtma hızı gibi parametrelerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Elde edilen ürünlerin verimi, piroliz türlerine göre farklılık göstermekte ve istenilen ürün çeşidine göre, piroliz koşulları uygulanmaktadır. Sıcaklık ve ısıtma hızlarının, yavaş pirolize göre daha yüksek olduğu hızlı pirolizde, maksimum sıvı ürün verimi elde edilebilir.

Piroliz sıvı ürünü olan bio-oil, yüksek oksijen içerikli organik bileşiklerin oluşturduğu asidik, yüksek yoğunluklu, kompleks bir maddedir. Yüksek oksijen içeriği nedeniyle, ısı değeri fosil yakıtlara göre daha düşüktür. Fakat, daha az miktarda ağır metal ve kükürt içerdiği için de çevre kirliliğini engelleme açısından önemli bir yakıttır.

Piroliz katı ürünü olan char ise, gözenekli, karbonca zengin bir maddedir. Kararlılığı yüksektir. Kükürt içeriği düşük olan char, SO_x azaltım teknolojileri gerektirmez ve enerji üretimi için yakılabilir katı olarak kullanılabilir. Ayrıca aktif karbon eldesi ve toprak ıslahı alanında da kullanılabilir.

Optimizasyon, söz konusu işlemin en verimli şekilde gerçekleştirilmesi ve istenilen özelliklere uygun ürünler elde edilebilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Cevap yüzey metodu ise, optimizasyon işleminin gerçekleştirilebildiği matematiksel ve istatistiksel teknikler toplamıdır. Cevap yüzey metodu ile deneylerin ya da problemlerin tasarlanması ve bunların optimizasyonu gerçekleştirilirken, bu işlemlerde ortaya çıkan hatalar ve maliyetin düşürülmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada biyokütle olarak sarı kantaron otu seçilmiştir. Sarı kantaronun hızlı piroliz deneyleri, farklı sıcaklık, basınç ve ısıtma hızlarında, sabit yatak reaktörde gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyin uygulanacağı parametre, cevap yüzey metodu sayesinde, sonuçların en iyi şekilde değerlendirilmesini sağlayacak en düşük deney sayısını oluşturacak şekilde tasarlanmıştır. Deneylerde uygulanan piroliz sıcaklıkları, 400; 450; 500; 550 ve 600 °C, ısıtma hızları 150; 300; 450; 600 ve 750 °C/dk ve basınç ise 1; 11; 21; 31 ve 41 bardır. Bu parametrelerin piroliz ürün verimlerine etkisi ve ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

Öncelikle, biyokütlenin kısa analizleri, daha sonra da termal özelliklerinin belirlenebilmesi amacı ile termogravimetrik ve diferansiyel termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal analizlerde, biyokütleden öncelikle suyun ve hafif uçucuların uzaklaştığı görülmüştür. Yaklaşık 200-400 °C aralığında içeriğindeki hemiselüloz ve selülozun bozunması ile maksimum kütle kaybı gerçekleşmiş, ligninin daha yüksek sıcaklıklarda bozunmasının da devam etmesiyle birlikte kütle kaybı toplamda %73'e ulaşmıştır.

Piroliz sıvı ve katı ürün verimleri, cevap yüzey metodu ile değerlendirilmiştir. Bu yöntem ile sıcaklık, ısıtma hızı ve basınç parametrelerinin ürün verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Anova tabloları oluşturulmuş ve sonuçlar %95 güven seviyesinde incelenmiştir. Sıvı ürün verimleri için, oluşturulan modelde değişkenliğin %61,98'i açıklanmıştır. Analiz sonucu

basıncın birinci dereceden, sıcaklık ve ısıtma hızının ise ikinci dereceden çıktı üzerine etkin olduğu tespit edilmiştir. Oluşturulan kareli model yardımıyla, sıvı ürün verimi ile bağımsız değişkenler ilişkilendirilebilecektir. Ayrıca, sonuçların optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve sıvı ürün için 513,13 °C sıcaklık, 1 bar basınç ve 489,40 °C/dk ısıtma hızında, bio-oil veriminin optimum değeri % 32,98 olarak bulunmuştur. Modelin uygunluğunu test edebilmek için hata varsayımları analiz edilmiş ve varsayımlarda herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Son olarak, bağımsız değişkenlerin ikili olarak cevap yüzey grafikleri çizilmiş ve aralarındaki ilişkiler incelenmiştir.

Katı ürün verimleri için ise, oluşturulan modelde değişkenliğin % 69,80'i açıklanmıştır. Analiz sonucu sıcaklık ve basıncın birinci dereceden, ısıtma hızının ise ikinci dereceden çıktı üzerine etkin olduğu bulunmuştur. Ayrıca sıcaklığın kareli ilişkisinin de çıktı üzerine etkin olduğu görülmüştür. Oluşturulan kareli model yardımıyla, katı ürün verimi ile bağımsız değişkenler ilişkilendirilebilecektir. Modelde, 400 °C sıcaklık, 41 bar basınç ve 150 °C/dk ısıtma hızında, char verimi için optimum nokta elde edilmiş ve bu değer % 41,23 olarak bulunmuştur. Katı ürün için yapılan hata analizlerinde de herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Son olarak, katı ürün için de bağımsız değişkenlerin cevap yüzey grafikleri incelenmiştir.

Elde edilen ürünlere çeşitli analizler uygulanmış, yapıları ayrıntılı bir şekilde aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bunun için öncelikle sıvı ürünlerin GC/MS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu sayede, sıvı ürün içeriğini oluşturan bileşikler belirlenebilmiştir.

Öncelikle, 450 °C/dk ısıtma hızı, 500 °C sıcaklık ve 1, 21 ve 41 bar basınçlarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri gerçekleştirilmiştir. 1 bardaki pirolizden elde edilen bio-oilin içeriğinde, literatürdeki basınçsız piroliz ürünleri ile de paralellik gösteren, fenol ve türevleri, ketonlar, asitler ve esterleri ile furanlar gibi bileşik grupları bulunmuştur. 21 bar piroliz ürününün içeriğine bakıldığında ise, basıncın ürünlerde yarattığı farklılık göze çarpmış ve “Naphthalene ve türevleri, Phenanthrene ve Fluoranthene” gibi polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve türevleri içermekte olduğu görülmüştür. 41 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz

sıvı ürününün GC/MS analizinde ise, yine biyokütlenin basınçlı pirolizi gerçekleştirildiği için polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve türevleri tespit edilmiş, daha yüksek bir basınç söz konusu olduğu için ise PAH ve türevlerinin yüzdeleri biraz artmıştır. Elde edilen sonuçlardan basınç artışı ile birlikte, bio-oilde polisiklik aromatik hidrokarbonların oluştuğu ve fenol ve türevleri gibi basınçsız piroliz bio-oilindeki bileşiklerin bulunmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, yüksek basıncın uçucuların alıkonma süresini arttırması ve birincil bio-oilin parçalanarak, polisiklik aromatik hidrokarbonların oluşumunu sağlamasıdır.

Akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsü olan viskozite, bio-oilin kullanım özellikleri konusunda iyi bir gösterge olduğu için, sıvı ürünün viskozite tayini önemlidir. 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 21 bar basınçta gerçekleştirilen piroliz sonucunda elde edilen bio-oilin 20 °C’de ölçülen, 50; 100; 150; 200; 250; 300; 350 ve 400 s⁻¹ gibi farklı kayma hızlarındaki viskozite değerleri ile çizilen grafik yardımıyla, elde edilen bio-oilin non-newtonian akış rejimine uygun olduğu ve yalancı-plastik madde olduğu görülmüştür. Bunun yanında, öncelikle 500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızında, 1 ve 21 barlık farklı basınçlar uygulanan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin viskoziteleri, 20 °C ve 40 °C’de ölçülmüştür. Artan basınçla birlikte bio-oil viskozitelerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca 20 °C’deki ürün viskozitelerinin, 40 °C’de ölçülen değerlerden daha yüksek oldukları görülmüştür. Daha sonra, 21 bar basınç ve 450 °C/dk ısıtma hızında; 500 ve 600 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin viskoziteleri, yine 20 °C ve 40 °C’de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçların grafiğe dökülmesi ile, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte ürün viskozitelerinin azaldığı gözlenmiştir.

Biyokütlenin 500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızında; 1 bar, 21 bar ve 41 bar basınçlarda gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen katı ürünlerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobundan elde edilen görüntülerden elde edilen sonuç, artan basınçla birlikte charın gözenek boyutunun artmış olduğudur.

Sarı kantaronun, 500 °C sıcaklık, 450 °C/dk ısıtma hızı ve 1, 21 ve 41 bar basınçta pirolizinden elde edilen katı ürünlerin elementel analizleri

gerçekleştirilmiş, bu analiz sonuçlarına göre özellikle 21 bar basıncın, katı ürünün C yüzdesini arttırdığı, H yüzdesini ise az miktarda da olsa düşürdüğü gözlenmiş, böylece H/C oranının uygulanan basınç ile azaldığı görülmüştür. Ürünün O içeriği, basınçla birlikte belirgin bir şekilde düşmüş, bu nedenle O/C oranının da azaldığı belirlenmiştir. 41 bar basınçta elde edilen değerlerin ise, 21 bar basınçtakilere yakın olduğu gözlenmiştir. Bu oranların düşük olması, ürünün enerji içeriğinin daha yüksek olduğunun bir göstergesidir, bu nedenle olumlu bir sonuç elde edilmiştir. N yüzdesi uygulanan basınçtan tam olarak etkilenmezken, çok düşük miktardaki S içeriği ise artan basınçla birlikte daha da azalmıştır. Düşük oksijen içeriği, yakıtlar için daha yüksek ısıl değer anlamına gelmektedir. Ürünlerin oksijen içeriklerinin düşük oldukları gözlenmiştir, bu da olumlu bir özelliktir. Dulong formülü ile hesaplanan ısıl değerler de, artan basınç ile piroliz katı ürününün ısıl değerinin arttığını göstermiş, ayrıca sarı kantaronun basınçlı pirolizinden elde edilen ısıl değerlerin, literatürdeki çeşitli biyokütlelerin pirolizinden elde edilen katı ürün ısıl değerlerinden daha yüksek oldukları görülmüştür.

Yine biyokütlenin, 500 °C sıcaklık ve 450 °C/dk ısıtma hızında; 1 bar, 21 bar ve 41 bar basınçlarda gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen katı ürünlerin BET yüzey alanları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, artan piroliz basıncı ile charın yüzey alanının küçüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, gerçekleştirilen SEM analizi sonuçları ile de tutarlılık göstermiştir.

Ülkemiz, bir tarım ülkesidir ve bu nedenle biyokütle enerjisinden yararlanmaya elverişli bir durum söz konusudur. Ayrıca devamlılığa sahip, temiz bir enerji olan biyokütle enerjisinden en verimli şekilde yararlanmak, özellikle de petrol ve doğalgaz rezervlerimizin sifıra yakın olması nedeniyle de ülkemiz için büyük bir gerekliliktir.

Yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, kullanılan biyokütle adayı sarı kantaronun basınçlı pirolizi ile elde edilen bio-oilde bulunan, polisiklik aromatik hidrokarbonlar nedeniyle, üretilen bio-oilin, kimyasal hammadde olarak kullanılabilmesi saptanmıştır. Bunun yanında, piroliz katı ürünlerinin, özellikle artan piroliz basıncı ile birlikte artan ısıl değerleri sayesinde, yakıt olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir; ayrıca sarı kantaron

pirolizinden elde edilen katı ürün ısıl değerlerinin, literatür ısıl değerlerinden çok daha yüksek oldukları gözlenmiştir. Son olarak, cevap yüzey metodunun daha az sayıda deney ile birçok piroliz parametresinin incelenmesine ve optimizasyonuna olanak sağladığı da görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Aigner, I., Wolfesberger, U. ve Hofbauer, H. (2013), “Tar content and composition in producer gas of fluidized bed gasification and low temperature pyrolysis of straw and wood- influence of temperature”, Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Vienna, Austria.
- Anonim (1990), *Energy conservation in the mechanical forest industries*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
<http://www.fao.org/docrep/t0269e/t0269e0c.htm>
- Anonim (2000), “Polycyclic aromatic hydrocarbons”, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.
- Anonim (2013), Bio-oil fast pyrolysis, Pyrolysis Process Development Unit.
http://www.cset.iastate.edu/files/2011/06/BioOil_20Pour_20in_20Beaker_20Edited.jpg
- Anonim (2013), Response surface methodology.
http://www.brad.ac.uk/staff/vtoropov/burgeon/thesis_luis/chapter3.pdf
- Anonim (2013), Sarı kantaron.
<http://www.bitkiselvital.com/product/sari-kantaron>
- Anonim (2013), Şifalı bitkiler ve bitkisel tedavi, sarı kantaronun faydaları.
<http://www.vizyon500k.com/vizyon500knin-icerisindeki-sari-kantaronun-faydalari.html>
- Anonim (2013), Viskozite.
<http://w3.balikesir.edu.tr/~sedacan/viskozite.html>
- Anonim (2013), Yenilenebilir enerji kaynakları.
http://www.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/9514e888b8f2aca_ek.pdf
- Banos, R., Manzano-Agugliaro, F., Montoya, F., G., Gil, C., Alcayde, A. ve Gomez, J. (2011), “Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1753-1766.
- Baumann ve ark. (2012), *Intermediate energy infobook*, National Energy Education Development Project.

- Bertero, M., de la Puente, G. ve Sedran, U. (2012), “Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning”, *Fuel*, **95**, 263-271.
- Bradley, N. (2007), *The response surface methodology*, Yüksek Lisans Tezi, Indiana University South Bend, Department of Mathematical Sciences, Applied Mathematics and Computer Science.
- Bridgwater, A., V., Meier, D. ve Radlein, D. (1999), “An overview of fast pyrolysis of biomass”, *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493.
- Brown, R., C. Ve Holmgren, J. (2013), Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. <http://www.ars.usda.gov/sp2UserFiles/Program/307/biomasstoDiesel/RobertBrown&JenniferHolmgrenpresentationslides.pdf>
- Brownsort, P., A. (2009), *Biomass pyrolysis processes: Performance parameters and their influence on biochar system benefits*, Yüksek Lisans Tezi, University of Edinburgh, 2009.
- Carley, K., M., Kamneva, N., Y. ve Reminga, J. (2004), *Response surface methodology*, CASOS Technical Report, Carnegie Mellon University, School of Computer Science, CMU-ISRI-04-136.
- Chen, T., Wu, C., Liu, R., Fei, W. ve Liu, S. (2011), “Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice-husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor”, *Bioresource Technology*, **102**, 6178-6185.
- Csurhes, S. ve Zhou, Y. (2008), *Pest plant risk assesment, St. John's Wort, Hypericum Perforatum*, The State of Quennsland, Department of Primary Industries and Fisheries.
- Çağlar, A. (2004), “Çay atığının katalitik pirolizi: Sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi”, *Kastamonu Eğitim Dergisi*, Cilt: **12**, No: **2**, 385-392.
- Çağlar, M. (2013), *Dünya ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları*, Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü http://www.dektmk.org.tr/pdf/enerji_kongresi_10/mehmetcaglar.pdf
- Çakmak, H., E. ve Bayram, E. (2003), “Muğla orijinli sarı kantaron (*Hypericum perforatum* L.) popülasyonlarının bazı agronomik ve kalite özelliklerinin belirlenmesi”, *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.*, **40(1)**, 57-64.
- Çam, T., S. (2007), Doğal antidepresan: Sarı kantaron.

<http://blog.milliyet.com.tr/dogal-antidepresan-sari-kantaron/Blog/?BlogNo=49333>

- Danje, S. (2011), *Fast pyrolysis of corn residues for energy production*, Yüksek Lisans Tezi, Stellenbosch University, Faculty of Engineering.
- De Wild, P., J., Reith, H., Heeres ve H.,J. (2011), “Biomass pyrolysis for chemicals”, *Biofuels*, **2(2)**, 185-208.
- Di Blasi, C. (2008), “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 47-90.
- Dorf, C., R. (2000), *The engineering handbook*, CRC Press LLC, Boca Raton.
- Ertaş, M. Ve Alma, M., H. (2010), “Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **88**, 22-29.
- Garcia Perez, M. (2008), “The formation of polyaromatic hydrocarbons and dioxins during pyrolysis: A review of the literature with descriptions of biomass composition, fast pyrolysis technologies and thermochemical reactions”, Washington State University.
- Gopakumar, S., T. (2012), *Bio-oil production through fast pyrolysis and upgrading to “green” transportation fuels*, Doktora Tezi, Auburn University, Auburn, Alabama.
- Granatstein, D., Kruger, C., Collins, H., Garcia Perez, M. ve Yoder, J. (2009), *Use of biochar from the pyrolysis of waste organic material as a soil amendment*, Final Project Report, Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Wenatchee, WA., 168 pp., Washington.
- Hassan, E., M., Yu, F., Ingram, L. ve Steele, P. (2009), The potential use of whole-tree biomass for bio-oil fuels, *Energy Sources, Part A*, **31**, 1829-1839.
- Hossain, A., K. ve Davies, P., A. (2013),” Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines- A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **21**, 165-189.

- Imam, T. ve Capareda, S. (2011), “Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-char from switchgrass pyrolysis at various temperatures”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, doi:10.1016/j.jaap.2011.11.010.
- Jimenez, F., Mondragon, F. ve Lopez, D. (2012), “Structural changes in coal chars after pressurized pyrolysis”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **95**, 164-170.
- Kaçar, O. ve Azkan, N. (2004), “Sarı kantaronda (*Hypericum perforatum* L.) hiperisin ve üst drog herba verimi ile bazı morfolojik ve agronomik özellikler arasındaki ilişkiler”, *Uludağ. Üniv. Zir. Fak. Derg.*, **18(2)**, 109-122.
- Kaştan Yücel, N. (2006), *Kantaron otundan (*Hypericum perforatum* L.) elde edilen hyperisin maddesinin insan lenfosit kültürlerinde kardeş kromatid değişimi (KKD) üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Katz, D. (2012), The truth about energy and energy management.
<http://info.firstcarbonsolutions.com/blog/bid/253003/The-Truth-about-Renewable-Energy-and-Energy-Management>
- Koç, B. ve Kaymak Ertekin, F. (2009), “Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları”, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova, İzmir.
- Kumar, G., Panda, A., K. ve Singh, R., K. (2010),” Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood”, *J Fuel Chem Technol*, **38(2)**, 162-167.
- Laird, D., A., Brown, R., C., Amonette, J., E. ve Lehmann, J. (2009), “Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar”, Wiley Interscience, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **3**, 547-562.
- Manya, J., J. (2012), “Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs, critical review”, *Environ. Sci, Technol.*, DOI: 10,121/es301029g.
- Maranki, A. ve Maranki, E. (2008), *Şifalı bitkiler*, Mozaik Yayınları, İstanbul.

- Melligan, F., Auccaise, R., Novotny, E., H., Leahy, J., J., Hayes, M., H., B. ve Kwapinski, W. (2011), “Pressurised pyrolysis of *Mischantus* using a fixed bed reactor”, *Bioresource Technology*, **102**, 3466-3470.
- Montgomery, D., C. (2009), *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, Inc., Asia.
- Oasmaa, A. ve Peacocke, C. (2010), *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids: A guide*, VTT Publications, 731.79 p. + app. 46 p., Finland.
- Olgun, A. (2005), *Bazı biyokütlelerin pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Overend, P., R. (2013), “Thermochemical conversion of biomass”, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.
<http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C08/E3-08-01-05.pdf>
- Ölçüm, T. (2006), *Biyodizel teknolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Pan, P., Hu, C., Yang, W., Li, Y., Dong, L., Zhu, L., Tong, D., Qing, R. ve Fan, Y., (2010), “The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils”, *Bioresource Technology*, **101**, 4593-4599.
- Patwardhan, P., R. (2010), *Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis*, Yüksek Lisans Tezi, Paper 11767, Iowa State University, Iowa.
- Prakash, N. ve Karunanithi, T. (2008), “Kinetic modeling in biomass pyrolysis- A review”, *Journal of Applied Sciences Research*, **4(12)**, 1627-1636.
- Sadaka, S. (2013), “Pyrolysis”, Associate Scientist, Center for Sustainable Environmental Technologies, Iowa State University, Nevada.
<http://bioweb.sungrant.org/NR/rdonlyres/57BCB4D0-1F59-4BC3-A4DD-4B72E9A3DA30/0/Pyrolysis.pdf>
- Sánchez, N., E., Callejas, A., Millera, A., Bilbao, R. ve Alzueta, M., U. (2013), “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) Adsorbed on Soot Formed in Pyrolysis of Acetylene at Different Temperatures”, Aragón Institute of Engineering Research, Zaragoza, Spain.

- Satman, A. (2007), *Türkiye’de enerji ve geleceği*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Shackley, S., Hammond, J., Gaunt, J. ve Ibarrola, R. (2011), “The feasibility and costs of biochar deployment in the UK”, *Carbon Management*, **2(3)**, 335-356.
- Sharma, R., K. ve Hajaligol, M., R. (2003), “Effects of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **66**, 123-144.
- Silva, B., A., Ferreres, F., Malva, J., O. Ve Dias, A., C., P. (2005), “Phytochemical and antioxidant characterization of *Hypericum perforatum* alcoholic extracts”, *Food Chemistry*, **90**, 157-167.
- Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M., R. ve Ray, A. (2013), “Modeling of pyrolysis in wood: A Review”, Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, New Delhi-110016, India.
- Sukiran, M., A., Kheang, L., S., Bakar, N., A. ve May, C., Y. (2011), “ Production and characterization of bio-char from the pyrolysis of empty fruit bunches”, *American Journal of Applied Sciences*, **8(10)**, 984-988.
- Temurçin, K. ve Aliağaoğlu, A. (2003), “Nükleer enerji ve tartışmalar ışığında Türkiye’de nükleer enerji gerçeği”, *Coğrafi Bilimler Dergisi*, **1(2)**, 25-39.
- Üçgül, İ. ve Akgül, G. (2010), “Biyokütle teknolojisi”, *Yekarum Dergi*, **1(1)**, 3-11.
- Vigouroux, R., Z. (2001), *Pyrolysis of biomass*, Tez, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Stockholm.
- Vreugdenhil, B., J. ve Zwart, R., W., R. (2009), *Tar formation in pyrolysis and gasification*, Energy Research Center of the Netherlands.
- Wampler, T., P. (2007), *Applied pyrolysis handbook*, CRC Press, Boca Raton.
- Weerachanchai, P. (2009), *Studies of biomass pyrolysis and gasification for fuel production*, Doktora Tezi, Suranaree University of Technology, Chemical Engineering.
- Xue, Q., Heindel, T., J. ve Fox, R., O. (2011), “A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors”, *Chemical Engineering Science*, **66**, 2440-2452.

- Yamamoto, K ve Takemoto, M. (2013), “Measurement of PAH and soot of diffusion flames in a triple port burner”, *Fuel Processing Technology*, **107**, 99–106.
- Yan, Q., Toghiani, H., Yu, F., Cai, Z. ve Zhang, J. (2011), “Effects of pyrolysis conditions on yield of bio-chars from Pine chips”, *Forest Prod. J.*, **61(5)**, 367-371.
- Yılmaz, Ö. ve Kösem, L. (2011), *Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli, kullanımı ve dışa bağımlılığı*, Ege Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, İktisat Bölümü, İzmir.
- Zeng, D. (2005), *Effects of pressure on coal pyrolysis at high heating rates and char combustion*, Doktora Tezi, Brigham Young University, Department of Chemical Engineering.
- Zhu, X. ve Lu, Q. (2010), “Production of chemicals from selective fast pyrolysis of biomass”, *Biomass* (Ed: Momba, M. Ve Bux, F.), pp.202, Croatia.